

**СУРЬМЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В БЕССУЛЬФИДНЫХ ЭНДОГЕННЫХ
Pb–Zn–Sb РУДАХ ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА,
РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ**

© 2025 г. Д. чл. В. Н. Ермолаева^{1,*}, д. чл. Н. В. Чуканов^{2,3}, д. чл. **Д. А. Варламов¹**, С. Янчев⁴

¹Институт экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, просп. академика Н. Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

⁴Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия,
ул. Ругера Босковица, 16, Скопье, 1000 Республика Северная Македония

*e-mail: cvera@mail.ru

Поступила в редакцию: 21.10.2024 г.

После доработки: 24.01.2025 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

Изучены минералогия и особенности поведения сурьмы в бессульфидных рудоносных метасоматитах Пелагонийского массива (так называемых рудах нежиловского типа). На основе данных о морфологических особенностях минералов руд (в первую очередь, Sb-содержащих) и зональности их индивидов, а также с использованием данных, полученных авторами ранее, в пределах метасоматического этапа формирования руд впервые выделены четыре стадии минералообразования, во время которых последовательно формируются минеральные ассоциации, содержащие кислородные соединения халькофильных элементов (Sb, As, Zn, Pb, Cu).

Ключевые слова: сурьма, изоморфизм, халькофильные элементы, метасоматиты, метаморфизм, Нежилово, Пелагонийский массив, Северная Македония

DOI: 10.31857/S0869605525010026, **EDN:** FSFOGO

ВВЕДЕНИЕ

Рудопроявления, обнажающиеся в окрестностях с. Нежилова (Пелагонийский массив, Республика Северная Македония) относятся к редкой формации бессульфидных

¹ 15 ноября 2024 г. ушел из жизни один из авторов этой статьи, член Московского отделения РМО, старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН Дмитрий Анатольевич Варламов. Он родился 6 февраля 1965 г. в Свердловске, а в 1987 г. окончил курс Геологического факультета Московского университета. Д. А. Варламов хорошо известен как исследователь широкого профиля: минералог, петролог, геолог, специалист в области электронно-зондового анализа, разработчик электронных баз данных минералогической направленности. Он являлся соавтором открытий 20 новых минералов. Д. А. Варламовым опубликовано более 110 научных статей, главным образом посвященных рудной геологии и минералогии, а также минералогии и петрологии алмазных месторождений. В его честь назван минерал дмитрийварламовит.

эндогенных руд халькофильных металлов. Проявления подобных руд известны также в регионе Бергслеген в Швеции, на месторождениях Франклин и Стерлинг Хилл в США и Комбат в Намибии. В рудах нежиловского типа халькофильные элементы (S, As, Sb, Zn, Pb, Cu) входят только в состав кислородсодержащих соединений — оксидов и оксисолей. Минералогия этой формации подробно изучена, в том числе на примере руд Нежилова (Bermanec et al., 1996, 2021, 2023; Armbruster et al., 1998; Jančev, 1997; Holtstam et al., 2001; Chukanov et al., 2012, 2015, 2016, 2018a, b, 2020a, b; Ермолаева и др., 2016, 2018a, б; Варламов и др., 2017, 2021; Чуканов и др., 2018, 2020). В частности, с использованием данных о пространственных взаимоотношениях, взаимных превращениях и зональности минералов, содержащих халькофильные элементы, было показано, что руды Нежилова частично образовались в результате преобразования первичных сульфидных руд вследствие воздействия обогащенных барием флюидов, в результате чего практически вся сера оказалась иммобилизована в составе барита — минерала, характеризующегося высокой стабильностью в слабо-кислотных и слабощелочных средах и весьма устойчивого к выветриванию (Johnson et al., 2017), в отличие от многих сульфидов и сульфосолей. Например, галенит нестабилен как в слабокислотных средах (Cama et al., 2004; Aydoğan et al., 2007; Chiriță, 2019), так и в слабощелочных (Wang et al., 2021). Кристаллизация барита происходила на всем протяжении формирования руд Нежилова. При этом избыточный по отношению к сере подвижный барий участвовал в формировании кимритовых сланцев (Чуканов и др., 2020). Дополнительным фактором, способствовавшим концентрации халькофильных элементов, была окислительная обстановка: в подавляющем числе минералов из рудопроявлений Нежилова элементы переменной валентности (Fe, Mn, Sb, As) находятся в наиболее высоковалентных состояниях.

В немногих сохранившихся участках с реликтовой сульфидной минерализацией хорошо проявлена начальная стадия процесса частичного замещения сульфидов кислородными соединениями (Bermanec et al., 2023). Наиболее подробную генетическую информацию можно извлечь из данных о химической зональности и морфологических особенностях так называемых «сквозных» минералов и групп минералов, кристаллизация которых происходила, вероятно, на протяжении значительных периодов. К таким «сквозным» минералам в рудах Нежилова относятся члены надгрупп пирохлора и хёбмомита, группы апатита, а также барит и доломит.

Рудопроявления Нежилова располагаются в пределах так называемой «смешанной серии» (Mixed Series) Пелагонийского массива, в основном сложенной альбитизированными гнейсами, доломитовыми мраморами, баритовыми и кимритовыми сланцами, вмещающими многочисленные тела метариолитов (Barić, Ivanov, 1960; Ivanov, Jancev, 1976; Arsovski, Dumurdzanov, 1984; Chukanov et al., 2015; Bermanec et al., 2023). Образование гнейсов, сланцев и мраморов «смешанной серии» связано с региональным метаморфизмом морских осадков докембрийского возраста. Возраст кислых интрузивов оценивается в 800—1000 миллионов лет (Arsovski, Dumurdzanov, 1984).

Бессульфидные метасоматиты Нежилова с высокими содержаниями халькофильных элементов слагают линзовидные тела протяженностью в несколько десятков метров и мощностью до 5 метров, располагающиеся вдоль контактов метариолитового тела раннепалеозойского возраста, имеющего размеры около $1.0 \times 0.8 \times 0.1$ км, с вмещающими доломитовыми мраморами. Эти тела частично обнажаются на склонах долины реки Бабуна и на холме Калугери. В окрестностях Нежилова известно семь таких рудопроявлений (Ivanov, Jancev, 1976). Все они близки по своим петрографическим, минералогическим и генетическим характеристикам. Их главные компоненты — Zn-содержащие силикаты [разнообразные по составу пироксены, амфиболы, слюды: (подробнее о них см.: Chukanov et al., 2015, 2020a), тальк], щелочные полевые шпаты,

цинковые шпинелиды (в основном франклинит и ганит), гематит, барит, тилазит, карбонаты (доломит и кальцит) и кварц, относительные содержания которых варьируют в широких пределах. Некоторые из этих минералов (барит, флогопит, шпинелиды, доломит) образуют две и более генерации.

Второстепенные и акцессорные минералы нежиловских руд весьма разнообразны. Они представлены членами надгрупп пирохлора (в том числе, Sb- и Pb-доминантными), хёгбомита (Zn-доминантными, в том числе с высокими содержаниями Sb), эпидота (в том числе Zn- и Cu-содержащими, REE- и Pb-доминантными), Pb- и As-содержащими минералами надгруппы апатита, членами группы коронадита, Sb-доминантными минералами группы ноланита, Sb- и Cu-содержащими минералами группы кричтонита и магнетоплюмбита, цинкоринманитом-(Zn), Cu-содержащим браунитом, промежуточными членами твердого раствора рутил–трипугиит и рядом других минералов, среди которых выявлено несколько десятков потенциально новых минеральных видов, описанных в упомянутых работах. В этих минералах сосредоточена большая часть As, Pb и Sb, тогда как Zn и Cu в основном входят в состав главных породообразующих минералов.

Важно отметить, что суммарное количество акцессорных и второстепенных минералов в руде иногда достигает 40 об.%. Такая необычная особенность связана с полиминеральным составом пород: содержание каждого из этих малых компонентов по отдельности небольшое, до первых процентов, а вместе их получается много. В одном образце может присутствовать до нескольких десятков таких минералов, главным образом оксидов, большая часть которых содержит существенные количества халькофильных элементов. В этих рудопроявлениях открыты шесть новых минеральных видов и описаны несколько десятков потенциально новых минералов, которые были изучены лишь частично из-за малых размеров их выделений.

На основании данных о химической зональности индивидов минералов, содержащих халькофильные элементы, и их соотношениях с ассоциирующими минералами (т. е. в первую очередь данных о том, по отношению к каким ассоциирующим минералам эти индивиды идиоморфны или ксеноморфны, а с какими образуют поверхности совместного роста), предполагалось, что в процессе минерало- и рудообразования имели место по меньшей мере две «волны» привноса халькофильных элементов, в ходе каждой из которых активность цинка постепенно спадала, активность мышьяка возрастала, а активность свинца проходила через максимум (Варламов и др., 2017). Для многих минералов в рудах Нежилова выявлено несколько (от двух до четырех) генераций.

Главными концентраторами **свинца** здесь выступают минералы надгрупп пирохлора, эпидота и апатита, которые являются «сквозными» компонентами руд, кристаллизовавшимися на протяжении всего процесса минерало- и рудообразования, и их индивиды характеризуются сложной химической зональностью.

Цинк в изученных метасоматитах частично рассеян в породообразующих силикатах (пироксенах, амфиболах, слюдах), где находится в количестве порядка нескольких процентов (до 23 мас.% ZnO в амфиболах: Chukanov et al., 2020a), а частично входит в состав шпинелидов (в основном ганита и франклинита, а также гетеролита и цинкохромита), в которых является единственным двухвалентным элементом, и разнообразных акцессорных минералов, главным образом, оксидов.

Интересно, что собственные минералы **меди** в бессульфидных рудах Нежилова не обнаружены, а главными концентраторами этого элемента являются некоторые силикаты (в первую очередь, минералы надгруппы эпидота) и акцессорный браунит.

Мышьяк в рудах Нежилова находится в основном в составе породообразующего тилазита, а также входит в состав акцессорных минералов группы апатита

(As- и Pb-содержащего фторапатита, миметизита и гедифана), арденнита-(As), а также арсенатов и As-содержащих ванадатов группы аделита-деклуазита с общей формулой (Ca, Pb)(Mg, Zn, Cu)(AsO₄, VO₄)(OH, F) (аделита, аустинита, конихальцита и мот-трамита). Интересно подчеркнуть, что эти типичные для зоны окисления халькогенидных руд арсенаты здесь имеют гипогенное происхождение.

Настоящая же статья посвящена, в первую очередь, минералогии **сурьмы** в рудоносных метасоматитах Нежилова, чему в предшествующих работах было уделено недостаточно внимания. Объектами исследования были все минералы, содержащие сурьму в количествах, определяемых электронно-зондовым методом (табл. 1), а также минералы, находящиеся с ними в тесных ассоциациях. Главными концентраторами этого элемента здесь являются оксиды и гидроксиды — минералы надгрупп пирохлора и хёгбомита, групп ноланита, магнетоплюмбита, коронадита и кричтонита, а также минералы, относящиеся к твердому раствору рутил—трипугит. Полученные данные о сурьмяной минерализации помогли существенно развить и уточнить представления об эволюции минералообразования в рудах Нежилова. Этому вопросу посвящена вторая часть настоящей статьи.

Таблица 1. Sb-содержащие минералы из метасоматитов Нежилова

Table 1. Sb-bearing minerals from metasomatic rocks of Nežilovo

Минерал	Формула
Собственные минералы сурьмы (формулы конечных членов)	
Гидроксиплюмборомеит	Pb _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)
Гидроксикальциоромеит	Ca _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)
Фторкальциоромеит	Ca _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ F
Трипугит	Fe ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄
Цинкоринманит-(Zn)	Zn ₂ Sb ₂ (Fe ³⁺ ₄ Zn ₂) O ₁₄ (OH) ₂
Fe, Mn, Sb-аналог цинкохёгбомита-2N3S	Zn ₈ Mn ₂ Mg ₂ Al ₃ Fe ³⁺ ₁₀ Sb ₃ O ₃₈ (OH) ₂ *
Sb-аналог цинкохёгбомита-2N6S	Zn ₇ Al ₁₅ Sb ⁵⁺ O ₃₁ (OH)
Sb-содержащие разновидности прочих минералов	
Гидроплюмбобетафит	Pb ₂ (Ti, Sb ⁵⁺) ₂ O ₆ (H ₂ O, OH)
Рутил	(Ti, Fe ³⁺ , Sb ⁵⁺)O ₂
Альмейдаит	Pb(Mn, Y)Zn ₂ (Ti, Fe ³⁺ , Sb ⁵⁺) ₁₈ O ₃₆ (O, OH) ₂
Коронадит	Pb(Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Zn) ₈ O ₁₆
Нежиловит	Pb(Mn ⁴⁺ , Ti, Sb ⁵⁺) ₂ (Fe ³⁺ , Zn) ₇ AlZn ₂ O ₁₉ **
Цинковелесит-6N6S	Zn ₃ (Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Al, Ti, Sb ⁵⁺) ₈ O ₁₅ (OH)
Цинкохёгбомит-2N6S	Zn ₇ (Al, Fe ³⁺ , Ti, Sb ⁵⁺) ₁₆ O ₃₁ (OH)

Примечание. * Кристаллическая структура изучена в работе (Rastsvetaeva et al., 2023b). ** Кристаллическая структура изучена в работе (Расцветаетаева и др., 2023).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения — не более 5 мкм. Диаметр электронного пучка 157—180 нм.

Изображения получены с увеличением от 124[×] до 350[×] в сканирующем режиме, при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробно методы исследования описаны в статье (Варламов и др., 2017).

Отметим, что на протяжении последних 17 лет были получены более 8000 локальных анализов минералов из метасоматитов Нежилова, в том числе более 2000 анализов Sb-содержащих минералов. Во всей полноте эти данные не могут быть представлены в рамках одной статьи. В настоящей работе приведены типичные химические анализы минералов и полученные с помощью РЭМ изображения, демонстрирующие зональность индивидов и взаимоотношения минералов. Часть данных о минералогии этих пород опубликована в наших предшествующих работах (Chukanov et al., 2012, 2015, 2016, 2018a, b, 2020a, b; Ермолаева и др., 2016, 2018a, б; Варламов и др., 2017, 2021; Чуканов и др., 2018, 2020).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Типичные химические составы Sb-содержащих минералов из руд Нежилова приведены в табл. 2—5, а наиболее значимые корреляции между формульными коэффициентами различных элементов в этих минералах — на рис. 1—5.

Таблица 2. Химический состав минералов надгруппы пироклора и ряда рутил—трипугиит (мас.%)

Table 2. Chemical composition of pyrochlore-supergroup minerals and members of the rutile—tripuhyite series (wt %)

Минералы надгруппы пироклора							Минералы ряда рутил—трипугиит		
Компонент	1*	2**	3***	4****	5*****	6*****	7	8	9
Na ₂ O	0.66	0.14	5.35	н. п. о.	н. п. о.	0.63	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CaO	17.94	5.29	15.52	5.72	4.64	4.44	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
PbO	1.52	40.67	н. п. о.	48.87	36.32	50.88	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
ZnO	1.99	0.43	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
MnO	0.70	0.72	н. п. о.	0.29	1.77	н. п. о.	—	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	1.49	1.22	н. п. о.
Fe ₂ O ₃	0.36	0.93	0.56	0.34	н. п. о.	0.30	22.17	11.69	3.63
SiO ₂	0.29	0.95	н. п. о.	0.41	н. п. о.	0.61	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
TiO ₂	16.46	14.44	н. п. о.	12.78	16.59	12.77	29.09	59.86	91.10
As ₂ O ₃	0.22	1.47	0.24	0.09	н. п. о.	н. п. о.	0.30	н. п. о.	н. п. о.
Sb ₂ O ₅	37.75	27.11	74.66	29.18	26.74	26.25	47.87	27.21	5.57
WO ₃	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	11.93	2.61	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
Сумма	98.24	98.56	98.94	98.46	100.34	100.80	100.88	99.98	100.30
Коэффициенты в формулах									
Na	0.09	0.02	0.73	0	0	0.12	0	0	0
Ca	1.41	0.51	1.18	0.58	0.39	0.46	0	0	0
Pb	0.03	0.93	0	1.24	0.77	1.31	0	0	0
Zn	0.11	0.03	0	0	0	0	0	0	0
Mn ²⁺	0.04	0.05	0	0.02	0.12	0	0	0	0
Mn ³⁺	0	0	0	0	0	0	0.04	0.03	0
Fe	0.02	0.06	0.03	0.02	0	0.02	0.58	0.27	0.07
Si	0.02	0.08	0	0.04	0	0.06	0	0	0

Таблица 2. Окончание

Минералы надгруппы пирохлора							Минералы ряда рутил–трипугит		
Компонент	1*	2**	3***	4****	5*****	6*****	7	8	9
Ti	0.91	0.92	0	0.91	0.98	0.92	0.76	1.39	1.87
As	0.01	0.08	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0
Sb	1.02	0.86	1.96	1.02	0.78	0.93	0.62	0.31	0.06
W	0	0	0	0	0.24	0.06	0	0	0
Базис расчета	Fe + Ti + Al + Si + Sb + As + W = 2						Mn + Fe + Ti + Sb + As = 2		

Примечание. * В сумму входят: K₂O 0.13 мас.% (K 0.01 атомов на формулу, а. ф.), SrO 0.77 мас.% (Sr 0.03 а. ф.), BaO 0.38 мас.% (Ba 0.03 а. ф.), Ce₂O₃ 18.08 мас.% (Ce 0.49 а. ф.) и UO₂ 1.02 мас.% (U 0.02 а. ф.). ** В сумму входят: SrO 0.47 мас.% (Sr 0.02 а. ф.), Ce₂O₃ 3.28 мас.% (Ce 0.10 а. ф.), Pr₂O₃ 0.42 мас.% (Pr 0.01 а. ф.), Nd₂O₃ 0.76 мас.% (Nd 0.02 а. ф.), Y₂O₃ 0.49 мас.% (Y 0.02 а. ф.), ThO₂ 0.26 мас.% (Th 0.01 а. ф.), UO₂ 0.38 мас.% (U 0.01 а. ф.) и F 0.12 мас.% (F 0.03 а. ф.). *** В сумму входит: F 4.12 мас.% (F 0.92 а. ф.). **** В сумму входят: ThO₂ 0.31 мас.% (Th 0.01 а. ф.) и UO₂ 0.49 мас.% (U 0.01 а. ф.). ***** В сумму входит: Ce₂O₃ 2.35 мас.% (Ce 0.07 а. ф.). В сумму входят: SrO 0.58 мас.% (Sr 0.03 а. ф.), La₂O₃ 0.52 мас.% (La 0.02 а. ф.) и Ce₂O₃ 1.21 мас.% (Ce 0.04 а. ф.).

Таблица 3. Химический состав альмейдаита, коронадита и феррикоронадита (мас.%)

Table 3. Chemical composition of almeidaite, coronadite and ferricoronadite (wt %)

Минерал	Альмейдаит					Коронадит	Феррикоронадит
Компонент	1*	2	3**	4	5***	6****	7*****
Na ₂ O	1.24	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CaO	0.30	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.04	н. п. о.	н. п. о.
BaO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	5.16
PbO	11.91	11.59	11.29	10.91	10.84	23.89	24.50
MgO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.52	н. п. о.
MnO	5.90	5.28	5.28	8.22	1.64	н. п. о.	н. п. о.
ZnO	9.24	7.33	9.84	7.52	7.72	4.97	0.33
Fe ₂ O ₃	16.76	20.9	20.73	18.77	22.65	2.20	11.45
Mn ₂ O ₃	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	—	9.90
Al ₂ O ₃	0.44	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.77	2.74	0.50
MnO ₂	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	56.21	44.81
TiO ₂	52.29	50.51	49.17	50.03	48.59	0.12	4.19
ZrO ₂	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	2.06	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
Sb ₂ O ₅	1.48	4.31	1.49	1.63	2.34	5.15	н. п. о.
Сумма	101.44	99.92	99.89	99.14	99.34	97.78	100.84

Коэффициенты в формулах

Na	0.78	0	0	0	0	0	0
Ca	0.10	0	0	0	0.01	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0.32
Pb	1.04	1.01	0.98	0.94	0.98	1.00	1.03
Mg	0	0	0	0	0	0.12	0
Mn ²⁺	1.62	1.44	1.45	2.22	0.47	0	0
Zn	2.21	1.74	2.35	1.77	1.92	0.57	0.04
Fe	4.08	5.06	5.05	4.51	5.73	0.26	1.35

Таблица 3. Окончание

Минерал	Альмейдаит					Коронадит	Феррикоронадит
Компонент	1*	2	3**	4	5***	6****	7*****
Mn ³⁺	0	0	0	0	0	0	1.18
Al	0.17	0	0	0	0.30	0.50	0.09
Mn ⁴⁺	0	0	0	0	0	6.07	4.85
Ti	12.71	12.23	11.97	12.00	12.29	0.01	0.49
Zr	0	0	0	0.32	0	0	0
Sb	0.18	0.52	0.18	0.19	0.29	0.30	0
Базис расчета	Mn + Fe + Zn + Al + Ti + Zr + Sb + + As = 21					Mg + Mn + Fe + Zn + Ti + Al + As + + Sb = 8	

Примечание. * В сумму входят: Y₂O₃ 0.13 мас.% (Y0.02 а. ф.), As₂O₃ 0.23 мас.% (As 0.04 а. ф.), La₂O₃ 0.42 мас.% (La 0.05 а. ф.), Ce₂O₃ 0.32 мас.% (Ce 0.04 а. ф.), ThO₂ 0.41 мас.% (Th 0.03 а. ф.) и UO₂ 0.13 мас.% (U0.01 а. ф.). ** В сумму входит: UO₂ 2.09 мас.% (U0.15 а. ф.). *** В сумму входит: UO₂ 4.75 мас.% (U0.36 а. ф.). **** В сумму входит: As₂O₃ 1.98 мас.% (возможно, примесь арсената). ***** Голотип (Chukanov et al., 2016).

Таблица 4. Химический состав нежиловита и цинкоринманита-(Zn) (мас.%)

Table 4. Chemical composition of nežilovite and zincorinmanite-(Zn) (wt %)

Минерал	Нежиловит					Цинкоринманит-(Zn)	
Компонент	1	2	3	4	5	6	7***
MgO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	1.49	1.42
ZnO	14.36	15.48	21.01	15.67	14.85	26.07	22.55
PbO	17.26	18.49	11.80	18.77	18.68	н. п. о.	н. п. о.
Fe ₂ O ₃	39.44	32.78	37.05	36.35	35.42	35.71	37.86
Al ₂ O ₃	4.95	5.75	10.78	6.10	6.63	1.76	1.95
Ce ₂ O ₃	н. п. о.	1.25	0.43	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
MnO ₂	15.54	17.30	10.06	16.67	19.54	0.80	0.54
TiO ₂	4.10	5.57	5.39	5.89	2.14	1.88	1.51
Sb ₂ O ₅	2.21	1.72	3.37	1.60	2.15	30.64	33.05
Сумма	98.20	100.67	99.89	101.05	99.41	98.35	98.88
Коэффициенты в формулах							
Mg	0	0	0	0	0	0.35	0.33
Zn	2.09	2.30	2.72	2.21	2.14	3.02	2.63
Pb	0.91	1.00	0.56	0.97	0.98	0	0
Fe	5.84	4.96	4.90	5.24	5.21	4.22	4.50
Al	1.15	1.37	2.23	1.38	1.53	0.33	0.36
Ce	0	0.09	0.03	0	0	0	0
Mn	2.12	2.40	1.22	2.21	2.64	0.09	0.06
Ti	0.60	0.84	0.71	0.85	0.32	0.22	0.18
Sb	0.16	0.13	0.22	0.11	0.16	1.79	1.94
Базис расчета	Cu + Mg + Zn + Fe + Mn + Al + Ti + Sb = 12					Mg + Zn + Fe + Mn + + Al + Ti + Sb = 10	

Примечание. * В сумму также входит: CuO 0.34 мас.% (Cu 0.05 а. ф.). ** В сумму также входят: La₂O₃ 1.03 мас.% (La 0.08 а. ф.) и Nd₂O₃ 1.30 мас.% (Nd 0.09 а. ф.). *** Голотип (Chukanov et al., в печати). В сумму также входит 2.04 мас.% FeO (Fe²⁺ 0.27 а. ф.).

Таблица 5. Химический состав минералов надгруппы хёбomite (мас.%)
Table 5. Chemical composition of h  bomite-supergroup minerals (wt %)

Минерал	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Цинковелесит-6N6S	Fe, Mn, Sb-аналог цинкох��бomite-2N3S	Цинкох��бomite-2N6S	Sb-аналог цинкох��бomite-2N6S		Полисомы неизвестны			
MgO	0.97	3.37	0.50	н. п. о.	0.78	0.27	0.46	0.73	0.31
MnO	—	6.92**	0.31	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CuO	0.50	0.98	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	1.05	н. п. о.
ZnO	30.80	26.96	40.07	40.45	35.31	40.26	36.85	33.91	31.64
Al ₂ O ₃	8.17	4.37	44.46	43.38	43.56	45.23	37.30	2.94	4.14
Mn ₂ O ₃	21.31*	—	—	н. п. о.	н. п. о.	1.69	0.33	12.35	0.93
Fe ₂ O ₃	29.44	34.35	10.16	10.59	10.88	9.64	16.11	46.68	57.14
TiO ₂	5.28	0.68	2.39	1.30	1.05	0.97	1.53	0.55	2.37
Sb ₂ O ₅	3.74	21.58	2.65	4.37	7.32	1.61	8.46	2.63	3.65
H ₂ O	1.1±0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	101.31	99.21	100.54	100.09	98.90	99.67	101.04	100.84	100.17
Коэффициенты в формулах									
Mg	0.21	1.98	0.18	—	0.30	0.10	0.18	0.16	0.07
Mn ²⁺	—	2.31	0.06	—	—	—	—	—	—
Cu	0.05	0.29	—	—	—	—	—	0.12	—
Zn	3.21	7.84	7.28	7.30	6.64	7.33	7.07	3.60	3.40
Al	1.36	2.03	12.91	12.80	13.01	13.14	11.42	0.50	0.71
Mn ³⁺	2.28	—	—	—	—	0.32	0.07	1.35	0.10
Fe ³⁺	3.13	10.19	1.88	2.00	2.08	1.79	3.15	5.06	6.26
Ti	0.56	0.20	0.45	0.25	0.21	0.18	0.30	0.06	0.26
Sb	0.20	3.16	0.24	0.45	0.70	0.15	0.82	0.14	0.20
Базис расчета	II катионов (Z = 6)	28 катионов (Z = 1)	23 катиона (Z = 1)						
Ссылки	Chukanov et al., 2018	Rastsvetaeva et al., 2023	Chukanov et al., 2015		Настоящая работа				

Примечание. * Согласно данным XANES-спектроскопии. Mn преимущественно трехвалентный. ** Согласно данным рентгеноструктурного анализа, Mn преимущественно двухвалентный.

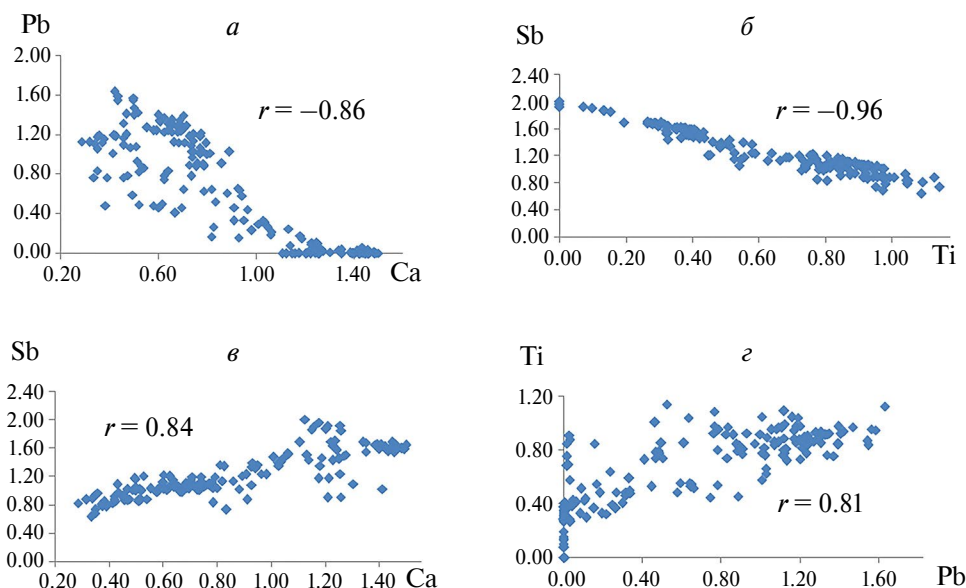


Рис. 1. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в минералах надгруппы пироклора из руд Нежилова.

Fig. 1. Correlations between contents (apfu) of some elements in pyrochlore-supergroup minerals from ores of the Nežilovo area.

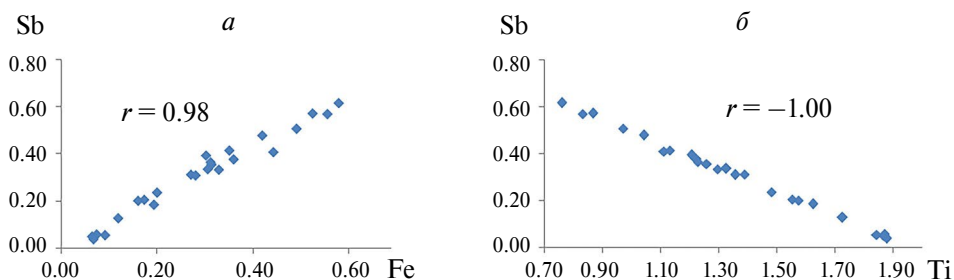


Рис. 2. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в минералах ряда рутил–трипухит из руд Нежилова.

Fig. 2. Correlations between contents (apfu) of some elements in minerals of the rutile-tripuhyite series from ores of the Nežilovo area.

Как правило, минералы надгруппы пироклора образуют идиоморфные кристаллы, имеющие ярко выраженную концентрическую химическую зональность (рис. 6). Их внутренние части обычно характеризуются тонкой ритмичной зональностью с чередующимися зонами высокотитанистых Pb-содержащего гидроксикальциоромеита и Ca-содержащего гидроксиплюмборомеита. Наиболее поздние зоны этой части кристаллов практически не содержат свинца и резко обогащены натрием (Na_2O до 6 мас.%) и фтором (вплоть до Na-содержащего фторкальциоромеита с содержанием F более 4 мас.%).

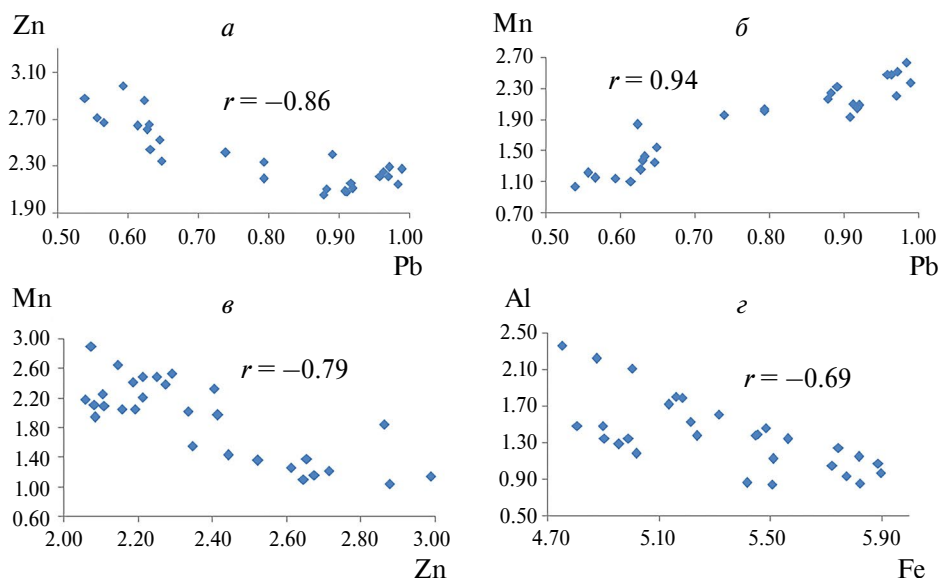


Рис. 3. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в нежіловите из руд Нежілова.

Fig. 3. Correlations between contents (apfu) of some elements in nežilovite from ores of the Nežilovo area.

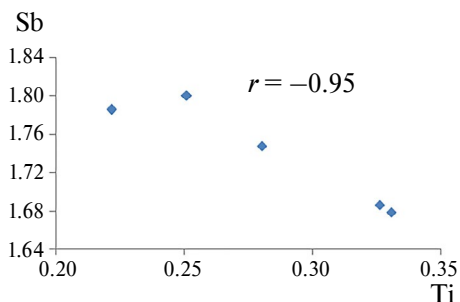


Рис. 4. Корреляция между содержаниями (коэффициенты в формулах) Sb и Ti в цинкоринманите-(Zn) из руд Нежілова.

Fig. 4. Correlation between contents (apfu) of Sb and Ti in zincorinmanite-(Zn) from ores of the Nežilovo area.

В промежуточной зоне возрастает содержание церия (CeO_2 до 20 мас.%; церий в четырехвалентной форме приводится по причине высокоокислительных условий и резкого преобладания его в этих анализах над другими РЗЭ), титана (TiO_2 до 19 мас.%, вплоть до образования гидроксиплюмбобетафита) и урана (UO_2 до 5 мас.%). На следующей стадии роста кристаллов содержание свинца в них уменьшается.

В наибольшей степени обогащены свинцом внешние части кристаллов минералов надгруппы пироклора, состав которых отвечает Ti-содержащему гидроксиплюмборомеиту. Граница этой зоны с более ранней зоной резкая (рис. 6, б, г, д). У некоторых кристаллов эта внешняя зона отсутствует из-за того, что растущий кристалл оказался «законсервирован» в агрегате флогопита поздней генерации (рис. 6, а, в, е).

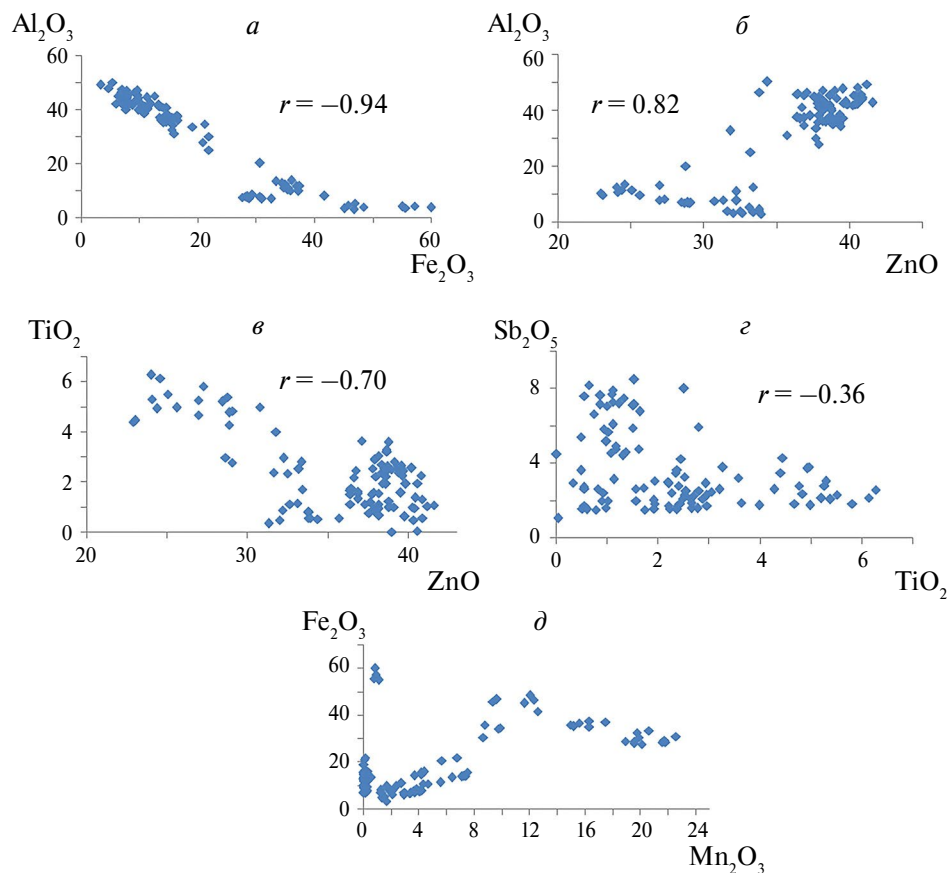


Рис. 5. Соотношения между содержаниями некоторых компонентов (мас.%) в минералах надгруппы х гбомита из руд Не илова.

Fig. 5. Correlations between contents of some components (wt %) in h gbomite-supergroup minerals from ores of the Ne ilovo area.

Кристаллы минералов надгруппы пироклора, имеющие обогащенную свинцом внешнюю зону, ксеноморфны (или имеют поверхности совместного роста) в контакте с баритом, амфиболами и слюдами ранних генераций, тилазитом и минералами надгруппы х гбомита и идиоморфны по отношению к более поздним минералам — доломиту, бариту и альбиту поздних генераций, кварцу и кальциту. Кристаллы, рост которых остановился на стадии образования зон с низкими содержаниями свинца, идиоморфны в контактах с флогопитом, баритом и альбитом ранних генераций, As-содержащим фторапатитом а также с ганитом, а в ряде случаев — с тилазитом.

Для членов надгруппы пироклора имеют место отрицательные корреляции для пар (Ti, Sb) и (Ca, Pb) (рис. 1, *a*, *б*), что отражает главные схемы гетеровалентного и гомовалентного изоморфизма в этих минералах: $\text{Ti} + (\text{Ca}, \text{Pb}) \rightarrow \text{Sb} + \text{Na}$, $\text{Ti} + \text{REE} \rightarrow \text{Sb} + (\text{Ca}, \text{Pb})$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Ca}$. Положительные корреляции для пар (Ca, Sb) и (Pb, Ti) (рис. 1, *в*, *г*) и, соответственно, отрицательные корреляции для пар (Ca, Ti) и (Pb, Sb) частично обусловлены геохимическими факторами (описанной выше зональностью кристаллов, связанной с последовательностью привноса различных элементов).

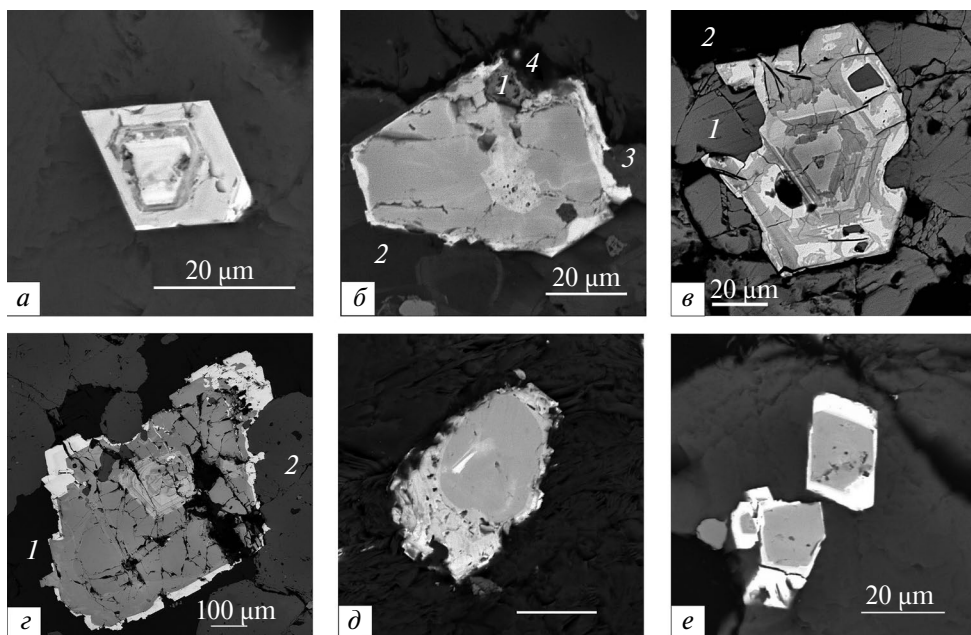


Рис. 6. Типичные индивиды минералов надгруппы пирохлора из руд Нежилова. Светлые зоны обогащены Pb. Ассоциирующие минералы: (а) флогопит; (б) 1 — браунит, 2 — флогопит, 3 — Ba-содержащий флогопит, 4 — доломит ранней генерации; (в) 1 — барит, 2 — доломит; (г) 1 — тилазит, 2 — барит; (д) флогопит поздней генерации; (е) флогопит ранней генерации. Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 6. Typical individuals of pyrochlore-super group minerals from ores of the Nežilovo area. Light zones are enriched in Pb. The associated minerals are: (a) phlogopite; (b) 1 — braunite, 2 — phlogopite, 3 — Ba-bearing phlogopite, 4 — dolomite of early generation; (c) 1 — barite, 2 — dolomite; (d) 1 — tilasite, 2 — barite; (e) phlogopite of late generation; (e) phlogopite of an early generation. Polished sections. SEM (BSE) images.

Минералы ряда рутил—трипугит образуют кристаллы двух генераций. Кристаллы первой генерации идиоморфны в контактах с тилазитом и флогопитом и имеют сложную пятнистую зональность (рис. 7, а). Содержание трипугитового минерала

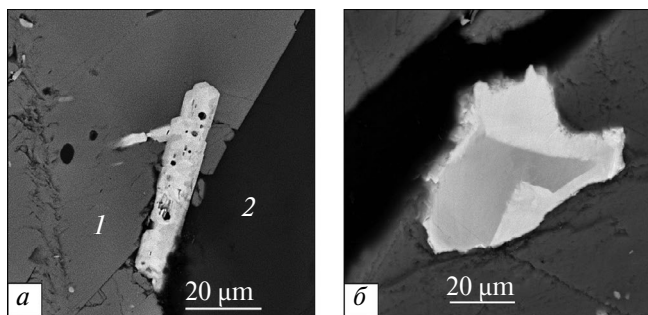


Рис. 7. Типичные индивиды минералов ряда рутил—трипугит из руд Нежилова: кристалл ранней генерации (а) и индивид поздней генерации с внешней зоной, обогащенной Sb и Fe (б). Ассоциирующие минералы: (а) 1 — тилазит, 2 — кальцит; (б) флогопит (серое). Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 7. Typical individuals of minerals of the rutile—tripugite series from ores of the Nežilovo area: crystal of early generation (a) and individual of late generation with the outer zone enriched in Sb and Fe. The associated minerals are: (a) 1 — tilasite and 2 — calcite; (b) phlogopite (grey). Polished sections. SEM (BSE) images.

в разных зонах варьирует от 1/3 до 2/3 (см. анализы 7 и 8 в табл. 2). Индивиды второй генерации (рис. 7, б) — Ti-доминантные. Их внутренняя зона соответствует почти чистому рутилу, промежуточная зона содержит 5–6 мас.% Sb_2O_5 (анализ 9 в табл. 2), а узкая внешняя зона в наибольшей степени обогащена сурьмой и железом. Индивиды Sb-содержащего рутила второй генерации ксеноморфны в контактах с тилазитом, флогопитом и доломитом первой генерации.

Для минералов ряда рутил–трипугиит наблюдаются отрицательные корреляции между содержаниями титана и замещающих его элементов (Sb и Fe) и, соответственно, положительная корреляция между Sb и Fe (рис. 2), что соответствует схеме изоморфизма $2\text{Ti} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$.

Альмейдаит широко распространен в рудах Нежилова, в которых он является единственным представителем группы кричтонита. Индивиды этого минерала, имеющие размеры до $0.6 \times 1 \times 1$ мм, ксеноморфны в контакте со слюдами, доломитом и баритом ранних генераций (или имеют с ними поверхности совместного роста), и идиоморфны по отношению к доломиту поздней генерации, кварцу и кальциту (рис. 8). Химический состав альмейдаита в основном стабилен и близок к идеальному, однако промежуточные зоны некоторых его индивидов обогащены ураном (UO_2 до 5 мас.%) (светлая зона на рис. 8, б), а центральные их части — сурьмой (Sb_2O_5 до 4.3 мас.%) (анализ 2 в табл. 3).

Какие-либо значимые парные корреляции между содержаниями элементов, входящих в состав альмейдаита, не выявлены. Наиболее высокий по абсолютной величине коэффициент корреляции (–0.42) получен для зависимости содержания $\text{Sb} + \text{Mn} + \text{U}$ от содержания Ti (а. ф.), что может объясняться требованием баланса зарядов.

Сурьма в переменных количествах (до ~5 мас.%) присутствует и в некоторых индивидах членов группы коронадита (табл. 3), однако из-за недостатка имеющихся данных пространственно-временные соотношения этих минералов с ассоциирующими минералами не установлены. Можно предположить, что Sb-содержащий коронадит кристаллизовался одновременно с альмейдаитом, в отличие от не содержащего сурьму голотипного феррикоронадита, который приурочен к руде существенно оксидного состава и образовался на поздней гидротермальной стадии (Chukanov et al., 2016).

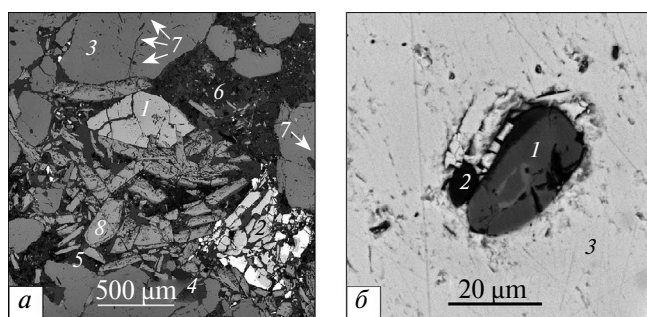


Рис. 8. Типичные индивиды альмейдаита из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — альмейдаит (линзовидный кристалл, светло-серый), 2 — минералы надгруппы пирохлора, 3 — тилазит, 4 — кальцит, 5 — доломит, 6 — кварц, 7 — флогопит, 8 — гематит и (б) 1 — альмейдаит (ксеноморфный индивид), 2 — ганит, 3 — барит ранней генерации. Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 8. Typical individuals of almeidaite from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — almeidaite (lenticular crystal, light grey), 2 — pyrochlore-supergruop minerals, 3 — tilasite, 4 — calcite, 5 — dolomite, 6 — quartz, 7 — phlogopite, 8 — hematite and (b) 1 — almeidaite anhedral individual (dark grey at the center), 2 — gahnite, 3 — barite of early generation. Polished sections. SEM (BSE) images.

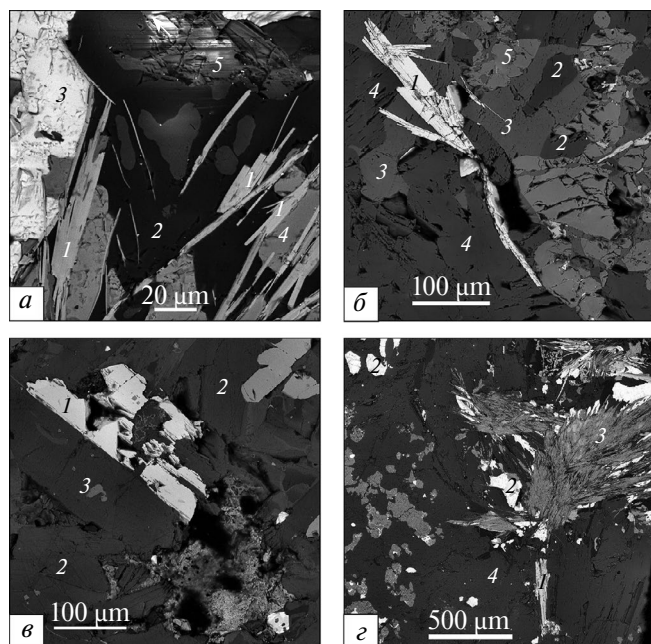


Рис. 9. Типичные индивиды и агрегаты нежиловита из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — нежиловит-2 (поперечные срезы тонких пластинок), 2 — кварц, 3 — барит, 4 — гематит, 5 — Zn-содержащий магнезиориебекит; (б) 1 — нежиловит-2 (поперечные срезы пластинок), 2 — кварц, 3 — кальцит, 4 — доломит, 5 — пьемонтит; (в) 1 — нежиловит-1, 2 — флогопит поздней генерации, 3 — фторапатит, 4 — гематит; (г) 1 — нежиловит-1 (поперечные срезы тонких пластинок), 2 — барит, 3 — агрегат минералов надгруппы хёгбомита и нежиловита, 4 — Zn-магнезиориебекит. Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 9. Typical individuals and aggregates of nežilovite from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — nežilovite-2 (sections of thin platelets), 2 — quartz, 3 — baryte, 4 — hematite, 5 — Zn-bearing magnesianiebeckite; (б) 1 — nežilovite-2 (sections of platelets), 2 — quartz, 3 — calcite, 4 — dolomite, 5 — piemontite; (в) 1 — nežilovite-1, 2 — phlogopite of late generation, 3 — fluorapatite, 4 — hematite; (г) 1 — nežilovite-1 (sections of thin platelets), 2 — baryte, 3 — aggregate of högbomite-supergroup minerals and nežilovite, 4 — Zn-bearing magnesianiebeckite. Polished sections. SEM (BSE) images.

Член группы магнетоплюмбита нежиловит был открыт в рудах Нежилова и описан как новый минеральный вид с идеальной формулой $\text{PbZn}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Ti}^{4+})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ (Bermanec et al., 1996). Содержания Sb_2O_5 и TiO_2 в голотипном образце составляют 0.25 и 2.84 мас.% соответственно. Однако данные, полученные в настоящей работе, показывают, что, как правило, нежиловит в большей степени обогащен этими компонентами (табл. 4). Согласно данным рентгеноструктурного анализа (Расцветаева и др., 2023), в нежиловите с высокими содержаниями Ti и Sb титан доминирует в октаэдрической позиции M2, а сурьма входит в позицию M1, которая в голотипном образце заселена преимущественно алюминием, а марганец находится в трехвалентном состоянии. С учетом вариаций химического состава и данных рентгеноструктурного анализа уточненная общая кристаллохимическая формула нежиловита может быть записана в виде $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Zn}_2(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}^{4+}, \text{Sb}^{5+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})$.

Нежиловит представлен двумя генерациями (рис. 9). Нежиловит-1 (ранней генерации) содержит изоморфную примесь бария и образует формы совместного роста с Ba-содержащим флогопитом поздней генерации. В нежиловите-1 сурьма отсутствует или присутствует в малых количествах во внешних зонах индивидов. Типичная эмпирическая формула нежиловита-1 — $(\text{Pb}_{0.71}\text{Ba}_{0.25})_{\Sigma 0.96}(\text{Fe}_{6.22}\text{Mn}_{1.97}\text{Zn}_{1.40}\text{Ti}_{1.30}\text{Al}_{1.15})_{\Sigma 12.04}\text{O}_{19}$.

Центральные зоны некоторых кристаллов нежиловита-1 представлены Ва-доминантным аналогом нежиловита, состав которого описывается эмпирической формулой $(\text{Ba}_{0.61}\text{Pb}_{0.39})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}_{6.11}\text{Mn}_{2.15}\text{Zn}_{1.66}\text{Al}_{1.16}\text{Ti}_{0.62})_{\Sigma 12.04}\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})$ (Чуканов и др., 2020), в которой, согласно требованию баланса зарядов, часть марганца, вероятно, находится в четырехвалентном состоянии. Этот вывод согласуется с низким содержанием титана в Ва-аналоге нежиловита. Предположительно Ti-доминантная позиция в этом минерале частично заселена ионами Mn^{4+} , кристаллохимические характеристики которых близки к таковым Ti^{4+} .

Нежиловит-2 обогащен сурьмой (табл. 4) и часто образует синтаксические сростки с цинкоринманитом-(Zn) (рис. 10). Кристаллизация этих минералов происходит на одной из наиболее поздних стадий рудообразования и непосредственно предшествовала кристаллизации доломита последней генерации. В синтаксических сростках ярко проявляется сепарация различных компонентов: нежиловит по сравнению с цинкоринманитом-(Zn) обогащен марганцем, титаном и алюминием, но не содержит магния, несмотря на близость кристаллохимических характеристик магния и цинка, тогда как цинкоринманит-(Zn) резко обогащен сурьмой и содержит заметное количество магния (табл. 4).

Отрицательные корреляции для пар элементов (Zn, Pb), (Mn, Zn) и (Al, Fe), входящих в состав нежиловита (рис. 3, а, в, г), при отсутствии других значимых отрицательных корреляций свидетельствуют о существовании соответствующих механизмов гомовалентного изоморфизма. Этот факт противоречит первоначальным представлениям о том, что марганец в нежиловите находится в четырехвалентном состоянии (Vermaes et al., 1996), а также не согласуется с выводом (сделанном на основании повторного рентгеноструктурного анализа) о том, что весь марганец в изученном образце нежиловита трехвалентный (Расцветаева и др. 2023). Очевидно, Mn^{2+} входит в Zn-доминантную позицию, тогда как Mn-доминантная позиция заселена трехвалентным марганцем. Этот факт косвенно указывает на то, что на последних стадиях рудообразования фугитивность кислорода снижалась. Неожиданной оказалась положительная корреляция (с большим значением коэффициента корреляции $r = 0.94$) между содержаниями в нежиловите свинца и марганца (рис. 3, б). Очевидно, эта закономерность имеет геохимическую природу и связана с высокой активностью Pb и Mn на стадии, при которой происходила кристаллизация нежиловита.

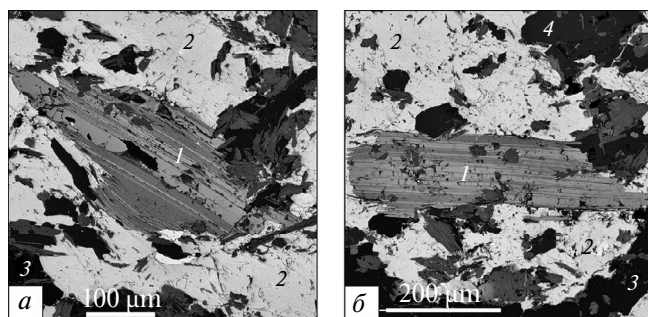


Рис. 10. Ассоциации: 1 — синтаксических сростков цинкоринманита-(Zn) (светлые зоны) и Fe^{3+} -доминантным минерала надгруппы хегбомита (темные зоны) с 2 — баритом, 3 — кварцем (а); теми же минералами и 4 — Zn-содержащим амфиболом (б). Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 10. Associations of 1 — syntactic intergrowths of zincorinmanite-(Zn) (light zones) and a Fe^{3+} -dominant hōgbomite-supergrupp mineral (dark zones) with 2 — baryte, 3 — quartz (a) and the same minerals and 4 — Zn-bearing amphibole (b). Polished sections. SEM (BSE) images.

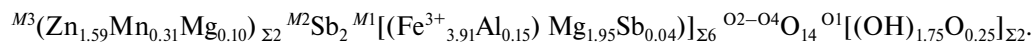
Таблица 6. Последовательность кристаллизации минералов в рудах Пелагонийского массива
Table 6. Sequence of crystallization of minerals in the ores of the Pelagonian massif

Минерал	Стадия минералообразования							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Сульфиды	■	■	■					
Барит	■	■	■	■	■	■	■	■
Кварц							■	■
КПШ					■	■		
Циркон	■	■	■					
Титанит	■	■	■					
Фенгит		■	■					
Рутил-трипугиит		■	■		■	■		
Тальк		■	■					
Пироксены		■	■	■	■			
Кимрит			■	■				
Амфиболы			■	■	■	■		
Триоктаэдри-ческие слюды			■	■	■	■		
МНА						■	■	
МНП						■	■	
Тилазит			■	■	■	■		
Альбит				■	■	■		
Zn-шпинелиды				■	■	■		
Гематит				■	■	■	■	
Доломит				■	■	■	■	
МНЭ						■	■	
Альмейдаит				■	■	■		
Нежиловит					■	■		■
МНХ					■	■	■	■
МГК					■	■		■
Кальцит						■	■	
МГР							■	
МГАД								■
Фоггит								■

Примечание. КПШ — калиевый полевой шпат, МНА — минералы надгруппы амфибола, МНП — минералы надгруппы пироклора, МНЭ — минералы надгруппы эпидота, МНХ — минералы надгруппы хегбомита, МГК — минералы группы коронадита, МГР — минералы группы ринманита, МГАД — минералы группы аделита-деклаузита.

Цинкоринманит-(Zn) недавно утвержден в качестве нового минерального вида. Голотипный материал происходит из региона Нежилова. Его кристаллохимическая формула $M^3Zn_2M^2(Sb_{1.94}Ti_{0.06})M^1[(Fe^{3+}_{4.23}Al_{0.36})(Zn_{0.63}Mg_{0.33}Fe^{2+}_{0.27}Mn^{2+}_{0.06})Ti_{0.12}]O^{2-}_{14}O^{1-}_{0.77}[(OH)_{1.23}O_{0.77}]$. Этот минерал отличается от голотипного образца ринманита присутствием цинка в качестве преобладающего двухвалентного катиона в позиции $M1$. Кристаллохимическая формула голотипа ринманита

из Гарпенберга (Швеция) (Holtstam et al., 2001), рассчитанная на 10 катионов, такова:



В этом минерале цинк обособляется от магния и присутствует только в позиции M3. Для промежуточных членов ряда ринманит–цинкоринманит–(Zn) имеет место отрицательная корреляция между содержаниями Mg и Zn (рис. 4).

Минералы надгруппы хёгбомита (МНХ) широко распространены в рудах Нежилова и характеризуются широкими вариациями содержаний трехвалентных (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), четырехвалентных (Ti^{4+} , Mn^{4+}) и пятивалентного (Sb^{5+}) катионов, тогда как среди двухвалентных катионов резко доминирует Zn^{2+} (табл. 5). МНХ образуют полисоматическую серию минералов, в структурах которых модули с ноланитовой (N) и шпинелевой (S) структурами присутствуют в разных пропорциях и закономерно чередуются по разным схемам. Изученные ранее методами порошковой и монокристаллической рентгенографии образцы относятся к полисомам 2N3S, 2N6S и 6N6S (Armbruster et al., 1998; Ермолаева и др., 2018a; Rastsvetaeva et al., 2023b). Поскольку для большинства проанализированных образцов МНХ принадлежность к тому или иному полисому неизвестна, парные корреляции для содержащихся в этих минералах компонентов приведены для массовых содержаний в расчете на соответствующие оксиды (рис. 5).

Как видно из рис. 5, а, между Al-доминантными и Fe^{3+} -доминантными МНХ существует разрыв смесимости, причем Al-доминантные составы преобладают, и такие образцы в большей степени обогащены цинком, в том числе в атомных долях (рис. 5, б), на основании чего можно предположить, что эти МНХ представлены в основном полисомами с более высокими содержаниями шпинелевого компонента, чем Fe^{3+} -доминантные МНХ. В то же время ноланитовый модуль в Al-доминантных МНХ в среднем характеризуется более высокими отношениями Sb : Ti, чем в их Fe^{3+} -доминантных аналогах (рис. 5, в, г). Сурьма присутствует во всех изученных образцах МНХ из Нежилова, а в некоторых образцах доминирует над титаном и, таким образом, согласно принятой номенклатуре (Armbruster, 2002), эти образцы относятся к потенциально новым минеральным видам.

На диаграмме составов в координатах Fe–Mn (рис. 5, д) можно выделить три группы точек: (1) с высокими содержаниями Fe и низкими содержаниями Mn, (2) с низкими содержаниями как Fe, так и Mn и (3) с высокими содержаниями как Fe, так и Mn. Этот факт отражает две стадии всплеска активности железа — на фоне низкой активности марганца и одновременно с марганцем (более подробно см. ниже).

Минералы надгруппы хёгбомита образуют как отдельные ламеллярные кристаллы, так и пачки пластинок, эпитаксически нарастающих на индивиды франклинита и ганита, а также тонкие синтаксические сростки с нежиловитом и ринманитом–(Zn) (рис. 11). Как правило, кристаллизация Fe^{3+} -доминантных МНХ предшествует кристаллизации Al-доминантных представителей этой надгруппы. Кристаллы МНХ идиоморфны в контактах с гидроксиллюмборомеитом, кварцем и кальцитом, а также с баритом, доломитом и ганитом поздних генераций, и ксеноморфны по отношению к более ранним минералам (тилазиту, Zn- и Cu-содержащим амфиболам, триоктаэдрическим слюдам и бариту ранних генераций, Pb-содержащему гидроксикальциоромеиту, Pb, As-содержащему фторрапатиту, франклиниту, гематиту, членам изоморфного ряда рутил–трипугиит). В некоторых сростаниях МНХ с минералами надгруппы эпидота наблюдаются формы совместного роста.

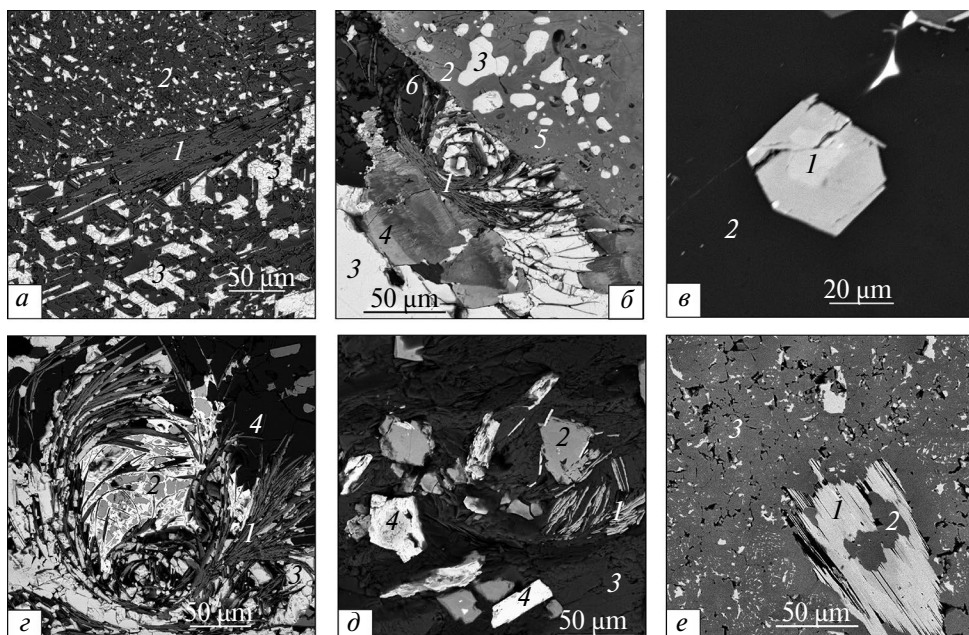


Рис. 11. Типичные индивиды и агрегаты минералов надгруппы хёгбомита (МНХ) из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — расщепленный кристалл Al- и Ti-доминантного МНХ (темно-серый) в графическом агрегате ганина (2) и барита (3); (б) 1 — МНХ с низкими содержаниями Ti и Sb (предположительно Mn^{4+} -доминантный) в агрегате эпидота (2), барита (3), пьемонтита-(Pb) и феррипьемонтита-(Pb) (4), пьемонтита (5), альбита (6); (в) Al-доминантный МНХ с Ti- и Sb-доминантными зонами (1) в кварце (2); (г) Fe^{3+} - и Sb-доминантный МНХ (1) в агрегате барита (2), гидроксиплюмборомеита (3), кварца (4); (д) Fe^{3+} - и Ti-доминантный МНХ (1) в агрегате браунита (2), флогопита (3) и феррикоронадита (4); (е) эпитаксия цинковелесита-(6N6S) (1) на ганите-1 (2) в агрегате ганина-2 (3). Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 11. Typical individuals and aggregates of högbomite-supergroup minerals (HSM) from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — split crystal of an Al- and Ti-dominant HSM (dark grey) in the graphic aggregate of gahnite (2) and barite (3); (b) HSM with low contents of Ti and Sb (presumably, Mn^{4+} -dominant) in graphical aggregate of Mn-, Zn- and Pb-bearing epidote (2) and barite (3), with zoned piemontite-(Pb)—ferripiemontite-(Pb) (4), piemontite (5) and albite (6); (c) Al-dominant HSM with Ti- and Sb-dominant zones (1) in quartz (2); (d) Fe^{3+} - and Sb-dominant HSM (1) in aggregate of baryte (2), hydroxylplumboroméite (3) and quartz (4); (e) Fe^{3+} - and Ti-dominant HSM (1) in the aggregate of braunite (2), phlogopite (3) and ferricronadite (4); (f) epitaxy of zincovelrsite-(6N6S) (1) on gahnite-1 (2) in the aggregate of gahnite-2 (3). Polished sections. BSE images.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные подтверждают сделанный нами ранее (Ермолаева и др., 2016; Варламов и др., 2021) вывод о том, что эволюция минералообразования в рудах Нежилова происходила в соответствии с такой последовательностью привноса (или, во всяком случае, всплесков активности) халькофильных элементов: $Zn \rightarrow Sb + Pb \rightarrow Cu + Zn (+ Sb, As) \rightarrow Cu + Pb \rightarrow Pb + As$. Термобарометрическое исследование наиболее ранних минеральных ассоциаций (Bermanes et al., 2023) и данные, полученные в настоящей работе, позволяют детализировать последовательность минералообразования на фоне температурной эволюции и изменяющейся активности различных халькофильных элементов (табл. 6).

Ниже кратко охарактеризуем последовательность формирования минеральных ассоциаций в рудоносных метасоматитах Нежилова. Здесь уверенно можно выделить два этапа, продукты которых — минералы и их ассоциации — принципиально различаются.

Первый этап можно назвать сульфидным. Его продукты не являлись предметом нашего исследования. Они подробно охарактеризованы в работе (Bermanec et al., 2023), и здесь мы дадим лишь краткую их характеристику по материалам этой работы, для лучшего представления об объекте в целом. М. Берманец с соавторами выделяют в нем три стадии. На начальной стадии (стадия 1) в результате воздействия магмы щелочногранитного состава на океанические осадки сформировались метасоматические сульфидные руды. На стадии 2 в ходе регионального метаморфизма этих метасоматитов (Majer, Mason, 1983) происходила кристаллизация пироксенов, мусковита-фенгита первой генерации и Zn-содержащего талька при температурах выше 530 °C и давлениях выше 20 кбар. Сульфиды на этой стадии сохраняются и представлены в основном пиритом, галенитом и сфалеритом, изредка встречается ковеллит. На стадии 3 при температурах выше 500 °C и давлениях выше 10 кбар резко возрастает активность бария (массово кристаллизуется барит) и происходит замещение сульфидов кислородсодержащими соединениями. Одновременно образуются Zn- и Cu-содержащие амфиболы и триоктаэдрические слюды, Zn-содержащий фенгит второй генерации, альбит, калиевый полевой шпат, Fe^{3+} - и Sb^{5+} -содержащий рутил (Bermanec et al., 2023). Предположительно, к этой же стадии относятся центральные зоны описанных выше индивидов минералов надгрупп пирохлора и апатита (соответственно, Pb-содержащий гидроксикальциоромеит и Pb, As-содержащий фторапатит).

Следующий этап минералообразования, по нашему предположению, связан с воздействием интрузий кислого состава. Он характеризуется формированием уже бессульфидных ассоциаций. Вся сера находится здесь в составе барита, что мы объясняем как сильным повышением фугитивности кислорода, так и очень высокой концентрацией бария в минералообразующей системе. Последнее подтверждается и широким развитием BaAl-силиката кимрита, очевидно, связывающего избыточный по отношению к сере барий. Кристаллизация кимрита происходила в широком диапазоне температур: от ~500 °C до ~200 °C (Bermanec et al., 2023). Высокой остается и активность цинка; такие условия привели к тому, что сфалерит не образуется, а цинк входит в состав различных оксосолей и оксидов, в том числе Sb-содержащих.

Основная часть бессульфидных руд Нежилова, изученных в настоящей работе, сложена минералами, кристаллизовавшимися, как мы предполагаем, в результате метасоматического преобразования минеральных ассоциаций упомянутой выше стадии 3. Вопрос о том, привносились ли халькофильные элементы постадийно, или же осуществлялось их неоднократное перераспределение в системе, приведшее к формированию последовательно сменявших друг друга минеральных ассоциаций, которые описаны выше, остается открытым. В то же время, новые данные по минералогии сурьмы позволили впервые выделить в пределах рассматриваемого этапа (который ранее рассматривался как единая метасоматическая стадия) четыре стадии минералообразования (стадии 4—7 в общей нумерации), которые и охарактеризованы ниже. Подчеркнем, речь здесь идет не о стадиях рудогенеза в традиционном понимании этого термина, и не о метасоматической стадийности по Д. С. Коржинскому, а о временной схеме эволюции ассоциации с халькофильными элементами, последовательно возникающих в условиях температурной эволюции и изменения активности Zn, Pb, Sb, Cu, As. В данном случае термин «стадия» отражает интервал времени, в течение которого формировалась та или иная минеральная ассоциация. Для установления этой последовательности (стадийности) использовались химическая зональность индивидов различных минералов халькофильных элементов (прежде всего, минералов сурьмы) и их пространственные и возрастные соотношения с ассоциирующими минералами.

Стадия 4 характеризуется высокой активностью фтора и мышьяка, что привело к кристаллизации тилазита, являющегося одним из главных минералов некоторых руд Нежилова, а также As-содержащих фторкальциоромеита и фторапатита (формирующих промежуточные зоны индивидов минералов надгрупп пирохлора и апатита соответственно).

Для стадии 5 характерна высокая активность Na, REE, Th, U, Ti, Fe, а также имело место постепенное возрастание активности ряда халькофильных элементов (Zn, Cu, Pb, Sb, As), Ba и Al, что могло быть связано с внедрением в метаморфическую толщу магмы кислого состава (Ермолаева и др., 2016). На этой стадии происходила кристаллизация Zn- и Ba-содержащего флогопита второй генерации, Ba-содержащего нежиловита-1, REE- и Pb-содержащих минералов надгруппы эпидота, Zn-шпинелидов (франклинита, франклинита-Q, ганита и гетеролита), гематита, альмейдаита, Cu-содержащего пирохлора, Се-содержащего гидроплюмбобетафита (промежуточные зоны кристаллов минералов надгруппы пирохлора), МНХ, членов изоморфного ряда рутил–трипугиит, фторапатита с наиболее высокими содержаниями Pb и As (внешние зоны кристаллов). Некоторые кристаллы альмейдаита и минералов надгруппы пирохлора содержат узкую промежуточную зону, обогащенную ураном, что скорее всего говорит о том, что высокая активность урана носила кратковременный характер. В конце этой стадии образовались частичные псевдоморфозы ганита по франклини-ту и кристаллы минералов надгруппы хёгбомита, образующие гомоосевые сростки с Zn-шпинелидами (частичные псевдоморфозы и эпитаксию). Как отмечалось выше, в минералах надгруппы пирохлора церий резко доминирует над другими редкоземельными элементами или даже является единственным РЗЭ. При этом в ассоциирующих минералах надгруппы эпидота состав РЗЭ нормальный, с $\text{Ce} \gg \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr}$. Наиболее вероятной причиной этой аномалии является распределение Ce^{4+} и REE^{3+} между пирохлороподобными и эпидотоподобными фазами. Предположение о присутствии в минералообразующей среде Ce^{4+} согласуется с высокой фугитивностью кислорода (Варламов и др., 2021), которая является дополнительным (кроме высокой активности бария) фактором, определившим отсутствие сульфидов в рудах Нежилова (за исключением очень редких локальных реликтов ранней сульфидной минерализации). Как следствие, в большинстве минералов, образовавшихся на этой стадии, переходные элементы находятся в высоковалентных состояниях. В частности, в шпинелидах цинк является практически единственным двухвалентным компонентом (лишь в некоторых кристаллах отмечается незначительная примесь Mg), тогда как Fe^{2+} и Mn^{2+} отсутствуют. Характерно также присутствие Mn^{4+} в нежиловите первой генерации и его отсутствие в нежиловите второй генерации (см. выше).

Отметим, что в составе всех МНХ из руд Нежилова присутствует сурьма в количествах, определяемых электронно-зондовым методом. Ее содержание варьирует в широких пределах; в высокотитановых образцах содержание сурьмы всегда низкое. Сурьма и титан замещают друг друга в ноланитовом модуле МНХ. Однако коэффициент корреляции между содержаниями Sb и Ti низкий (-0.36), что позволяет предположить участие Mn^{4+} в качестве третьего высоковалентного компонента в ноланитовом модуле при одновременно низких содержаниях Ti и Sb у МНХ, кристаллизовавшихся на стадии 5.

На стадии 6 активность свинца и мышьяка, вероятно, достигла максимума, а высокая активность сурьмы, цинка и алюминия сохранялась. На этой стадии кристаллизовались ганит наиболее поздней генерации (мелкозернистые агрегаты), As-содержащий гидроксиплюмборомеит (образующий внешние, наиболее богатые свинцом зоны кристаллов минералов надгруппы пирохлора), миметизит, гедифан, Sb-содержащий коронадит и пьомонтит-(Pb).

На стадии 7 сохранялась высокая активность свинца и имело место возрастание активности сурьмы, железа и марганца. На этой стадии происходила кристаллизация нежиловита второй генерации, ринманита и минералов надгруппы хёгбомита с $\text{Sb} > \text{Ti}$.

Стадией 7, по нашему представлению, завершается тот этап минералообразования в рудах Нежилова, которому посвящена настоящая статья. Если же говорить о более поздних стадиях минералообразования, то можно выделить ассоциации, относимые

нами к продуктам поздней гидротермальной стадии (теперь ее можно условно назвать стадией 8), подробно охарактеризованным ранее (Ермолаева и др., 2018б; Варламов и др., 2021): это доломит и барит последних генераций, кварц, кальцит, феррикоронадит, акцессорные минералы группы аделита—деклуазита и фоггит. Характерно, что в феррикоронадите, в отличие от более раннего коронадита, отсутствует примесь сурьмы (табл. 3).

Источники финансирования. Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета 124013100858-3 (обработка данных по химическому составу минералов и разработка концепции) и в рамках темы НИР ИЭМ РАН, номер государственного учета FMUF-2022-0002 (электронно-зондовые анализы и получение изображений в отраженных электронах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Янчев С., Чуканов Н. В. Минералы надгруппы пирохлора из несulfидной эндогенной ассоциации Pb—Zn—Sb—As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 4. С. 65—78.

Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Янчев С. Минералогия меди в бессulfидных Pb—Zn—Sb рудах Пелагонийского массива, Северная Македония // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 4. С. 103—114.

Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Янчев С., Ван К. В. Эндогенный парагенезис несulfидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. **2016**. Вып. 51. С. 12—19.

Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Янчев С., Чуканов Н. В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бессulfидных эндогенных Pb—Zn—Sb—As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2018а**. Т. 147. № 3. С. 27—43.

Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Чуканов Н. В., Янчев С. Формы концентрирования мышьяка в бессulfидных эндогенных Pb—Zn—Sb рудах Пелагонийского массива, Македония // ЗРМО. **2018б**. Т. 147. № 4. С. 40—51.

Расцветева Р. К., Гридчина В. М., Варламов Д. А., Янчев С. Кристаллохимические особенности обогащенного титаном и сурьмой нежиловита // Кристаллография. **2023**. Т. 68. № 4. С. 575—580.

Чуканов Н. В., Воробей С. С., Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Плечов П. Ю., Янчев С., Бовкун А. В., Гаранин В. К. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // ЗРМО. **2018**. Т. 147. № 3. С. 44—58.

Чуканов Н. В., Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Янчев С. Роль бария в формировании бессulfидных руд с халькофильными элементами в «Смешанной серии» Пелагонийского массива // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 1. С. 96—107.

Antimonial Mineralization and Sequence of the Mineral Formation in Nonsulfide Endogeneous Pb—Zn—Sb Ores of the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia

V. N. Ermolaeva^a, N. V. Chukanov^{b, c}, D. A. Varlamov^a, S. Jančev^d

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow obl., Russia

^bFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal RAS, Chernogolovka, Moscow obl., Russia

^cFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^dFaculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University, Skopje, Republic of North Macedonia

The mineralogy and behavior of antimony in sulfide-free ore-bearing metasomatites of the Pelagonian massif (the so-called Nežilovo-type ores) were studied. Based on the data

on the morphological features of ore minerals (primarily Sb-containing) and the zoning of their individuals, as well as using data obtained by the authors earlier, four stages of mineral formation were identified for the first time within the metasomatic stage of ore formation, during which mineral associations with oxygen compounds of chalcophile elements (Sb, As, Zn, Pb, Cu) sequentially formed.

Keywords: antimony, isomorphism, chalcophile elements, metasomatic rocks, metamorphism, Nežilovo, Pelagonian massif, Republic of North Macedonia

REFERENCES

- Armbruster Th., Bermanec V., Zebec V., Oberhänsli R. Titanium and iron poor zincohögbomite-16H, $\text{Zn}_{14}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg})_8\text{Al}_{24}\text{O}_{62}(\text{OH})_2$, from Nežilovo, Macedonia: occurrence and crystal structure of a new polysome. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **1998**. Vol. 78. P. 469—477.
- Armbruster T. Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 389—395.
- Arsovski M., Dumurdzanov N. Recent findings of the structure of the Pelagonian antidinorium and its relation with the Rhodopean and Serbian Macedonian Massif. *Geologica Macedonica*. **1984**. Vol. 2. P. 15—22.
- Aydoğan S., Aras A., Uçar G., Erdemoğlu M. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*. **2007**. Vol. 89. Issues 3—4. P. 189—195.
- Barić L., Ivanov T. Mineralvergesellschaftung in der Umgebung des Dorfes Nežilovo am Jakupica-Gebirge in Mazedonien, *Bull. Sci., Zagreb*. **1960**. Vol. 5. P. 2—4.
- Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A. J., Back M. E., Scavnicar S. Nežilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1287—1297.
- Bermanec M., Chukanov N. V., Boev I., Šturman B. D., Zebec V., Bermanec V. Ardennite-bearing mineral association related to sulfide-free ores with chalcophile metals at Nežilovo, Pelagonian Massif, North Macedonia. *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 4. P. 433—445.
- Bermanec M., Chukanov N. V., Varlamov D. A., Rajačić A., Jančev S., Ermolaeva V. N. Sulfide anomaly related to cymrite-quartz schist of the Kalugeri area, Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *J. Geosci.* **2023**. Vol. 68. N 4. P. 301—311.
- Cama J., Aero P., Ayora C., Lobo A. Galena surface reactivity at acidic pH and 25 °C based on flow-through and in situ AFM experiments. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 214. N 3—4. P. 309—330.
- Chiriță P. Galena oxidation in oxygen-bearing acidic solutions. *ACS Earth and Space Chemistry*. **2019**. Vol. 3. N 11.
- Chukanov N. V., Varlamov D. A., Nestola F., Belakovskiy D. I., Goettlicher J., Britvin S. N., Lanza A., Jancev S. Piemontite-(Pb), $\text{CaPbAl}_2\text{Mn}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, a new mineral species of the epidote supergroup. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* **2012**. Vol. 189. N 3. P. 275—286.
- Chukanov N. V., Jančev S., Pekov I. V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “mixed series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **2015**. Vol. 34. N 1. P. 115—124.
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Jančev S., Pekov I. V., Göttlicher J., Polekhovskiy Yu. S., Rusakov V. S., Nelyubina Yu. V., Van K. V. A new mineral species ferricronadite, $\text{Pb}[\text{Mn}^{4+}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. N 7. P. 503—514.
- Chukanov N. V., Zubkova N. V., Schäfer C., Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Polekhovskiy Yu. S., Jančev S., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu. New data on ferriakasaite-(La) and related minerals extending the compositional field of the epidote supergroup. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 323—332.
- Chukanov N. V., Krzhizhanovskaya M. G., Jančev S., Pekov I. V., Varlamov D. A., Göttlicher J., Rusakov V. S., Polekhovskiy Yu. S., Chervonnyi A. D., Ermolaeva V. N. Zincovelesite-6N6S, $\text{Zn}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+},$

Al, Ti)₈O₁₅(OH), a new hōgbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112. N 5. P. 733—742.

Chukanov N. V., Vorobei S. S., Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Plechov P. Y., Jančev S., Bovkun A. V. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 637—646.

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Jančev S., Pekov I. V., Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Belakovskiy D. I., Britvin S. N. Zinc-rich and copper-bearing amphiboles from sulfide-free ore occurrences of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Miner. Petrol.* **2020a**. Vol. 114. P. 129—140.

Chukanov N. V., Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Jančev S. Role of barium in the formation of sulfide-free ores with chalcophile elements in the “Mixed series” of the Pelagonian massif. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020b**. Vol. 149. N 1. P. 96—107 (in Russian).

Chukanov N. V., Gridchina V. M., Rastsvetaeva R. K., Varlamov D. A., Kasatkin A. V., Pekov I. V., Viggasina M. F., Virus A. A., Jančev S., Britvin S. N. Zincorinmanite-(Zn), ZnSb(Fe³⁺₂Zn)O₇(OH), a new nolanite-supergroup mineral. *Miner. Mag.* (in press).

Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Jančev S., Van K. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “Mixed Series” of the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. *New Data on Minerals*. **2016**. Vol. 51. P. 12—19 (in Russian).

Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Jančev S., Chukanov N. V. Spinel- and hōgbomite-supergroup minerals from sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb—As assemblage in Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019a**. Vol. 61. N 7. P. 628—636.

Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Chukanov N. V., Jančev S. Forms of arsenic concentration in sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb ores of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019b**. Vol. 61. N 8. P. 782—790.

Holtstam D., Gatedal K., Söderberg K., Norrestam R. Rinmanite, Zn₂Sb₂Mg₂Fe₄O₁₄(OH)₂, a new mineral species with a nolanite-type structure from the Garpenberg Norra mine, Dalarna, Sweden. *Canad. Miner.* **2001**. Vol. 39. P. 1675—1683.

Ivanov T., Jancev S. “Nežilovo” — a complex polymetallic deposit of “Franklin Furnace” type in Macedonia. *Proc. Yugoslavian Geol. Congress 5, Ljubljana*, **1976**. P. 69—78.

Jančev S. Zn-rich pyroxenes from the occurrences in the mixed series in the upper part of the Babuna River, Macedonia. *Geologija (Ljubljana)*. **1997**. Vol. 40. P. 283—289.

Johnson C. A., Piatak N. M., Miller M. M. Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U. S. Geological Survey, Reston, Virginia. Ed. K. J. Schulz, J. H. DeYoung, Jr., R. R. Seal II, and D. C. Bradley. **2017**.

Majer V., Mason R. High-pressure metamorphism between the Pelagonian massif and Vardar ophiolite belt, Yugoslavia. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 139—141.

Rastsvetaeva R. K., Gridchina V. M., Varlamov D. A., Jancev S. Crystallochemical features of Ti- and Sb-rich nezilovite. *Crystallography Reports*. **2023a**. Vol. 58. N 4. P. 575—580.

Rastsvetaeva R. K., Gridchina V. M., Varlamov D. A., Chukanov N. V., Jancev S. Crystal structure model of a potentially new mineral: Zn, Fe, Mn, Sb-analog of magneziohōgbomite-2N3S. *Crystallography Reports*. **2023b**. Vol. 68. N 7. P. 1073—1078.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Jančev S., Chukanov N. V. Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb—Zn—Sb—As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2018**. Vol. 60. N 8. P. 717—725.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Yanchev S., Viggasina M. F., Plechov P. Yu. New data on epidote-supergroup minerals: unusual chemical compositions, typochemistry, and Raman spectroscopy. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 827—842.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Jančev S. Mineralogy of copper in sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb mineralization of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 6. P. 598—606.

Wang S., Zheng K., Liu Q., Wang L., Feng X., Li H. Galena weathering in simulated alkaline soil: Lead transformation and environmental implications. *Sci. Total Environment*. **2021**. Vol. 755. N 2. Paper 142708.