ISSN 0869-6055

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

№ 3 · 2024

Состав слюд из пород и расплавных включений в кварце Li-F гранитов Орловского массива в Восточном Забайкалье, как генетический индикатор
Е. В. Баданина, Л. Ф. Сырицо, Е. В. Волкова, Р. Томас 3

Геохимия редкоземельных элементов и изотопный состав Sr силикатно-карбонатных пород из Зеленцовской копи (Кусинско-Копанский интрузивный комплекс, Южный Урал)
В. С. Стативко, А. Б. Кузнецов, С. Г. Скублов, Г. Е. Ратьковский, О. К. Каурова, Т. Л. Турченко 29

Проблемы оценки возраста Au-Pd минерализации месторождения Чудное (Приполярный Урал)
А. В. Козлов, В. Д. Корзников, В. В. Смоленский, С. К. Кузнецов, А. А. Савичев, А. С. Иванов, Е. А. Васильев 42

Моганит в агатах из шунгитовых пород Онежской палеопротерозойской структуры (Карелия)
Е. Н. Светова, О. Б. Лавров 64

Вариации химического состава минералов группы титанита из рудных скарнов Приладожья (Южная Карелия, Россия)
В. И. Иващенко 76

Разновидности ископаемых смол Южного Сахалина и особенности их молекулярной структуры
О. В. Мартиросян, М. А. Богдасаров 97

НАУКА
1727

Ч. CLIII, № 3, 2024

Состав слюд из пород и расплавных включений в кварце Li-F гранитов Орловского массива в Восточном Забайкалье как генетический индикатор

Е. В. Баданина, Л. Ф. Сырицо, Е. В. Волкова, Р. Томас 3

Геохимия редкоземельных элементов и изотопный состав Sr силикатно-карбонатных пород из Зеленцовской копи (Кусинско-Копанский интрузивный комплекс, Южный Урал)

В. С. Стативко, А. Б. Кузнецов, С. Г. Скублов, Г. Е. Ратьковский, О. К. Каурова, Т. Л. Турченко 29

Проблемы оценки возраста Au-Pd минерализации месторождения Чудное (Приполярный Урал)

А. В. Козлов, В. Д. Корзников, В. В. Смоленский, С. К. Кузнецов, А. А. Савичев, А. С. Иванов, Е. А. Васильев 42

Моганит в агатах из шунгитовых пород Онежской палеопротерозойской структуры (Карелия)

Е. Н. Светова, О. Б. Лавров 64

Вариации химического состава минералов группы титанита из рудных скарнов Приладожья (Южная Карелия, Россия)

В. И. Иващенко 76

Разновидности ископаемых смол Южного Сахалина и особенности их молекулярной структуры

О. В. Мартиросян, М. А. Богдасаров 97

Ч. CLIII, № 3, 2024

Composition in Micas from Rocks and Melt Inclusions in Quartz of Li-F Granites of the Orlovka Massif in Eastern Transbaikalia as a Genetic Indicator
E. V. Badanina, L. F. Syritso, E. V. Volkova, R. Thomas 3

REE Geochemistry and Sr Isotopic Composition of Silicate-Carbonate Rocks from the Zelentsovskaya Mine (Kusa-Kopan Intrusive Complex, Southern Urals)
V. S. Stativko, A. B. Kuznetsov, S. G. Skublov, G. E. Ratkovskiy, O. K. Kaurova, T. L. Turchenko 29

Problems of Dating the Au-Pd Mineralization of the Chudnoye Deposit (the Subpolar Urals)
A. V. Kozlov, V. D. Korznikov, V. V. Smolensky, S. K. Kuznetsov, A. A. Savichev, A. S. Ivanov, E. A. Vasiliev 42

Moganite in agates from shungite rocks of the Paleoproterozoic Onega Basin (Karelia)
E. N. Svetova, O. B. Lavrov 64

Variations in Chemical Compositions of Titanite Group Minerals from Ore Skarnes in the Ladoga Lake Region (South Karelia, Russia)
V. I. Ivashchenko 76

Varieties of Fossil Resins of South Sakhalin and Their Molecular Composition
O. V. Martirosyan, M. A. Bogdasarov 97

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, 3, с. 3–28

СОСТАВ СЛЮД ИЗ ПОРОД И РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ Li-F ГРАНИТОВ ОРЛОВСКОГО МАССИВА В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ КАК ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР

© 2024 г. Д. чл. Е. В. Баданина[1, *], д. чл. Л. Ф. Сырицо[1], Е. В. Волкова[1], Р. Томас[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия
[2]Im Waldwinkel 8, D-14662 Friesack, Germany
**e-mail: e.badanina@spbu.ru*

Поступила в редакцию: 14.06.2023
После доработки: 29.03.2024
Принята к публикации: 10.04.2024

На основе изучения химического состава породообразующих слюд и слюд из расплавных включений полного ряда дифференциатов Орловского массива Li-F гранитов в Восточном Забайкалье рассматриваются возможные механизмы формирования массива. Ранний этап с рядом эволюции слюд в породах (биотит — Li-содержащий глиноземистый аннит — Li-содержащий фенгит-мусковит), проявляющийся в синхронном накоплении Li и F в расплаве, слюде из породы и расплавных включений (онгонитовый тренд эволюции расплава), завершался образованием порфировидных микроклин-альбитовых гранитов с Li-содержащим фенгит-мусковитом и «сноуболл» кварцем. Именно расплав порфировидных гранитов претерпел дальнейшую эволюцию (кристаллизационное фракционирование, неоднократное проявление силикатно-солевых жидкостных несмесимостей, послемагматический метасоматоз), определившую развитие «апогранитового процесса». В составе расплавных включений в кварце порфировидных микроклин-альбитовых гранитов и более поздних амазонитсодержащих пород обнаружен исключительно безлитиевый высокоглиноземистый мусковит. Высокое содержание Li и F в стеклах этих расплавных включений, полученных после экспериментов по гомогенизации, свидетельствует о кристаллизации мусковита в гетерогенной системе из истощенного алюмосиликатного расплава, сосуществующего с обособившейся Li-F-содержащей гидросолевой фазой. Полученные результаты свидетельствуют о конвергентности механизма образования Li-Fe слюд, допускающего вероятность их кристаллизации как из флюидонасыщенного расплава (двуслюдяные граниты, порфировидные микроклин-альбитовые граниты, амазонитовые граниты юго-западного фланга массива и их пегматитоидные тела), так и в результате метасоматического перераспределения вещества (амазонитовые граниты основного купола) на поздне-постмагматическом этапе формирования Орловского массива.

Ключевые слова: Li-содержащий глиноземистый аннит, Li-содержащий фенгит-мусковит, ряд циннвальдита, ряд лепидолита, редкометальные Li-F граниты, расплавные включения, условия образования
DOI: 10.31857/S0869605524030019, **EDN:** PMBZLL

ВВЕДЕНИЕ

Литиево-железистым (Li-Fe) слюдам в свое время уделялось исключительно большое внимание, прежде всего благодаря открытию «апогранитов» (Беус и др.,

1962) и активной дискуссии о генезисе этих образований. Именно на этом материале была разработана номенклатура и классификация Li-Fe слюд (Лапидес и др., 1977), обычно рассматриваемая на треугольнике состава октаэдрических компонентов слюд (R^{3+}_{VI} +Ti_{VI} — Li — R^{2+}) в виде изоморфных рядов: биотит–лепидолит, мусковит–циннвальдит, мусковит–лепидолит. Присутствие Li-Fe слюд в субэффузивных аналогах редкометальных гранитов (РГ) — онгонитах, а также обнаружение их в составе кристаллизующихся из расплава минеральных фаз в экспериментальных системах онгонит, гранит–H_2O–HF (Коваленко, 1979; Труфанова, Глюк, 1986) послужили основанием для современных представлений о кристаллизации этих слюд из флюидонасыщенного гранитоидного расплава. С другой стороны, согласно термодинамическим расчетам, показана вероятность образования всего спектра Li-Fe слюд в режиме послемагматического метасоматоза при вариации их составов в процессе падения температуры и эволюции режима кислотности-щелочности (Сырицо и др., 1996).

В настоящее время магматический генезис РГ не вызывает сомнений, как и то обстоятельство, что кристаллизация флюидонасыщенной магмы, как правило, завершается интенсивным проявлением процессов постмагматического метасоматоза. Кроме того, экспериментальными исследованиями, в том числе на основе изучения расплавных включений (РВ), установлены явления жидкостных несмесимостей во флюидонасыщенных гранитоидных системах (Наумов и др., 1990; Veksler, Thomas, 2002; Badanina et al., 2004; Перетяжко и др., 2007; Thomas et al., 2009, 2016; Баданина и др., 2010; Щекина и др., 2013; Смирнов и др., 2017). В настоящем сообщении предпринята попытка рассмотреть характер соотношения этих процессов при формировании РГ на основе изучения составов породообразующих слюд и слюд из РВ в кварце полного ряда дифференциатов Орловского массива Li-F гранитов в Восточном Забайкалье. Этому массиву со времени открытия уделяется исключительно большое внимание (Бескин и др., 1994; Сырицо, 2002; Зарайский и др., 2004; Костицын и др., 2004; Badanina et al., 2004, 2006; Абушкевич, Сырицо, 2007; Thomas et al., 2009; Баданина и др., 2010; Breiter et al., 2019).

Как известно, состав регомогенизированных стекол РВ соответствует составу расплава породы и успешно используется для петрологических построений, в то время как состав отдельных минералов из РВ воспринимается менее однозначно. Это обстоятельство объясняется тем, что физико-химические условия кристаллизации минералов внутри включения, их ассоциация и последовательность образования могут не соответствовать таковым в пределах магматической камеры, где устанавливаются локальные равновесия между силикатным расплавом и сосуществующими фазами: кумулятом кристаллов, силикатно-гидросолевым расплавом, флюидом, газовой фазой. В таком случае локальное РВ может представлять одну какую-либо фазу, быстро загерметизированную в объеме минерала-хозяина, на которую оказывает влияние еще и граничный слой. Дальнейшая эволюция этого включения будет определяться составом минерала-хозяина и локальными P–T параметрами. Таким образом, порядок кристаллизации, коэффициенты распределения элементов, давление и температура кристаллизации в РВ могут существенно отличаться от условий магматической камеры в целом. К тому же из герметичной капсулы не уходят летучие — флюид может остаться в виде обособленного пузырька. В результате этих различий в РВ могут кристаллизоваться другие, нетипичные для породы минералы — магнетит, сподумен, которые могут забрать весь Fe и Li, оставляя чисто глиноземистую слюду — мусковит (Рейф, 1973, 1990; Швадус, 1980; Рёддер, 1987).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ХАНГИЛАЙСКОГО ИНТРУЗИВА

Хангилайский интрузив расположен в центральной части Агинско-Борщёвочной зоны Восточного Забайкалья в юго-западной части Монголо-Охотской герцинской складчатой области и представляет собой трещинную интрузию малых глубин, общий ареал которой по данным гравиметрических исследований составляет 24×22 км (Бескин и др., 1994). Геологическое строение интрузива с приведением соответствующих геологических схем неоднократно рассматривалось в литературе, в том числе и нами (Абушкевич, Сырицо, 2007, стр. 12, рис. 2; Баданина и др., 2023, стр. 378, рис. 1). Как следует из приводимых схем, на поверхности обнажается центральный Хангилайский массив биотитовых и мусковитовых гранитов и два массива-сателлита, сложенные рудоносными РГ различной геохимической и металлогенической специализации. Западный массив — Орловский, представлен Li-F амазонитовыми гранитами с танталовой минерализацией, восточный — Спокойнинский — низкофтористыми и малолитиевыми микроклин-альбитовыми гранитами с вольфрамовой минерализацией. Согласно U-Pb геохронологии по циркону (SHRIMP-2, ВСЕГЕИ), совпадающие значения возраста циркона из пород рассматриваемых массивов (Хангилайский массив — 140.3 ± 2.6 млн лет, MSWD = 0.75, Орловский массив — 140.6 ± 2.9 млн лет, MSWD = 1.2, Спокойнинский массив — 141.4 ± 2.4 млн лет, MSWD = 1.07) (Баданина и др., 2023) позволяют считать их образование практически одновременным.

Интрузив приурочен к зоне резкого структурного несогласия, разделяющей разновозрастные песчано-сланцевые толщи ононской свиты рифея и слабометаморфизованные алевропесчаниковые отложения зун-шивиинской свиты девон-каменноугольного возраста. Таким образом, рудоносные сателлиты располагаются во вмещающих породах различного состава и возраста. Особенностью строения рассматриваемого рудного узла является исключительно широкое развитие пород дайкового комплекса варьирующего состава и длительности формирования. Орловский массив целиком размещается в пределах выхода палеозойских трахириодацитов (235±2 млн лет), в то время как мощная крутопадающая дайка диабазов служит своего рода «покрышкой» для этого массива.

Массивы-сателлиты имеют зональное строение и представляют собой полные ряды дифференциатов, характерных для соответствующих типов РГ. Глубокие горизонты Орловского массива представлены порфировидными биотитовыми гранитами аналогичными гранитам Хангилайского массива (эродированное ядро) и более равномернозернистыми двуслюдяными гранитами с наличием двух слюд — Li-содержащего глиноземистого аннита и Li-содержащего фенгита-мусковита. Выше по вертикальному разрезу залегают среднеравномернозернистые порфировидные микроклин-альбитовые граниты со «сноуболл» кварцем и литиевым фенгитом-мусковитом. Характер контакта этих пород, детально описанный ранее (Залашкова, 1969, Бескин и др., 1994, Сырицо, 2001, Сырицо и др., 2002), многообразен: отмечается «постепенный переход» (Залашкова, 1969), указывается «резкий интрузивный, но термостатированный ... контакт между порфировидными гранитами первого комплекса ... и налегающими на них равномернокрупнозернистыми фенгит-мусковит-альбит-микроклиновыми гранитами третьего комплекса» (Бескин и др., 1994). Детальное изучение этого контакта приводит нас к выводу о секущем характере порфировидных гранитов относительно вмещающих биотитовых гранитов. Однако восприятие этого контакта осложняется метасоматическим воздействием новой фазы на вмещающие биотитовые граниты. Такое представление основано на специфическом характере изменения физиографии и состава обоих типов гранитов в приконтактовой зоне. Так, в биотитовых гранитах по мере приближения к порфировидным гранитам исчезают вкрапленники микроклина, увеличивается количество слюды, появляются крупные овоиды кварца. Постепенность этого перехода проявляется, прежде всего, в нарастании интенсивности замещения

коричневато-бурого биотита нижележащего гранита более светлоокрашенной слюдой с контрастной схемой плеохроизма (зеленовато-бурый — бесцветный) — Li-содержащим глиноземистым аннитом (раньше такая слюда называлась протолитионитом). Интервал такого замещения, в пределах которого происходит последовательное увеличение лития в составе слюды (Li_2O от 0.58 до 1.24 мас.%), прослеживается по скважинам 428 и 476 и достигает 70 метров. Со стороны порфиробластовых гранитов отмечается резкое укрупнение выделений калиевого полевого шпата, кварца и слюды местами до пегматоидного облика в виде маломощной зоны (до ≈ 20 см), трассирующей зону контакта (Сырицо и др., 2001).

Выше по разрезу прослеживается достаточно резкий переход порфиробластовых гранитов в мелкозернистые микроклин-альбитовые граниты и альбититы с зеленым высокоглиноземистым мусковитом. Однако, как указывает Н. Е. Залашкова (Залашкова, 1969, с. 14, рис. 4), «при просмотре больших шлифов (10×5 см) под микроскопом эта граница имеет постепенный и расплывчатый характер». Образование этих пород завершается интенсивным развитием процесса альбитизации вплоть до образования кавернозной структуры с участками выщелачивания кварца. Этот горизонт прослеживается только по керну скважин и не наблюдается в карьере, где представлен тектонически опущенный блок массива.

Переход этих пород в амазонит-альбитовые породы апикальной части массива с широким спектром состава Li-Fe слюд является постепенным и проявляется в нарастании интенсивности замещения зеленого мусковита железистым лепидолитом, появлении топаза и амазонита. Принципиально иной характер контакта этих пород прослеживается по скважине 170, пройденной в 450 м к ЮЗ от массива в 1979 году А. М. Гребенниковым при добуривании флангов месторождения. Здесь на глубине 199.2 м под покрышкой сланцев обнаружена лепидолит-амазонитовая залежь мощностью 60 метров, нижний контакт которой с микроклин-альбитовыми гранитами с зеленым мусковитом резкий и фиксируется мощной (до 6 м) зоной дробления последних. Наличие в амазонитсодержащих породах верхних горизонтов массива разнообразных ксенолитов микроклин-альбитовых гранитов с зеленым мусковитом, в том числе имеющих нередко округлую ожелезненную поверхность, позволяет предполагать более раннюю кристаллизацию этих пород по сравнению с амазонитовыми гранитами.

Апикальная часть массива отличается многообразием минеральных парагенезисов и характером их обособлений: в том числе, пологозалегающих кварц-амазонитовых пегматоидных тел в массиве и в виде крутопадающих дайковых тел за его пределами. Особое внимание привлекают цвиттероподобные циннвальдит-топаз-альбитовые метасоматиты с углистым веществом и обильными выделениями берилла, получившие развитие на контакте с дайкой диабазов.

Как видно из рис. 1, вертикальный разрез главного купола имеет четко выраженное зональное строение, границы которого повторяют контуры поверхности купола и резко сужаются на флангах. В пределах Орловского массива, помимо основного купола, являющегося танталовым месторождением, отмечаются два малых периферийных участка безрудных амазонитовых гранитов (т. н. забалансовые участки) характеризующиеся рядом минералогических и геохимических особенностей. Так, юго-западный, несколько обособленный участок, приуроченный к наиболее пологой части массива, сложен пегматоидными амазонитовыми гранитами, с многочисленными миаролами, кристаллами резко уплощенного бесцветного берилла, топаза, шестоватых агрегатов зеленовато-синего индиголита, по составу железистого эльбаита (Баданина и др., 2003), характерно обилие прожилков натечного криптомелана. По яркой окраске амазонита и парагенезису минералов этот участок сходен с пегматоидным телом экзоконтакта апикальной части Орловского массива («Голубая Дама», по А. И. Гинзбургу).

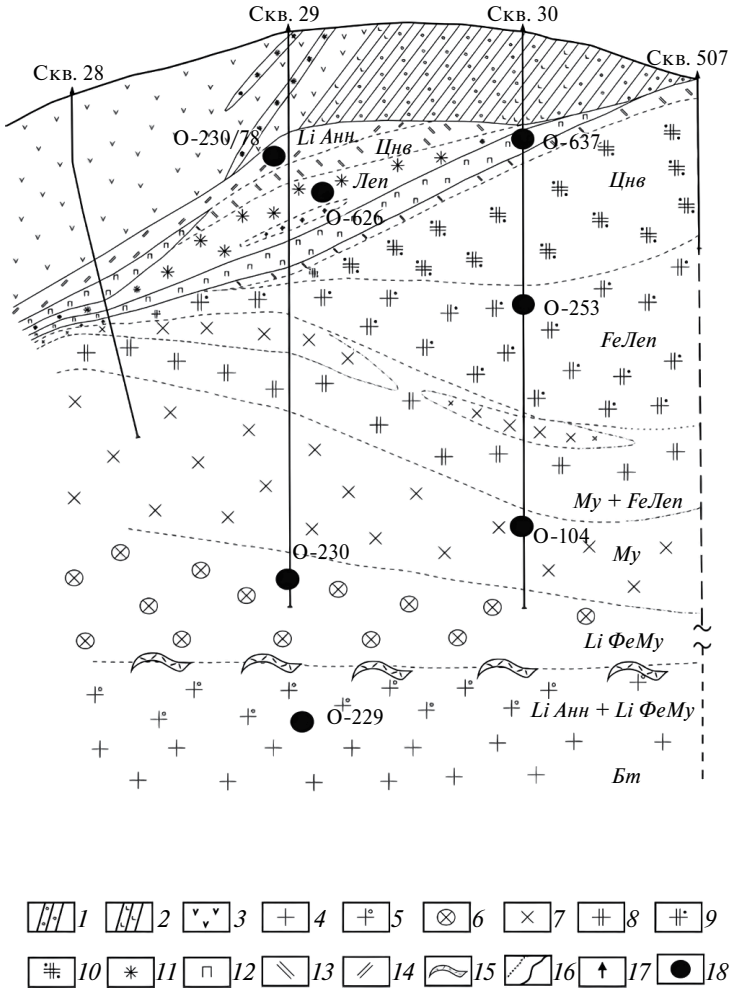

Рис. 1. Схематический широтный геологический разрез Орловского массива по профилю скважин 28, 29, 30, 507.
1 — терригенно-осадочные породы, *2* — прослои трахириодацитов, *3* — дайка лампрофиров догранитного возраста, 4—11 — граниты: *4* — порфировидные биотитовые, *5* — двуслюдяные, *6* — порфиробластовые микроклин-альбитовые с гороховидным кварцем, *7* — микроклин-альбитовые с зеленым мусковитом, *8* — амазонит-альбитовые с железистым лепидолитом и зеленым мусковитом, *9* — амазонит-альбитовые с железистым лепидолитом, *10* — амазонит-альбитовые с циннвальдитом, *11* — альбит-амазонитовые с лепидолитом; *12* — кварц-амазонит-альбитовые пегматоидные тела, *13* — циннвальдит-топазовый грейзен эндоконтакта, *14* — топаз-Li-содержащий глиноземистый аннитовый грейзен с бериллом экзоконтакта, *15* — маломощные пегматоидные кварц-полевошпатовые тела на границе двуслюдяных и порфиробластовых гранитов, *16* — границы постепенные (а) и резкие (б), *17* — разведочные скважины, *18* — места отбора проб.
Fig.1. Schematic latitudinal geological section of the Orlovka massif according to the profile of wells 28, 29, 30, 507.
1 — terrigenous-sedimentary rocks, *2* — strata of trachyriodacites, *3* — dyke of lamprophyres of the pre-granite age, *4—11* — granites: *4* — porphyritic biotite, *5* — two-mica, *6* — porphyroblast microcline-albite with pea-shaped quartz, *7* — microcline–albite with green muscovite, *8* — amazonite-albite with Fe-rich lepidolite and green muscovite, *9* — amazonite-albite with Fe-rich lepidolite, *10* — amazonite-albite with zinnwaldite, *11* — albite-amazonite with lepidolite, *12* — quartz-amazonite-albite pegmatoid bodies, *13* — zinnwaldite-topaz endocontact greisen; *14* — topaz-Li-annite greisen with beryl from exocontact, *15* — low-thin pegmatoid quartz–feldspar bodies on the boundary of two-mica and porphyroblast granites, *16* — gradual (a) and sharp (b) boundaries, *17* — exploration wells, *18* — sampling sites.

РАЗНОВИДНОСТИ СЛЮД И ИХ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Наиболее ранней слюдой гранитов Хангилайского интрузива является биотит, для которого характерна темно-коричневая окраска и обилие включений акцессорных минералов, среди которых преобладают эвксенит и циркон. Биотит образует вытянутые пластинки таблитчатой формы размером до 3—5 мм в поперечнике, плеохроирующие в темно-бурых тонах по *N*g, светло-коричневых, желтоватых по *N*p. В отличие от этого биотита в двуслюдяных гранитах глубоких горизонтов Орловского массива преобладает более светлоокрашенная слюда с золотистым оттенком. Эта слюда имеет менее контрастную схему плеохроизма от коричневатых тонов с зеленоватым оттенком, до бесцветных и по составу соответствует Li-содержащему глиноземистому анниту.

В Орловском массиве выделяются четыре разновидности мусковита, различающихся по приуроченности к разным типам пород, характеру выделения и химическому составу (табл. 1). Наиболее ранним является светло-коричневый мусковит-1 из порфировидных двуслюдяных гранитов, для которого характерны включения циркона, апатита и, особенно, эвксенита. Мусковит-2 является породообразующим минералом порфировидных микроклин-альбитовых гранитов, где образует крупные — 3—5 мм, хорошо оформленные пластинки серого с буроватым оттенком цвета, для которых характерны включения монацита, Ta-содержащего рутила, реже колумбита. Мусковит-3 характерен для вышележащего горизонта мелкозернистых микроклин-альбитовых гранитов и альбититов. Эта слюда образует мелкие чешуйки светло-зеленого цвета, тесно ассоциирующие с альбитом и флюоритом, и является отчетливо более поздней по отношению к серому мусковиту-2, интенсивно замещая последний. Породы такого состава образуют реликтовые участки во всех вышележащих зонах, создавая впечатление, что все последующие парагенезисы с литиевыми слюдами развивались на основе микроклин-альбитовой матрицы порфировидных гранитов. Мусковит-4 выделен в составе вышележащих амазонитовых пород в ассоциации с железистым лепидолитом.

Амазонитовые граниты с литиевыми слюдами залегают в Орловском массиве на микроклин-альбитовых гранитах с зеленым мусковитом, представляющих собой мощный (до 130 м) горизонт в массиве (рис. 1, 2). При этом для контакта этих пород характерна переходная зона (до 40—60 м), в которой прослеживается замещение зеленого мусковита грязновато-серым железистым лепидолитом. Это замещение развивается послойно и от периферии чешуек к центру, в результате чего образуются агрегативные пачки изогнутых пластинок смешаннослойного типа, где слои мусковита чередуются со слоями лепидолита, напоминающими в миниатюре структуру «барботова глаза». Постепенно в разрезе пород снизу вверх количество литиевой слюды возрастает, а размер чешуек увеличивается до 3—5 мм. В апикальной части массива слюда приобретает вид хорошо оформленных прозрачных пластинок, нередко с вкрапленностью игольчатого танталита. На западном наиболее пологом фланге прослеживается эндоконтактовая зона амазонитовых гранитов со специфическим розоватым лепидолитом. Наиболее сложный характер строения приконтактовой зоны и смена состава слюд характерны для участка массива на контакте с дайкой диабазов и прослоями трахириодацитов. Как видно из рис. 1, над пегматоидным телом располагается зона амазонитовых гранитов с лепидолитом, выше амазонитовые граниты с циннвальдитом. Непосредственно зона контакта представлена цвиттероподобными породами мощностью до 8 метров Li-содержащий глиноземистый аннит-альбит-топазового состава с примазками углистого вещества и обильными выделениями желтовато-зеленого берилла.

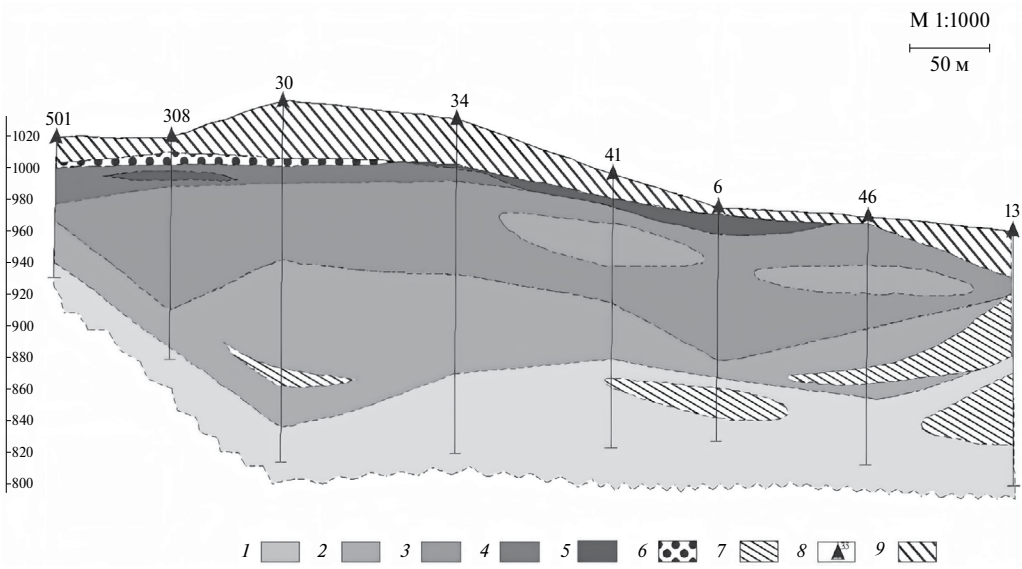

Рис. 2. Распределение типов слюд в породах вертикального меридионального разреза Орловского массива. *1* — зеленый мусковит, *2* — зеленый мусковит и железистый лепидолит, *3* — железистый лепидолит, *4* — циннвальдит, *5* — лепидолит, *6* — Li-содержащий аннит, *7* — линзы бесслюдяных альбититов, *8* — буровые скважины и их номера, *9* — вмещающие породы.

Fig. 2. Distribution of the mica type in the rocks of the vertical meridional section of the Orlovka massif. *1* — green muscovite, *2* — green muscovite and Fe-rich lepidolite, *3* — Fe-rich lepidolite, *4* — zinnwaldite, *5* — lepidolite, *6* — Li-rich annite, *7* — lenses of mica-free albitites, *8* — drilling wells and their numbers, *9* — host rocks.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав слюд Орловского массива с обсуждением схем изоморфизма и эволюции в ряду последовательности образования пород представлен нами ранее на основе 78 полных силикатных анализов мономинеральных фракций слюд, где содержания редких щелочных элементов определены методом фотометрии пламени, фтор определен методом ион-селективных электродов (Сырицо, 2002). В табл. 1 приведены представительные анализы слюд для оценки соответствия расчетного содержания лития определенному инструментально, а также оценки соотношения Fe^{3+} и Fe^{2+}. Однако в настоящем исследовании основное внимание уделяется сопоставлению состава слюды из породы и РВ, что потребовало выполнения анализов *in situ* в двустороннеполированных пластинках единым однотипным электронно-зондовым методом. В основу исследования положены 350 анализов слюд из пород, расплавных и кристаллических включений в кварце, выполненных методом рентгеноспектрального микрозондового анализа (CAMECA SX-100, Геоисследовательский центр, Потсдам и Геологическая служба Германии, Ганновер). Зондированию подвергались центральные гомогенные части чешуек слюд. И только для зонального мусковита из КВ в кварце из мусковит-микроклин-альбитовых гранитов (О-104/01) приведены анализы в одном кристалле от центра к краю. При электронном зондировании слюд использовались четыре кристалл-дифракционных (волновых) спектрометра с пучком с силой тока 20 mA и напряжением 15 kV. Размер пучка 10 μm для анализа минералов и 20—40 μm для анализа стекол РВ. Описание аналитических условий, калибровки стандартов и оценки аналитических ошибок для данного оборудования базируется на работе (Jochum et al., 2000). В табл. 2 приведены представительные анализы из этой выборки. Содержания редких элементов в силикатных стеклах РВ определялись

в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН) на ионном микрозонде CAMECA IMS4f. Ток зонда составлял 5—7×10—9 нА, диаметр сфокусированного пучка варьировал в пределах 10—15 мкм. Набор интенсивности производился в пяти циклах с общим временем 25—30 мин. Погрешность анализа составляет менее 10 отн. % для большинства элементов. Как известно, при изучении состава слюд микрозондовым методом наибольшую сложность представляет оценка концентраций лития. Для решения используются эмпирические формулы Г. Тишендорфа, полученные с учетом корреляционных связей Li с Rb, F, Si и Mg (Tischendorf, 1997). Для контроля достоверности расчетных данных нами использовались корреляционные зависимости элементов на основе данных, полученных для слюд Li-F гранитов Забайкалья (Тургинский, Этыкинский и Орловский массивы) методом фотометрии пламени. Результаты сопоставления этих данных представлены на рис. 3, из которого следует, что, оценка концентрации Li по F (рис. 3*а*) и по Rb (рис. 3*б*), особенно для слюд с высокой концентрацией лития (Li_2O более 2.5 мас.%) представляется нецелесообразной. Мало того, выявляется различие в характере связей Li—F для слюд различных рудных узлов, что подтверждается расчетом уравнений регрессии и коэффициентов корреляции. Как видно из рис. 3*в*, наиболее приемлемой для триоктаэдрических Li-Fe слюд является корреляционная связь Li—Si, что позволяет оценивать содержания лития по формуле Тишендорфа $Li_2O = (0.289 \times SiO_2) - 9.658$. Зависимость является значимой для всего интервала вариаций в содержаниях Li_2O (от 0.1 до 6 мас. %). Гораздо большую сложность представляет оценка концентрации лития в диоктаэдрических слюдах, расчет которой с б*о*льшими погрешностями проводился по содержанию F ($Li_2O = 1.579 \times F^{1.45}$). В этом случае приходится рассчитывать лишь на тенденции в распределении лития.

Таблица 1. Химический состав слюд (по данным силикатного анализа, мас.%) из пород Хангилайского и Орловского массивов

Table 1. The chemical composition of micas (according to silicate analysis data, wt%) from rocks from Khangilay and Orlovka massifs

Тип пород*	Бт	Двуслюдяные		Ми-Аб	Му-Ми-Аб		Амаз с Fe Леп	Амаз с Леп	Амаз с Цнв	Цнв-Аб-Топ
Номер образца	270	285		1199	222		182	369	1098	267
Тип слюды**	Бт	Li Анн	Му	Му	Му серый	Му зеленый	Fe Леп	Леп	Цнв	Цнв
SiO_2	36.20	38.50	45.7	45.5	49.00	46.68	48.20	52.34	48.40	43.67
TiO_2	2.36	2.50	0.55	0.56	0.24	0.21	0.09	0.13	0.09	0.10
Al_2O_3	19.39	18.46	29.97	27.71	30.03	32.71	20.12	19.24	22.00	22.30
Fe_2O_3	2.47	5.12	3.99	2.06	0.26	0.25	0.26	0.08	1.26	2.12
FeO	18.05	15.3	2.39	4.13	2.03	0.70	3.50	1.43	2.56	9.42
MnO	0.36	0.66	0.25	0.70	1.05	0.56	2.51	1.80	4.51	0.86
MgO	5.60	1.8	2.10	1.10	0.10	0.50	0.63	0.37	0.23	3.26
CaO	1.11	0.58	0.20	0.69	0.45	0.55	0.58	0.55	0.78	0.35
Na_2O	0.15	0.42	0.42	0.40	0.39	0.49	0.38	0.31	0.68	0.20
K_2O	8.48	9.10	8.93	10.22	10.05	11.16	9.50	10.00	10.50	9.66
Li_2O	0.52	1.13	0.71	1.00	2.16	0.35	4.54	5.98	4.04	2.48
Rb_2O	0.17	0.28	0.33	0.68	0.86	0.58	1.10	1.46	0.90	0.88
Cs_2O	0.04	0.16	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.06	0.02	0.04

Таблица 1 (*окончание*)

Тип пород*	Бт	Двуслюдяные		Ми-Аб	Му-Ми-Аб		Амаз с Fe Леп	Амаз с Леп	Амаз с Цнв	Цнв-Аб-Топ
Номер образца	270	285		1199	222		182	369	1098	267
Тип слюды**	Бт	Li Анн	Му	Му	Му серый	Му зеленый	Fe Леп	Леп	Цнв	Цнв
F	1.79	2.50	2.01	2.50	2.20	1.91	5.20	8.73	7.20	2.55
O=F	0.75	1.05	0.84	1.05	0.92	0.80	2.18	3.67	3.02	1.07
Сумма	95.94	95.45	96.73	96.23	97.47	95.85	93.63	98.81	100.15	96.83
Коэффициенты в формуле										
Na	0.02	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.03	0.04	0.09	0.03
K	0.82	0.88	0.77	0.90	0.85	0.96	0.86	0.87	0.92	0.88
Ca	0.09	0.05	0.02	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.06	0.03
Rb	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	0.94	1.01	0.85	1.04	0.97	1.09	0.98	1.01	1.11	0.97
Li	0.16	0.35	0.19	0.28	0.58	0.10	1.30	1.63	1.12	0.71
Fe^{3+}	1.14	0.30	0.20	0.11	0.01	0.01	0.01	0.00	0.07	0.11
Fe^{2+}	0.14	0.98	0.14	0.24	0.11	0.04	0.21	0.08	0.15	0.56
Mg	0.64	0.20	0.21	0.11	0.01	0.05	0.07	0.04	0.02	0.35
Mn	0.02	0.04	0.01	0.04	0.03	0.03	0.14	0.10	0.26	0.05
Ti	0.14	0.14	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	0.49	0.59	1.47	1.42	1.59	1.76	1.11	1.09	1.11	0.97
Сумма	2.73	2.59	2.25	2.23	2.35	2.00	2.84	2.96	2.72	2.76
Al	1.25	1.07	0.91	0.85	0.75	0.84	0.58	0.45	0.68	0.90
Si	2.75	2.93	3.09	3.15	3.25	3.16	3.42	3.55	3.32	3.10
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
OH	1.57	1.40	1.57	1.45	1.54	1.59	0.83	0.13	0.44	1.43
F	0.43	0.60	0.43	0.55	0.46	0.41	1.17	1.87	1.56	0.57
Сумма	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. Формулы рассчитаны на 22 заряда. *Типы пород: Бт — биотитовые граниты, Двуслюдяные — двуслюдяные граниты, Ми-Аб — порфировидные микроклин-альбитовые граниты с литиевым фенгит-мусковитом, Му-Ми-Аб — мусковит-микроклин-альбитовые ганиты с зеленым мусковитом, Амаз с Fe Леп — амазонитовые граниты с железистым лепидолитом, Амаз с Леп — амазонитовые граниты с лепидолитом, Амаз с Цнв — амазонит-альбитовые граниты с циннвальдитом, Цнв-Аб-Топ — циннвальдит-альбит-топазовый грейзен. **Типы слюд: Бт — биотит, Му — мусковит, Li Анн — Li-содержащий глиноземистый аннит, Цнв — циннвальдит, Fe Леп — железистый лепидолит.

Гомогенизация раскристаллизованных РВ для 10 проб кварца проводилась в автоклавах с высоким давлением (2 кбар) и быстрой закалкой в интервале температур 600—750 °С в экспериментальной гидротермальной лаборатории Геоисследовательского центра Потсдама и лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Кильского университета им. Кристиана Альбрехта. Длительность эксперимента 24 часа.

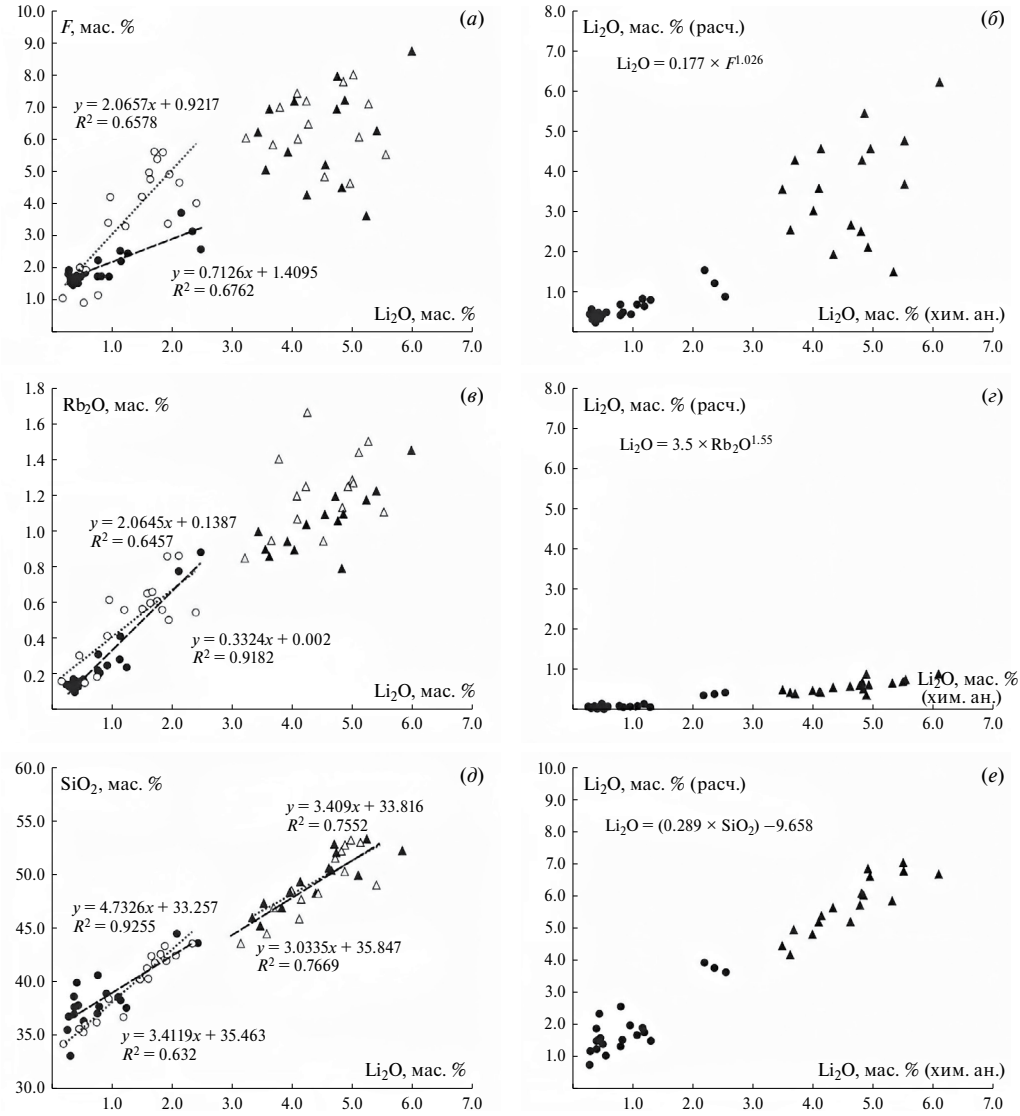

Рис. 3. Оценка концентрации лития в слюдах на основе расчета по эмпирическим формулам Г. Тишендорфа (Tischendorf, 1997) и ее корреляция с данными химического анализа (фотометрия пламени): по содержанию фтора (*а*, *б*), рубидия (*в*, *г*) и кремния (*д*, *е*).
Кружки — Li-содержащие глиноземистые анниты, треугольники — собственно Li-Fe слюды, затемненные значки — Орловский массив, незакрашенные значки — Тургинский и Этыкинский массивы.
Fig. 3. Estimation of lithium concentration in micas based on calculation by the empirical formulas of G. Tischendorf (1997) and its correlation with chemical analysis data (flame photometry): according to the content of fluorine (*а*, *б*), rubidium (*в*, *г*) and silicon (*д*, *е*).
Cirles, Li-rich annite, triangles, Li-Fe mica, darkened symbols, Orlovka massif, empty symbols, Turga and Etyka massifs.

Чаще всего достигалась полная гомогенизация включений, однако для некоторых РВ, размер которых превышал 100 мкм, получены водонасыщенные стекла с 2-х фазными флюидными пузырьками, в водно-солевом растворе которых методом рамановской

спектроскопии установлено обилие H_3BO_3, а в газовой фазе — CO_2, N_2, H_2, что говорит о плохой растворимости в расплаве летучих и о готовности их к быстрому отделению.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЛЮД ИЗ ПОРОД

В соответствии с современной номенклатурой слюд (Rieder et al., 1998) биотиты Хангилайского массива относятся к промежуточным членам аннит-флогопитового и сидерофиллит-истонитового рядов. От среднего состава биотитов из гранитов эти слюды отличаются пониженным содержанием Mg и, напротив, повышенными содержаниями Fe и Al, редких щелочных элементов и фтора, что типично для слюд из РГ. Характерной особенностью слюд является также иное соотношение закисного и окисного железа с резким преобладанием первого (табл. 1) (Сырицо, 2002). При пересчете анализов биотитов на кристаллохимические формулы обнаруживается обычный для слюд из редкометальных гранитов дефицит ионов октаэдрической координации, тем больший, чем выше содержание трехвалентных катионов. Биотиты глубоких горизонтов Орловского массива отличаются от хангилайских слюд заметно меньшими содержаниями Mg и Ti и более высокими — Li, Rb, F. По классификации (Лапидес и др., 1977) эти слюды отвечают составу протолитионита. В классификации ММА (Rieder et al., 1998) этот термин исключен, в качестве замены для него предлагаются два термина: литиевый аннит или литиевый сидерофиллит. Как следует из табл. 2, в тетраэдре изучаемой нами слюды выдерживается отношение Al: Si, как 1:3, что характерно для аннита. Повышенные содержания Al (до 1 атома на формулу, а. ф.) и Li (до 0.5 а. ф.) в октаэдре приводят нас к термину Li-содержащий глиноземистый аннит. На тройной диаграмме (рис. 4) фигуративные точки составов биотита и Li-содержащего глиноземистого аннита образуют весьма компактные и в то же время достаточно обособленные поля (поля 1 и 2).

Кристаллохимические особенности мусковита Хангилайского интрузива соответствуют изоморфным смесям диоктаэдрических мусковитового и селадонитового компонентов и триоктаэдрического литиево–железистого компонента, образующих изоморфную серию мусковит-циннвальдит. При обсуждении особенностей химизма этого мусковита особенно остро ощущается необходимость выделения разновидностей слюд из РГ, предложенная в свое время в отечественной литературе (Лапидес и др., 1977). Так, наиболее ранний мусковит из двуслюдяных гранитов Хангилайского массива соответствуют Li-содержащему фенгит-мусковиту. Как показано ранее (Сырицо, 2002), избыток суммы катионов позиции *Y* против теоретического достигает здесь 0.24 а. ф. при содержании R^{2+} до 0.44 а. ф., что составляет 20 % октаэдрического заполнения, в то время как содержание лития не превышает 5 % суммы катионов октаэдра, составляя всего 0.04—0.11 а. ф. Это свидетельствует о преобладании здесь «фенгитовой» схемы изоморфизма $R^{2+}_{VI} + Si = Al_{VI} + Al_{IV}$. В эту же группу слюд попадает наиболее ранний мусковит-1 из двуслюдяных гранитов Орловского массива, отличающиеся от слюд Хангилайского массива несколько повышенным содержанием R^{2+} (до 0.59 а. ф., что составляет уже 27 % от суммы катионов октаэдрической координации) и лития (до 0.19 а. ф.). Мусковит -2 из порфировидных гранитов попадает уже в группу литиевого фенгит–мусковита. Среди рассматриваемого мусковита эти слюды характеризуются наибольшим содержанием закисного железа, высоким содержанием лития (до 0.44 а. ф.) и, как следствие, максимальным избытком катионов в октаэдрической позиции (до 0.48 а. ф. против теоретического). На диаграмме R^{3+}– Li — R^{2+} (рис. 4) эти слюды занимают обособленное положение (поле 3), попадая частично в область разрыва смесимости ди-триоктаэдрических слюд и нарушая известное представление о едином изоморфном ряде литиево-железистых слюд в редкометальных гранитах от биотита до лепидолита. Особенности состава этих слюд, наличие среди них нестандартных для мусковита политипов ($2M_1$+1M, 1M, 3T) (Михайлова и др., 2000) подтверждают представление о специфике условий кристаллизации этих пород (Баданина и др., 2010). Зеленый мусковит, замещающий эти слюды характеризуется низким

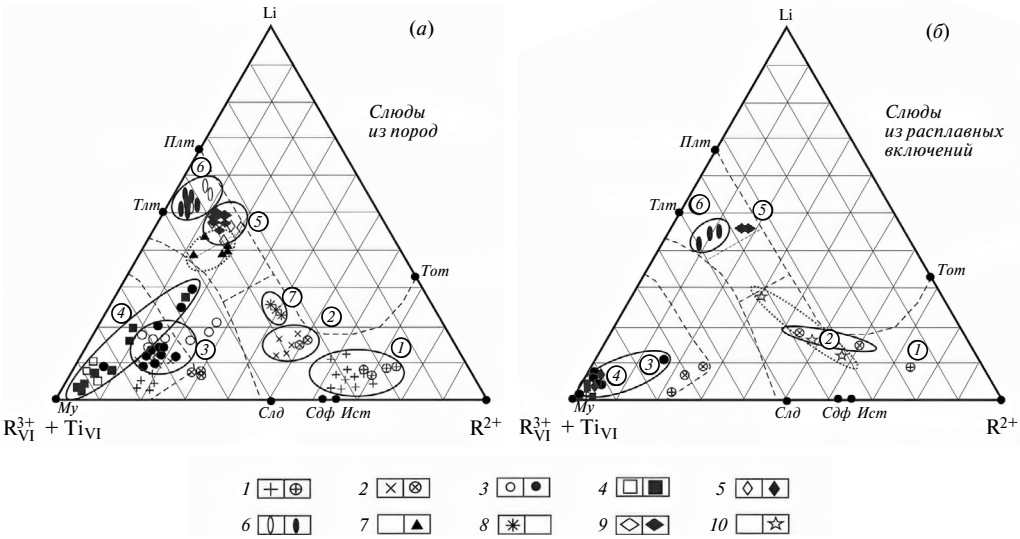

Рис. 4. Составы слюд из пород (*а*) и расплавных включений в кварце (*б*) Хангилайского и Орловского массивов (первый символ — по данным «мокрой химии», второй символ — по данным микрозондового анализа). Штриховые линии — границы областей составов ди- и триоктаэдрических слюд. Точечные линии — границы полей разновидностей. Разновидности пород: Хангилайский массив: *1* — биотитовые граниты, Орловский массив: *2* — двуслюдяные граниты, *3* — порфировидные микроклин-альбитовые граниты, *4* — альбититы с зеленым мусковитом, *5* — амазонит-альбитовые граниты с железистым лепидолитом, *6* — амазонитовые граниты с лепидолитом, *7* — пегматоиды, *8* — циннвальдит-альбит-топазовые грейзены эндо-экзоконтакта, ЮЗ участок: *9* — амазонитовые граниты с железистым лепидолитом, *10* — пегматоиды. Цифры в кружках: 1 — биотит, 2 — Li-содержащий глиноземистый аннит, 3 — Li-содержащий фенгит-мусковит, 4 — мусковит, 5 — Fe лепидолит, 6 — лепидолит, 7 — циннвальдит. *Му* — мусковит, *Тлт* — трилитионит, *Плт* — полилитионит, *Тот* — тайниолит, Фл — флогопит, *Ан* — аннит, *Ист* — истонит, *Сдф* — сидерофиллит, *Слд* — селадонит. Классификация и номенклатура слюд по (Лапидес и др., 1977).

Fig. 4. Compositions of micas from rocks and melt inclusions in quartz of the Khangilai and Orlovka massifs (the first symbol — according to wet chemistry, the second symbol — according to microprobe analysis).
Dashed lines are the boundaries of the regions of di- and trioctahedral mica compositions. Dotted lines are the boundaries of the fields of varieties. Rock varieties: Khangilay massif: *1* — biotite granites, Orlovka massif: *2* — two-mica granites, *3* — porphyroblast microcline-albite granites, *4* — albitites with green muscovite, *5* — amazonite-albite granites with Fe-rich lepidolite, *6* — amazonite granites with lepidolite, *7* — pegmatoids, *8* — zinnwaldite-albite-topaz greisens of endo- and exocontacts, SW site: *9* — amazonite granites with Fe-rich lepidolite, *10* — pegmatoids. The numbers in the circles are: 1 — biotite, 2 — Li-rich annite, 3 — Li-rich phengite-muscovite, 4 — muscovite, 5 — Fe-rich lepidolite, 6 — lepidolite, 7 — zinnwaldite. *Му,* muscovite, *Тлт,* trilithionite, *Плт,* polylithionite, *Тот,* tainiolite, *Фл,* phlogopite, *Ан,* annite, *Ист,* eastonite, *Сдф,* siderophyllite, *Слд,* celadonite. Classification and nomenclature of micas from (Lapides et al., 1977).

содержанием лития (0.09—1.15 а. ф.) и магнезиально-железистого компонента (до 0.17 а. ф.), представляя стандартный мусковит. Тем не менее, составы мусковита-3 занимают на классификационной диаграмме вытянутое вдоль оси $R^{3+}{}_{VI}+Ti_{VI}$ — Li поле, свидетельствующее о существенной вариации состава этих слюд. В отличие от мусковита-3, в зеленом мусковите-4, ассоциирующем с лепидолитом и амазонитом в эндоконтактовой зоне, отмечается, напротив, весьма высокое содержание лития (до 0.58 а. ф.), в нем повышено содержание закисного железа, марганца.

В составе литиевых слюд основного объема Орловского массива наиболее распространенной слюдой является железистый лепидолит, слюда трилитионит-полилитионитового ряда с существенной примесью железистой компоненты (до 0.58 а. ф. в ячейке), что составляет 28 % минального состава слюды. На классификационной диаграмме (рис. 4) эти слюды образуют поле 5. В это же поле попадают Li-Fe слюды юго-западного фланга

массива с аномально высоким содержанием марганца (до 0.26 а. ф.), что составляет 33% масутомелитового минала. Лепидолит апикальной части массива (поле 6) отличается от лепидолита нижележащего горизонта более стехиометрическим составом, меньшим содержанием железа (FeO до 1.05 мас.%), повышенным — марганца (MnO до 2.08 мас.%) и, в то же время, самым высоким содержанием фтора (до 9.36 мас.%) и лития (Li_2O до 5.65 мас.%), т. е. эта слюда является практически безводной. Составы цинвальдита цвиттероподобных пород с бериллом эндо-экзоконтакта образуют поле 7. Именно в этих породах были обнаружены специфические 4-х фазные силикатно-гидросолевые РВ в берилле, допускающие участие в их образовании силикатно-солевой субстанции (Thomas et al., 2009).

Таблица 2. Химический состав слюд (мас.%) из пород (П), кристаллических (КВ) и расплавных (РВ) включений в породообразующем кварце Хангилайского и Орловского массивов

Table 2. The chemical composition of micas (wt %) from rocks (R), crystal (CI) and melt inclusions (MI) in rock-forming quartz from Khangilay and Orlovka massifs

Параметр	Хангилайский массив				Орловский массив			
Номер образца	Бт граниты (Х-343/01)				Двуслюдяные граниты (О-229/01)			
Носитель***	П	П	РВ	РВ	П	П	РВ	РВ
Тип слюды	Бт	Му	Бт	Му	Li-Анн	Му	Li-Анн	Му
SiO_2	35.94	47.43	35.66	45.46	37.87	42.74	38.92	46.24
TiO_2	3.27	2.13	3.24	0.39	1.91	0.90	0.06	0.76
Al_2O_3	16.70	27.27	17.39	32.80	19.64	25.92	22.34	27.81
FeO_{total}	20.95	4.01	21.61	1.65	16.22	8.13	17.73	7.85
MnO	0.52	0.09	0.38	0.03	0.85	0.38	1.66	0.32
MgO	5.67	2.47	4.49	0.04	2.15	1.65	0.05	1.48
CaO	0.00	0.01	0.00	0.00	0.17	0.03	0.01	0.00
Na_2O	0.08	0.10	0.04	0.28	0.16	0.21	0.11	0.15
K_2O	9.20	10.15	9.20	10.55	8.24	9.76	9.30	8.85
Li_2O*	0.73	0.13	0.65	0.08	1.29	0.55	1.59	0.67
Rb_2O	0.20	0.18	0.05	0.13	0.53	0.48	0.91	0.56
Cs_2O	0.03	0.04	0.00	0.19	0.01	0.04	0.10	0.02
F	1.47	0.99	1.27	0.00	2.10	1.26	2.48	2.19
B_2O_3	—			1.05	—			
O=F	0.62	0.41	0.53	—	0.88	0.53	1.04	0.92
Сумма	94.15	94.58	93.46	92.64	90.23	91.53	94.22	95.97
Коэффициенты в формуле								
Na	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.02
K	0.92	0.89	0.93	0.92	0.83	0.92	0.91	0.78
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Rb	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.02	0.04	0.02
Cs	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	0.94	0.91	0.94	0.97	0.90	0.97	0.98	0.83
Li	0.23	0.04	0.21	0.02	0.41	0.16	0.49	0.19
Fe_{total}	1.37	0.23	1.43	0.09	1.07	0.50	1.14	0.45
Mg	0.66	0.25	0.53	0.00	0.25	0.18	0.01	0.15
Mn	0.03	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.10	0.02
Ti	0.19	0.11	0.19	0.02	0.11	0.05	0.00	0.04
Al	0.36	1.46	0.44	1.81	0.82	1.38	1.01	1.46
Сумма	2.86	2.09	2.82	1.96	2.73	2.29	2.75	2.31
Al	1.18	0.75	1.18	0.83	1.01	0.86	1.01	0.80

Таблица 2 (*продолжение*)

Параметр	Хангилайский массив				Орловский массив			
Номер образца	Бт граниты (Х-343/01)				Двуслюдяные граниты (О-229/01)			
Носитель***	П	П	РВ	РВ	П	П	РВ	РВ
Тип слюды	Бт	Му	Бт	Му	Li-Анн	Му	Li-Анн	Му
Si	2.82	3.25	2.82	3.11	2.99	3.14	2.99	3.20
B	—			0.06	—			
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
OH	1.63	1.79	1.68	—	1.48	1.71	1.40	1.52
F	0.37	0.21	0.32	—	0.52	0.29	0.60	0.48
Сумма	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Параметр	Орловский массив							
Тип породы Номер образца	Ми-Аб граниты с Li ФеМу (О-230/01)			Му-Ми-Аб граниты с зеленым Му (О-104/01)				
Носитель	П	КВ	РВ	П	П	КВ	КВ	КВ
Тип слюды	Му	Li-Анн	Му	Му серый	Му зеленый	Му	Му	Му
	—					*1***	*2*	*3*
SiO_2	47.30	39.22	46.62	45.23	47.25	46.58	45.35	46.29
TiO_2	0.34	1.97	0.05	0.15	0.04	0.06	0.39	0.33
Al_2O_3	26.72	16.67	34.84	28.46	35.66	34.46	29.60	28.35
FeO_{total}	4.28	21.58	1.12	5.23	0.89	1.27	3.77	4.74
MnO	1.38	0.28	0.37	3.04	0.37	0.56	1.24	1.63
MgO	0.56	4.60	0.02	0.07	0.00	0.01	0.10	0.09
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na_2O	0.13	0.04	0.37	0.32	0.24	0.28	0.20	0.15
K_2O	10.12	9.73	10.61	9.89	9.93	10.18	10.21	9.83
Li_2O*	2.21	1.68	0.40	2.46	0.30	0.48	1.85	2.15
Rb_2O	1.26	0.05	0.39	0.77	0.35	0.44	1.11	1.24
Cs_2O	0.17	0.03	0.06	0.02	0.02	0.00	0.06	0.23
F	4.09	4.92	0.86	3.98	0.82	1.00	2.65	2.96
B_2O_3	—		0.56	—				
O=F	1.72	2.07	0.36	1.67	0.34	0.42	1.11	1.24
Сумма	96.84	98.69	95.92	97.23	95.54	94.88	95.42	96.74
Коэффициенты в формуле								
Na	0.02	0.01	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03	0.02
K	0.89	0.94	0.90	0.88	0.84	0.87	0.90	0.86
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb	0.06	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.05
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Сумма	0.97	0.95	0.97	0.95	0.89	0.93	0.98	0.94
Li	0.61	0.51	0.11	0.68	0.08	0.13	0.51	0.60
Fe_{total}	0.25	1.36	0.06	0.26	0.05	0.07	0.22	0.27
Mg	0.06	0.52	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
Mn	0.08	0.02	0.02	0.17	0.02	0.03	0.07	0.09
Ti	0.02	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02
Al	1.44	0.45	1.85	1.45	1.92	1.86	1.56	1.49
Сумма	2.45	2.96	2.05	2.57	2.07	2.10	2.39	2.47

Таблица 2 (*продолжение*)

Параметр	Орловский массив							
Тип породы Номер образца	Ми-Аб граниты с Li ФеМу (О-230/01)			Му-Ми-Аб граниты с зеленым Му (О-104/01)				
Носитель	П	КВ	РВ	П	П	КВ	КВ	КВ
Тип слюды	Му	Li-Анн	Му	Му серый	Му зеленый	Му	Му	Му
	—					*1***	*2*	*3*
Al	0.73	1.04	0.87	0.87	0.87	0.87	0.86	0.81
Si	3.27	2.96	3.11	3.13	3.13	3.13	3.14	3.19
B	—		0.03	—				
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
OH	1.11	0.82	1.82	1.13	1.83	1.79	1.42	1.35
F	0.89	1.18	0.18	0.87	0.17	0.21	0.58	0.65
Сумма	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Параметр	Орловский массив						
Тип породы Номер образца	Му-Ми-Аб граниты с зеленым Му (О-104/01)		Амаз граниты с Fe Леп (О-253/01)			Амаз граниты с Леп (О-626/01)	
Носитель	КВ	РВ	П	П	РВ	П	РВ
Тип слюды	Му	Му	Fe Леп	Цнв	Му	Леп	Fe Леп
—	4	—					
SiO_2	44.42	47.92	48.20	42.66	45.54	52.06	49.29
TiO_2	0.46	0.05	0.09	0.03	0.00	0.00	0.05
Al_2O_3	28.38	36.61	21.12	24.69	35.58	19.62	25.88
FeO_{total}	6.47	2.47	2.73	9.56	0.78	1.16	4.14
MnO	1.64	0.96	0.58	1.54	0.32	2.07	1.32
MgO	0.37	0.03	0.50	0.02	0.01	0.02	0.07
CaO	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.04
Na_2O	0.18	0.48	0.38	0.31	0.24	0.22	0.11
K_2O	10.24	10.16	9.50	9.96	10.83	10.01	9.83
Li_2O*	0.95	0.52	4.54	3.28	0.45	5.39	4.59
Rb_2O	0.70	0.47	1.10	0.57	0.42	1.86	1.27
Cs_2O	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.03
F	3.74	1.35	5.20	5.59	0.96	9.00	5.20
B_2O_3	—	0.69	—				
O=F	1.57	0.57	2.18	2.35	0.40	3.78	2.18
Сумма	96.02	101.14	92.41	95.86	94.71	98.42	98.80
Коэффициенты в формуле							
Na	0.02	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.01
K	0.92	0.82	0.87	0.92	0.93	0.88	0.84
Ca	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb	0.03	0.02	0.05	0.03	0.02	0.08	0.05
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	0.98	0.90	1.02	0.99	0.98	0.99	0.91
Li	0.27	0.13	1.30	0.96	0.12	1.49	1.23
Fe_{total}	0.38	0.13	0.16	0.58	0.04	0.06	0.23
Mg	0.04	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01

Таблица 2 (*продолжение*)

Параметр	Орловский массив						
Тип породы Номер образца	Му-Ми-Аб граниты с зеленым Му (О-104/01)		Амаз граниты с Fe Леп (О-253/01)			Амаз граниты с Леп (О-626/01)	
Носитель	КВ	РВ	П	П	РВ	П	РВ
Тип слюды	Му	Му	Fe Леп	Цнв	Му	Леп	Fe Леп
Mn	0.09	0.05	0.03	0.09	0.02	0.11	0.07
Ti	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.50	1.81	1.22	1.20	1.90	1.19	1.32
Сумма	2.30	2.13	2.78	2.83	2.08	2.86	2.86
Al	0.86	0.92	0.56	0.91	0.93	0.41	0.72
Si	3.14	3.04	3.44	3.09	3.07	3.59	3.28
B	—	0.04	—				
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
OH	1.17	1.73	0.83	0.72	1.80	0.04	0.90
F	0.83	0.27	1.17	1.28	0.20	1.96	1.10
Сумма	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Параметр	Орловский массив								
Тип породы Номер образца	Пегматоид с Fe Леп (О-637/01)		Амаз граниты с Леп (О-276/01), 2-й уч.		Пегматоид с Fe Леп (О-443/01), 2-й уч.			Цнв-Аб-Топ грейзен (О-230/78)	
Носитель	П	РВ	П	РВ	РВ	РВ	РВ	П	РВ
Тип слюды	Fe Леп	Му	Fe Леп	Леп	Li-Анн	Li-Анн	Цнв	Цнв	Му
SiO_2	46.38	45.54	50.39	49.70	40.53	37.38	41.73	44.48	45.78
TiO_2	0.06	0.00	0.03	0.00	0.06	0.05	0.04	0.00	0.00
Al_2O_3	20.01	35.58	18.51	19.02	14.73	22.88	24.33	21.72	37.91
FeO_{total}	5.24	0.78	3.20	5.36	20.16	23.67	12.58	11.28	0.00
MnO	3.29	0.32	3.08	2.43	5.23	2.08	1.38	0.92	0.02
MgO	0.02	0.01	0.01	0.02	0.16	0.09	0.02	3.60	0.02
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.42	0.00
Na_2O	0.14	0.24	0.08	0.11	0.62	0.17	0.16	0.18	0.20
K_2O	9.81	10.83	10.22	10.25	8.29	9.14	9.86	10.22	10.66
Li_2O*	3.75	0.45	4.90	4.71	2.05	1.15	2.40	3.20	0.01
Rb_2O	1.15	0.42	1.22	1.17	0.90	0.64	0.65	0.77	0.67
Cs_2O	0.03	0.00	0.08	0.04	0.04	0.01	0.02	0.05	0.00
F	7.97	0.96	9.05	8.81	6.13	3.87	5.50	2.55	0.06
B_2O_3	—					0.94	—		
O=F	3.35	0.40	3.80	3.70	2.57	1.62	2.31	1.07	0.03
Сумма	94.50	94.71	96.97	97.92	96.33	100.45	97.15	98.32	95.31
Коэффициенты в формуле									
Na	0.02	0.03	0.01	0.02	0.10	0.02	0.02	0.02	0.03
K	0.92	0.93	0.92	0.92	0.84	0.87	0.91	0.92	0.90
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00
Rb	0.05	0.02	0.06	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	1.00	0.98	0.99	0.99	0.98	0.92	0.97	1.01	0.96
Li	1.11	0.12	1.39	1.33	0.65	0.34	0.70	0.90	0.00

Таблица 2 (*окончание*)

Параметр	Орловский массив								
Тип породы Номер образца	Пегматоид с Fe Леп (О-637/01)		Амаз граниты с Леп (О-276/01), 2-й уч.		Пегматоид с Fe Леп (О-443/01), 2-й уч.			Цнв-Аб-Топ грейзен (О-230/78)	
Носитель	П	РВ	П	РВ	РВ	РВ	РВ	П	РВ
Тип слюды	Fe Леп	Му	Fe Леп	Леп	Li-Анн	Li-Анн	Цнв	Цнв	Му
Fe_{total}	0.32	0.04	0.19	0.32	1.34	1.47	0.76	0.66	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.38	0.00
Mn	0.19	0.02	0.17	0.14	0.33	0.12	0.08	0.05	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.15	1.90	1.11	1.09	0.59	0.85	1.15	0.92	2.00
Сумма	2.77	2.08	2.87	2.88	2.93	2.80	2.70	2.91	2.01
Al	0.59	0.93	0.44	0.50	0.79	1.16	0.92	0.88	0.96
Si	3.41	3.07	3.56	3.50	3.21	2.78	3.02	3.12	3.04
B	—					0.06	—		
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
OH	0.15	1.80	0	0.03	0.46	1.09	0.74	1.43	1.99
F	2.85	0.20	2.00	1.97	1.54	0.91	1.26	0.57	0.01
Сумма	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. Формулы рассчитаны на 22 заряда. * Содержания Li_2O рассчитаны по формулам Г. Тишендорфа (Tischendorf, 1997): (1) для триоктаэдрических слюд: $Li_2O = (0.289 \times SiO_2) - 9.658$, (2) для диоктаэдрических слюд: $Li_2O = 1.579 \times F^{1.45}$. ** Цифрами обозначены анализы включений слюды в одном зерне от центра к краю. *** Типы слюд: Бт — биотит, Му — мусковит, Li-Анн — Li-содержащий глиноземистый аннит, Цнв — циннвальдит, Fe Леп — железистый лепидолит.

СОСТАВЫ СЛЮД ИЗ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ИХ СОПОСТАВЛЕНИЕ С СОСТАВАМИ СЛЮД ИЗ ПОРОД

Расплавные включения в кварце всех типов гранитов Хангилайского и Орловского массивов представлены фельзитоподобным кварц-полевошпат-слюдяным агрегатом с одним или несколькими флюидными пузырьками неправильной формы, которые находятся между зернами агрегата или прижаты к стенкам включений. Включения, как правило, единичные, расположены чаще во внешних зонах кварцевых зерен, имеют изометричную форму. Размеры РВ варьируют от 20 до 100 мкм, очень редко в позднем кварце из амазонитовых гранитов и грейзенов до 200 мкм. От ранних типов гранитов к апикали массива в составе РВ возрастает количество мусковита и увеличивается размер флюидного пузырька. Ранее Ф. Г. Рейфом (Рейф, 1990) были описаны частично раскристаллизованные «кристалло-флюидные» РВ существенно мусковитового состава с флюидными фазами для кварца из вольфрамоносных РГ Забайкалья (Спокойнинский и Джидинский массивы). Присутствие мусковита во включениях объяснялось «сильным ингибирующим эффектом железа и магния на нуклеацию полевых шпатов и кварца, тогда как слюды зарождаются и растут без затруднений». Для гранитов Li-F типа дать объяснение этому факту гораздо сложнее. Особенно в случае, когда в гомогенизированных стеклах, обогащенных мусковитом РВ, отмечается высокое содержание лития (Li_2O до 1.58 мас.%). На данном этапе исследования мы допускаем такое несоответствие концентрацией лития во флюидной фазе РВ.

В составе РВ в кварце из биотитовых гранитов Хангилайского массива присутствуют биотит и мусковит. Состав биотита из РВ сходен с составом биотита из пород. В то время как мусковит из РВ отличается от мусковита из пород значительно меньшими содержаниями

Fe, Ti, Mg, в нем присутствует бор (B_2O_3до 1.05 мас.%), но не отмечается накопления Li и F. В двуслюдяных гранитах Орловского массива в породе — Li-содержащие глиноземистый аннит и фенгит-мусковит. В РВ слюды те же, однако составы их заметно различны: Li-содержащий глиноземистый аннит из РВ отличается от аннита из пород повышенным содержанием Mn (MnO 1.66 и 0.41 мас.% соответственно) и Rb (Rb_2O 0.91 и 0.53 мас.% соответственно) при сопоставимых содержаниях Li и F. В мусковите из РВ, по сравнению с мусковитом из пород, повышено содержание F (1.26 и 2.19 мас.% соответственно).

В порфировидных микроклин-альбитовых гранитах резко преобладает весьма однородный по составу литиевый фенгит-мусковит. В составе РВ здесь встречается исключительно мусковит со значительно меньшим содержанием всей гаммы фемафильных компонентов. В то же время характерной особенностью состава этой слюды является резко пониженное содержание фтора (до 0.86 мас.% против 4.09 мас.% в мусковите из пород), а следовательно, исходя из корреляционной зависимости между Li и F, понижено и содержание лития (Li_2O до 0.40 мас.% вместо 2.21 мас.%). Заметно пониженным является также содержание рубидия (Rb_2O до 0.39 мас.% в РВ и 1.26 мас.% в слюде из породы).

В вышележащих микроклин-альбитовых гранитах слюды представлены двумя разновидностями: реликтовым мусковитом-2 и новообразованным зеленым мусковитом-3 с резко пониженным содержанием фемафильных элементов, фтора и лития. Состав мусковита из РВ сходен с составом мусковита из РВ порфировидных гранитов.

В амазонитовых гранитах основного объема главного купола Орловского массива слюды (табл. 2, обр. О-253/01) представлены вариациями состава от железистого лепидолита до циннвальдита. В составе РВ здесь встречен исключительно мусковит, аналогичный составу мусковита из РВ порфировидных гранитов. Таким образом, при существенных вариациях состава слюд в породах основного купола Орловского массива, начиная с порфировидных гранитов, состав слюды в РВ остается стабильным и соответствует безлитиевому мусковиту в большинстве типов пород и, что самое показательное, в нем практически отсутствуют вариации содержания лития (Li_2O от 0.52 до 0.40 мас.%) и, в меньшей мере, фтора (от 1.35 до 0.86 мас.%). В то же время для гомогенизированных стекол РВ характерны исключительно широкие вариации содержаний этих элементов (Li от 4625 до 591 г/т, F от 1.33 до <0.01 мас.%).

Принципиально иной состав слюд прослеживается в амазонитовых гранитах юго-западного фланга — второго забалансового участка (табл. 2, обр. О-276/01 и О-443/01). В кварце этих пород в отличие от основного объема амазонитовых гранитов массива (табл. 2, обр. О-253) РВ пользуются широким распространением, и, что следует особо отметить, входящая в их состав слюда является Li-содержащим глиноземистым аннитом, сходным по составу со слюдой гранитов глубоких горизонтов массива. Различия между ними заключаются в повышенном содержании в слюдах РВ второго участка марганца (MnO до 5.23 мас.%), лития (Li_2O до 2.05 мас.%), фтора (F до 6.13 мас.%) и бора (B_2O_3 до 0.94 масс.%). Судя по составу РВ, можно предположить что расплав пегматоидов этого участка (табл. 3, обр. О-443/01), характеризуется максимальными содержаниями в орловской магматической системе лития (до 5077 г/т) и фтора (1.58 мас.%), в то время как в расплаве пегматоидов главного купола (табл. 3, обр. О-637/01) содержание Li варьирует от 879 до 1249 г/т и слюда из РВ является безлитиевым мусковитом.

Состав лепидолита эндоконтактовой зоны западного фланга массива (табл. 2, обр. О-626/01) существенно отличается от состава Li-Fe слюд основного купола (обр. О-253/01) меньшей железистостью, высоким содержанием фтора (до 9.00 мас.%), то есть эта слюда является практически безводной. В породах этой зоны, в отличие от нижележащих пород, уравновешивается высокое содержание фтора в породе (1.98 мас.%) и расплаве (1.65 мас.%), и в то же время здесь достигается наибольший

Таблица 3. Содержания Li и F в породе, расплаве и слюдах из РВ в кварце Хангилайского и Орловского массивов
Table 3. Li and F contents in rock, melt and micas from the melt inclusions in quartz of the Khangilay and Orlovka massifs

Массив	Хангилайский массив	Орловский массив								
		Основной купол							ЮЗ участок	
Тип пород	Бт граниты	Прт граниты	Ми-Аб граниты	Му-Ми-Аб граниты	Амаз. граниты	Амаз. граниты эндоконтакта	Пегматоид	Цнв-Аб-Топ грейзены	Амаз. граниты	Пегматоид
Номер образца	X-343/01	O-229/01	O-230/01	O-104/01	O-253/01	O-626/01	O-637/01	O-230/78	O-276/01	O-443/01
Li в породе, г/т	84.30	202.8	263	185.1	1387	2289	Н.о.	5203	581.5	Н.о.
Li в расплаве, г/т	1220	379—594	1419—2411	Н.о.	316—4625	181-699	879—1249	3760	714	2254–5077
Li в слюде из РВ, мас.%	0.65 (Бт) 0.08 (Му)	1.59 (Li Анн) 0.67 (Му)	0.40 (Му)	0.52 (Му)	0.45 (Му)	5.23 (Леп)	0.45 (Му)	0.01 (Му)	4.71 (Леп)	2.05 (Li Анн) 2.40 (Цнв)
Li в слюде породы, мас.%	0.44±0.03 (Бт) 0.37±0.01 (Му)	1.04±0.04 (Li Анн) 0.65±0.02 (Му-1)	1.27±0.25 (Му-2)	1.73±0.39 (Му-2) 0.41±0.02 (Му-3)	4.68±0.17 (Fe Леп)	5.41±0.31 (Леп)	3.75 (Fe Леп)	3.20 (Цнв)	4.90 (Fe Леп)	Н.о.
F в породе, мас.%	0.14±0.03	0.34±0.05	0.42±0.22	0.31±0.18	1.20±0.45	1.98±0.87	Н.о.	2.06±0.98	1.44	Н.о.
F в расплаве, мас.%	0.32±0.30	0.42±0.07	1.33±0.04	0.23±0.10	0.36±0.15	1.62±0.07	1.58±0.26	0.75±0.36	1.10±0.72	1.41±0.40
F в слюде из РВ, мас.%	1.27 (Бт) 0.18±0.08 (Му)	2.48 (Li Анн) 2.19 (Му)	0.86 (Му)	1.35 (Му)	0.96 (Му)	5.20 (Fe Леп)	0.96 (Му)	0.06 (Му)	8.81 (Леп)	6.13 (Li Анн) 5.50 (Цнв)
F в слюде породы, масс.%	1.68±0.02 (Бт) 1.39±0.12 (Му)	2.21±0.10 (Li Анн) 1.95±0.08 (Му-1)	2.57±0.03 (Му-2)	1.79±0.03 (Му-2) 0.82±0.16 (Му-3)	4.99±2.10 (Fe Леп)	7.42±1.51 (Леп)	7.94±0.21 (Fe Леп)	3.13±0.66 (Цнв)	9.05 (Fe Леп)	Н.о.

Примечание. Н.о.— элемент не определялся. Бт — биотит, Прт — протолитионит, Му — мусковит, Ми — микроклин, Аб — альбит, Топ — топаз, Амаз — амазонит, Леп — лепидолит, Цнв — циннвальдит, Li Анн — литиевый аннит, Fe Леп — железистый лепидолит.

контраст различия в содержании лития между породой (2289 г/т) и расплавом (от 181 до 699 г/т) (табл. 3). Характер выделения этой слюды в породе, образующей хорошо оформленные чешуи, парагенные с другими породообразующими минералами без признаков замещения, резкое увеличение содержания лития в расплаве пегматоидов (табл. 3), наличие Li-слюд в составе РВ — все эти признаки находятся в согласии с магматогенной природой амазонитовых гранитов в юго-западной зоне массива, что позволяет с известной долей условности рассматривать породы с высокофтористыми безводными лепидолитами в качестве своеобразной зоны закалки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо прослеживаемое строение Орловского массива, характер взаимоотношения пород и многообразие слюд позволяют судить о многоэтапности его формирования. Так, наиболее ранний этап, отвечающий образованию пород с рядом эволюции слюд: биотит — Li-содержащий высокоглиноземистый аннит — литиевый фенгит-мусковит, отражает онгонитовый тренд, который проявляется здесь в синхронном накоплении лития и фтора в расплаве, слюде пород и даже в слюде из РВ. Этот этап завершается образованием порфировидных микроклин-альбитовых гранитов, характеризующихся особенностями минерального состава и резким увеличением содержаний редких литофильных элементов в расплаве (Баданина и др., 2010). Пространственная совмещенность, близость времени образования порфировидных гранитов (145±1 млн лет, U-Pb, ID-TIMS) со временем формирования биотитовых гранитов Хангилайского массива (145±3 млн лет, Rb-Sr система, 140.3±2.6 млн U-Pb геохронология по циркону, SHRIMP-2), принадлежность к общему геохимическому типу — плюмазитовых редкометальных гранитов (Таусон, 1977), дают основание предполагать связь их расплавов с единым магматическим очагом. Однако вопрос о таком очаге давно дискутируется. Так, Л. Рэмболтом и др. (Raimbault et al., 1995) для гранитов Бовуар в Центральном Французском массиве и К. Брейтером и др. (Breiter et al., 1997) для редкометальных гранитов штока Подлесье в Крушных горах (Чехия) доказывается многоэтапность формирования редкометальных гранитов и более глубинное положение источника редкометальной магмы по сравнению с ассоциирующими лейкогранитами. Судя по описанному ранее контакту порфировидных микроклин-альбитовых гранитов с двуслюдяными гранитами, можно предположить, что отщепление этого расплава соответствует фазовому переходу без перепадов в температурах кристаллизации. Особенности физиографии этих гранитов и описанный характер их контакта с нижележащими гранитами послужили в свое время основанием для представления порфировидных микроклин-альбитовых гранитов в качестве самостоятельного интрузивного В-комплекса в ряду лейкогранит-аляскитовых формаций (Бескин и др., 1979).

Выполненные исследования свидетельствуют о том, что эволюция силикатного расплава именно порфировидных гранитов привела к возникновению сложного разреза пород Орловского массива благодаря процессам фракционирования, гетерогенизации с отделением силикатно-солевых субстанций и послемагматического метасоматоза. Такое представление подтверждается единообразием состава дочерних минералов в составе РВ в кварцах из порфировидных гранитов и всех разновидностей амазонитсодержащих пород Орловского массива, что проявляется в выдержанном составе высокоглиноземистого мусковита, стабильности содержания рубидия в калиевом полевом шпате (Баданина и др., 2010) и уровнях концентрации примесных компонентов в кварце (Breiter et al., 2021).

Как было показано ранее (Баданина и др., 2010), на этапе кристаллизации порфировидных гранитов расплав становится гетерогенным и резко обедняется относительно породы Al, Na, Li, F, Nb, Ta, РЗЭ. Именно этот процесс — истощение расплава перечисленными элементами — создает предпосылки для представления о жидкостной

несмесимости и отделении от алюмосиликатного расплава силикатно-гидросолевой Na-Al-F субстанции, экстрагирующей редкие элементы (Граменицкий и др., 2005). Учитывая динамику соответствия состава расплава и породы в рассматриваемом ряду дифференциатов, есть основания полагать прогрессивный характер такого отделения. В результате в силикатном расплаве постепенно падает содержание редких элементов, которые переходят в гидросолевую Na-Al-F субстанцию. Так, содержание лития в расплаве амазонитовых гранитов по сравнению с порфиробластовыми падает до 181 г/т, фтора — до 0.36 мас.%, очевидно, за счет обогащения этими компонентами комплементарной солевой субстанции. Фторидный характер гидросолевого расплава-раствора подтверждается проявлением контрастного М-образного тетрад-эффекта в спектрах распределения РЗЭ в породах, расплавах и флюоритах Орловского массива (Veksler et al., 2005; Badanina et al., 2006). Реальность существования этой субстанции подтверждается фактом обнаружения в берилле из цвиттероподобной циннвальдит-альбит-топазовой породы из эндо-экзоконтактовой зоны массива специфических силикатно-гидросолевых 4-х фазных РВ (силикатное стекло — водно-солевой раствор — жидкая углекислота — газообразная CO_2) с твердыми фазами сассолина (H_3BO_3) и нахколита ($NaHCO_3$) (Thomas et al., 2009).

Очевидно, эта метастабильная субстанция обладает реакционными свойствами и принимает активное участие в преобразовании пород магматического этапа, перераспределении вещества и концентрации рудных элементов. В этом проявляется своеобразие метасоматического процесса во флюидонасыщенных гранитоидных системах, которое подразумевает участие в этом процессе не столько послемагматических гидротермальных растворов, сколько магматогенных солевых субстанций (Зарайский, 2004).

Характер проявления процесса амазонитизации и литионитизации порфиробластовых гранитов неоднократно описан в литературе, в том числе на примере Орловского массива (Беус и др., 1962; Залашкова, 1969; Коваль, 1975; Сырицо, 1991) и рассматривался в свое время, как проявление послемагматического гидротермально-метасоматического преобразования, послужившего основой для создания «апогранитовой концепции» генезиса рудоносных Li-F гранитов (Беус и др., 1962). Однако, как видно из рис. 1 и 2, в вертикальном разрезе пород Орловского массива амазонитсодержащие породы на всем протяжении их выхода подстилаются горизонтом мелкозернистых микроклин-альбитовых гранитов с зеленым мусковитом. Появление этого мощного горизонта (до 130 м, в среднем 60 м) в центральной части орловского разреза является наиболее дискуссионной проблемой его генезиса. В этих породах прерывается тенденция накопления редких элементов, наметившаяся на более раннем этапе. Здесь происходит уменьшение концентраций одних элементов (Li, F, в меньшей степени Rb), торможение интенсивности прогрессивного накопления других элементов (Ta, Nb) из-за чего эта зона в свое время была названа нами зоной стерилизации, как следствие проявления метасоматоза (Сырицо, 2002), и послужила в таком виде Г. П. Зарайскому (2004) для обоснования двухэтапной модели танталового рудообразования, предполагающей растворение акцессорного колумбита-танталита высокотемпературными фтористыми растворами, высвобождение тантала и ниобия и их последующую концентрацию в апикальной части массива. Как было показано ранее, горизонт мелкозернистых микроклин-альбитовых пород с зеленым мусковитом имеет резкий контакт с нижележащими порфиробластовыми гранитами и, напротив, весьма постепенный переход к амазонит-содержащим породам апикальной части массива. Именно в породах верхней части этого горизонта прослеживается процесс замещения мусковита железистым лепидолитом, появляются зерна амазонита и топаза, количество и степень идиоморфизма которых увеличивается по направлению к апикальной части массива. Процесс замещения зеленого мусковита железистым лепидолитом прослеживается по вертикальному разрезу пород на большом расстоянии (до 70 м) и в развитии — от начальных стадий послойного замещения — горизонта «барботизации»

до перекристаллизации и укрупнения слюд в виде хорошо оформленных чешуек. В этом процессе слюда обогащается Fe, Mn, Li, Rb, F, Ta, то есть, казалось бы, некогерентной ассоциацией элементов, потенциал которых высвобождается на предыдущем этапе. Такое изменение химизма прослеживается даже на микроуровне. В составе слюд из КВ в кварце возрастают от центра зерна к краю (табл. 2, проба О-230/01, ряд анализов 1 → 4) содержания характерной, «потерянной» в процессе гетерогенизации расплава ассоциации элементов — Ti, Fe, Mn, Rb, F и Li. Редкое обнаружение РВ в амазонитовых гранитах может быть следствием маскировки магматического этапа наложенными процессами. Представление о постмагматической природе лепидолит-амазонитового парагенезиса в главном куполе массива находит подтверждение в составе калиевого полевого шпата из РВ (Баданина и др., 2010). В калиевом полевом шпате рубидий накапливается в ряду пород от биотитовых гранитов Хангилайского массива до порфиробластовых гранитов Орловского (Rb_2O от 0.08 до 0.42 мас.%). В РВ вышележащих амазонитовых гранитов состав калиевого полевого шпата аналогичен его составу из порфиробластовых гранитов, в то время как состав калиевого полевого шпата из пород эволюционирует очень контрастно.

Выполненное изучение минерального и химического состава РВ в кварце позволяет наметить основные этапы эволюции минералообразующих сред формирования изучаемого массива. Есть основания полагать, что присутствие Li-Fe слюд в составе РВ свидетельствует об их кристаллизации из захваченного растущим кварцем гомогенного алюмосиликатного расплава, не претерпевшего еще отделения гидросолевой субстанции. В то время как труднообъяснимая кристаллизация в РВ исключительно безлитиевого мусковита, при наличии высокого содержания Li и F в гомогенизированных стеклах дает основание допускать кристаллизацию этой слюды из истощенного расплава, сосуществующего с обособившейся Li-F-содержащей гидросолевой фазой. Исходя из полученных данных, можно предполагать реальность существования различных типов алюмосиликатных расплавов, ответственных за кристаллизацию следующих типов пород: биотитовых и двуслюдяных гранитов Хангилайского массива, двуслюдяных и порфиробластовых гранитов Орловского массива, амазонитовых гранитов юго-западного фланга Орловского массива и их пегматоидных тел. В отличие от этих пород генезис амазонитовых гранитов основного купола Орловского массива при широких вариациях состава слюд в породах и единообразии состава мусковита в РВ в кварце является следствием проявления неоднократных трансформаций флюидонасыщенного расплава, которые в целом аналогичны описанным для пегматитовых систем (Смирнов и др., 2017).

Таким образом, полученные результаты дают основание предполагать конвергентность механизма формирования лепидолит-амазонитового парагенезиса Li-F гранитов. Этот парагенезис может возникать как в результате кристаллизации из алюмосиликатного расплава (второй участок юго-западного фланга Орловского массива и эндоконтактовая зона), так и метасоматическим путем (основной купол) на позднепостмагматическом этапе формирования массива при участии гидросолевой Na-Al-F субстанции (Граменицкий и др. 2005). При этом, исключительно важно подчеркнуть, что только в последнем случае с ним ассоциирует продуктивная рудная минерализация.

Авторы признательны О. Аппельт (GFZ, Потсдам, Германия) за помощь при выполнении микрозондовых анализов (в период с 2007 по 2017 год). Авторы благодарны сотрудникам Лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Кильского университета им. Кристиана Альбрехта за проведение ряда экспериментов по гомогенизации расплавных включений. Статья претерпела значительные изменения и заметно улучшилась благодаря замечаниям анонимных рецензентов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта 22-27-00427.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абушкевич В. С., Сырицо Л. Ф. Изотопно-геохимическая модель формирования Li-F гранитов Хангилайского рудного узла в Восточном Забайкалье. Санкт-Петербург: Наука, **2007**. 147 с.

Баданина Е. В., Томас Р., Сырицо Л. Ф., Векслер И. В., Трамболл Р. Б. Высокая концентрация бора в расплаве, формирующем литий-фтористые граниты // Доклады РАН. **2003**. Т. 390. № 1. С. 96—99.

Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Волкова Е. В. и др. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология. **2010**. Т. 18. № 2. С. 139—167.

Баданина Е. В., Сырицо Л. Ф., Иванова А. А., Ризванова Н. Г. Возрастные и изотопно-геохимические характеристики Ta, Nb, W, Sn-минерализации, связанной с редкометальными гранитами (Хангилайский рудный узел, Восточное Забайкалье) // Петрология**. 2023**. Т. 31. № 4. С. 1—12.

Бескин С. М., Ларин В. Н., Марин Ю. Б. Редкометальные гранитовые формации. Л.: Недра, **1979**. 280 с.

Бескин С. М., Гребенников А. М., Матиас В. В. Хангилайский гранитный плутон и связанное с ним Орловское месторождение тантала в Забайкалье // Петрология. **1994**. Т. 2. № 1. С. 68—87.

Беус А. А., Северов Э. А., Ситнин А. А., Субботин К. Д. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, **1962**. 208 с.

Граменицкий Е. Н., Щекина Т. И., Девятова В. Н. Фазовые отношения во фторсодержащих гранитной и нефелин-сиенитовой системах и распределение элементов между фазами. М.: ГЕОС, **2005**. 186 с.

Залашкова Н. Е. Зональность метасоматически измененных танталоносных гранитов. Минералого-геохимические и генетические особенности редкометальных апогранитов. Под. ред. К.Д. Субботина. М.: Наука, **1969**. С. 5—29.

Зарайский Г. П. Условия образования редкометальных месторождений, связанных с гранитоидным магматизмом. Смирновский сборник-2004. Москва: Фонд им. акад. В. И. Смирнова, **2004**. С. 105—192.

Коваленко В. И. Петрология и геохимия редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, **1977**. 206 с.

Костицын Ю. А., Зарайский Г. П., Аксюк А. М. Чевычелов В. Ю. Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье) // Геохимия. **2004**. № 9. С. 940—948.

Лапидес И. Л., Коваленко В. И., Коваль П. В. Слюды редкометальных гранитоидов. Новосибирск: Наука, **1977**. 104 с.

Марин Ю. Б., Бескин С. М. Принципы выделения и систематики фанерозойских гранитоидных формаций и ассоциирующих с ними месторождений полезных ископаемых // Записки ЛГИ. **1983**. Т. 95. С. 32—40.

Михайлова К. В., Семенова Т. Ф., Сырицо Л. Ф. Кристаллохимические особенности литиево-железистых слюд ряда мусковит-циннвальдит из редкометальных гранитов / Симп. по истории минералогии, минералогических музеев, геммологии, кристаллохимии и классификации минералов. Матер. междун. симп. СПб, 26—30 июня, 2000 г. СПб: СПбГУ, **2000**. с. 71.

Перетяжко И. С., Загорский В. Е., Царева Е. А., Сапожников А. Н. Несмесимость фтористо-кальциевого и алюмосиликатного расплавов в онгонитах массива Ары-Булак (Восточное Забайкалье) // Доклады РАН. **2007**. Т. 413. № 2. С. 244—250.

Рейф Ф. Г. Расплавные включения в кварце посторогенных гранитов Центральной Бурятии и PT-условия их формирования // ДАН СССР. **1973**. Т. 213. № 4. С. 918—221.

Рейф Ф. Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, **1990**. 180 с.

Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. Использование включений при изучении генезиса пород и руд. М.: Мир, **1997**. 631 с.

Смирнов С. З., Томас В. Г., Каменецкий В. С., Козьменко О. А. Водно-силикатные жидкости в системе редкометальный гранит — Na_2O–SiO_2–H_2O как концентраторы рудных компонентов при высоких давлении и температуре // Петрология. **2017**. Т. 25. № 6. С. 646—658.

Сырицо Л. Ф., Залашкова Н. Е., Зорина М. Л., Соколова Е. П. Слюды метасоматически измененных гранитов // ЗВМО. **1970**. Т. 99. № 3. С. 261—276.

Сырицо Л. Ф., Пономарева Н. И., Буторин В. В. Физико-химические условия устойчивости литиево-железистых слюд // ЗВМО. **1996**. Т. 125. № 5. С. 74—80.

Сырицо Л. Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, **2002.** 360 с.

Труфанова Л. Г., Глюк Д. С. Условия образования литиевых минералов. Новосибирск: Наука, **1986**. 151 с.

Швадус М. И. Петрология материнских гранитоидов фтор-редкометальных месторождений западного Забайкалья. Новосибирск: Наука, **1980**, 72 с.

Щекина Т. И., Граменицкий Е. Н., Алферьева Я. О. Лейкократовые магматические расплавы с предельными концентрациями фтора: эксперимент и природные отношения // Петрология. **2013**. Т. 21. № 5. С. 499—516.

Composition of Micas from Rocks and Melt Inclusions in Quartz of Li-F Granites of the Orlovka Massif in Eastern Transbaikalia as a Genetic Indicator

E. V. Badanina[a,]*, L. F. Syritso[a], E. V. Volkova[a], R. Thomas[b]

[a] *Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*
[b] *Im Waldwinkel 8, D-14668 Friesack, Germany*
** e-mail: e.badanina@spbu.ru*

Based on the study of the chemical composition of rock-forming micas and micas from melt inclusions in quartz of a full range of differentiates of the Li-F granite Orlovka massif in Eastern Transbaikalia, possible mechanisms of formation of the massif are considered. An early stage with a mica evolution trend in rocks (biotite — Li-rich aluminous annite — Li-rich phengite-muscovite), manifested in the synchronous accumulation of Li and F in the melt, mica from the rock and melt inclusions (an ongonite trend of the melt evolution), culminated in the formation of specific porphyroblast microcline-albite granites with Li-rich phengite-muscovite and snow-ball quartz. It was this melt that served as the basis for all its subsequent transformations (repeated manifestation of silicate-salt liquid immiscibility, post-magmatic metasomatism), which determined the development of the "apogranite process". The crystallization of exclusively lithium-free high-alumininous muscovite in the melt inclusions of microcline-albite granites and the subsequent series of amazonite-bearing rocks with a high content of Li and F in the homogenized glass of these inclusions allows us to assume the crystallization of this mineral from the depleted melt, coexisting with the isolated Li-F hydrosalt phase. The obtained results indicate the convergence of the mechanism of formation of Li-Fe micas, which allows the probability of their crystallization from a fluid-saturated melt and as a result of metasomatic reworking at the different stages of formation of the Orlovka massif.

Keywords: Li-rich aluminious annite, Li-rich phengite-muscovite, zinnvaldite series, lepidolite series, rare-metal Li-F granites, melt inclusions, formation conditions

REFERENCES

Abushkevich V. S., Syritso L. F. Isotope-geochemical model of the formation of Li-F granites of the Khangilay ore node in Eastern Transbaikalia. Saint Petersburg: Nauka, **2007**. 147 p. (*in Russian*).

Badanina E. V., Thomas R., Syritso L. F., Veksler I. V., Trumboll R. B. High concentration of boron in the melt forming Li-F granites. *Reports Russian Acad. Sci*. **2003**. Vol. 390. N 1. P. 96—99 (*in Russian*).

Badanina E. V., Veksler I. V., Thomas R., Syritso L. F., Trumbull R. Magmatic evolution of Li-F rare-metal granites: a case study of melt inclusions in the Khangilay complex, Eastern Transbaikalia (Russia). *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 210. P. 113—133.

Badanina E. V., Trumbull R. B., Dulski P., Wiedenbeck M., Veksler I., Syritso L. F. The behavior of rare-earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay complex, Transbaikalia, Russia. *Canad. Miner*. **2006**. Vol. 44. P. 667—692.

Badanina E. V., Syritso L. F., Volkova E. V., Thomas R., Trumbull R. The composition of the Li-F granite melt and its evolution during the formation of the ore-bearing Orlovka massif in Eastern Transbaikalia. *Petrology*. **2010**. Vol. 18. N 2. P. 139—167 (*in Russian*).

Badanina E. V., Syritso L. F., Ivanova A. A., Rizvanova N. G. Age and isotope-geochemical characteristics of Ta, Nb, W, Sn mineralization associated with rare-metal granites (Khangilay ore node, Eastern Transbaikalia. *Petrology*. **2023**. Vol. 31. N 4. P. 1—12.

Beskin S. M., Larin V. N., Marin Yu. B. Rare-metal granite formations. Leningrad: Nauka, **1979**. 280 p. (*in Russian*).

Beskin S. M., Grebennikov A. M., Mathias V. V. The Khangilay granite pluton and the associated Orlovka tantalum deposit in Transbaikalia. *Petrology*. **1994**. Vol. 2. N1. P. 68—87 (*in Russian*).

Beus A. A., Severov E. A., Sitnin A. A., Subbotin K. D. Albitized and greisenized granites (apogranites). Moscow: Publ. House USSR Acad. Sci., **1962**. 208 p. (*in Russian*).

Breiter K., Fryda J., Seltmann R., Thomas R. Evidence for two magmatic stages in the evolution of an extremely fractionated P-rich rare-metal granite: the Podlesi stock, Krusne Hory, Czech Republic. *J. Petrol*. **1997**. Vol. 38. P. 1723—1739.

Breiter K., Badanina E., Durisova J., Dosbaba M., Syritso L. Chemistry of quartz: A new insight into the origin of the Orlovka Ta-Li deposit, Eastern Transbaikalia, Russia. *Lithos*. **2019**. Vol. 348—349. P. 1—13.

Gramenitsky E. N., Shchekina T. I., Devyatova V. N. Phase relations in fluorinated granite and nepheline-syenite systems and the distribution of elements between phases. Moscow: GEOS, **2005**. 186 p. (*in Russian*).

Jochum K. P., Dingwell D. B., Rocholl A., Stoll B., Hoffmann A. W. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. *Geostand. Newsletter*. **2000**. Vol. 24. 87—133.

Kovalenko V. I. Petrology and geochemistry of rare-metal granitoids. Novosibirsk: Nauka, **1977**. 206 p. (*in Russian*).

Kostitsyn Yu.A., Zaraisky G. P., Aksyuk A. M. Chevychelov V. Yu. Rb-Sr isotopic evidence of the genetic community of biotite and Li-F granites on the example of the Spokojnoje, Orlovka and Etyka deposits (Eastern Transbaikalia). *Geochemistry*. **2004**. N 9. P. 940—948 (*in Russian*).

Lapides I. L., Kovalenko V. I., Koval P. V. Micas of rare-metal granitoids. Novosibirsk: Nauka, **1977**. 104 p. (*in Russian*).

Marin Yu. B., Beskin S. M. Principles of determination and systematics of Phanerozoic granitoid formations and associated mineral deposits. *J. Mining Inst*. **1983**. Vol. 95. P. 32—40 (*in Russian*).

Mikhailova K. V., Semenova T. F., Syritso L. F. Crystallochemical features of Li-Fe micas of the muscovite-zinnwaldite series from rare-metal granites. In: *Proc. Inter. Symposium on the history of mineralogy and mineralogical museums, gemology, crystal chemistry, and classification of minerals*. Saint Petersburg, June 26—30, 2000. **2000**. P. 71 (*in Russian*).

Peretyazhko I. S., Zagorsky V. E., Tsareva E. A., Sapozhnikov A. N. Immiscibility of fluoride-calcium and aluminosilicate melts in ongonites of the Ary-Bulak massif (Eastern Transbaikalia). *Doklady Earth Sci*. **2007**. Vol. 413. N 2. P. 244—250 (*in Russian*).

Raimbault L., Cuney M., Azencott C., Duthou J. L., Joron J. L. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. *Econ. Geol*. **1995**. Vol. 90. P. 548—576.

Reif F. G. Melt inclusions in quartz of post-orogenic granites of Central Buryatia and PT-conditions of their formation. *Reports Acad. Sci. USSR*. **1973**. Vol. 213. N 4. P. 918—221 (*in Russian*).

Reif F. G. Ore-forming potential of granites and conditions of its realization. Moscow: Nauka, **1990**. 180 p.

Redder E. Fluid inclusions in minerals. The use of inclusions in the study of the genesis of rocks and ores. Moscow: Mir, **1997**. 631 p. (*in Russian*).

Rieder M., Gavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetski V.A. et al. Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals*. **1998.** Vol. 46. N 5. P. 586—595.

Shchekina T. I., Gramenitsky E. N., Alferyeva Ya. O. Leucocratic magmatic melts with limiting concentrations of fluorine: experiment and natural relations. *Petrology*. **2013**. Vol. 21. N 5. P. 499—516 (*in Russian*).

Shvadus M. I. Petrology of parent granitoids of fluorine-rare-metal deposits of Western Transbaikalia. Novosibirsk: Nauka, **1980.** 72 p. (*in Russian*).

Smirnov S. Z., Thomas V. G., Kamenetsky V. S., Kozmenko O. A. Water-silicate liquids in the rare–metal granite — Na_2O–SiO_2–H_2O system as concentrators of ore components at high pressure and temperature. *Petrology.* **2017**. Vol. 25. N 6. P. 646—658.

Syritso L. F., Zalashkova N. E., Zorina M. L., Sokolova E. P. Micas of metasomatically altered granites. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **1970.** P. 99. N 3. P. 261—276 (*in Russian*).

Syritso L. F., Ponomareva N. I., Butorin V. V. Physico-chemical conditions of stability of lithium-ferruginous micas. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **1996**. N 5. P. 74—80 (*in Russian*).

Syritso L. F., Tabuns E. V., Volkova E. V., *Badanina E. V., Vysotsky Yu. A.* Geochemical model of the formation of Li-F granites of the Orlovka massif, Eastern Transbaikalia. *Petrology*. **2001**. N 13. Vol. 9. P. 313—336.

Syritso L. F. Mesozoic granitoids of Eastern Transbaikalia and problems of rare-metal ore formation. Saint Petersburg, **2002**. 357 p. (*in Russian*).

Thomas R., Davidson P., Badanina E. V. A melt and fluid inclusion assemblage in beryl from pegmatite in the Orlovka amazonite granite, East Transbaikalia, Russia: implications for pegmatite forming melt systems. *Miner. Petrol*. **2009**. Vol. 96. P. 129—140.

Thomas R., Davidson P. Revisiting complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids, and the extreme enrichment of some elements in the supercritical state — Consequences for the formation of pegmatites and ore deposits. *Ore Geol. Reviews*. **2016**. Vol. 72. P. 1088—1101**.**

Tischendorf *G.* On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61. P. 801—834.

Trufanova L. G., Gluck D. S. Conditions for the formation of lithium minerals. Novosibirsk: Nauka, **1986**. 151 p. (*in Russian*).

Veksler I. V., Thomas R., Schmidt C. Experimental evidence of three coexisting immiscible fluids in synthetic granite pegmatite. *Amer. Miner*. **2002.** Vol. 87. P. 775—779.

Veksler I. V., Dorfman A. M., Kamenetsky M., Dulski P., Dingwell D. B. Partitioning of lantanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2005.** Vol. 69. P. 2847—2868.

Zalashkova N. E. Zonality of metasomatically altered tantalum-bearing granites. Mineralogical-geochemical and genetic features of rare-metal apogranites. Moscow: Nauka, **1969**. P. 5—29 (*in Russian*).

Zaraisky G. P. Conditions of formation of rare-metal deposits associated with granitoid magmatism. In: S*mirnovsky Collection-2004.* Moscow: Acad. V. I. Smirnov Foundation, **2004**. P. 105—192 (*in Russian*).

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, № 3, с. 29–41

ГЕОХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ Sr СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ИЗ ЗЕЛЕНЦОВСКОЙ КОПИ (КУСИНСКО-КОПАНСКИЙ ИНТРУЗИВНЫЙ КОМПЛЕКС, ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2024 г. Д. чл. В. С. Стативко[1,2,*], А. Б. Кузнецов[2], д. чл. С. Г. Скублов[2], Г. Е. Ратьковский[3], О. К. Каурова[2], Т. Л. Турченко[2]

[1] Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21-я линия 2, Санкт-Петербург, 199106, Россия

[2] Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

[3] ООО «Новомэк инжиниринг», Большой проспект В.О., 78, Санкт-Петербург, 199106, Россия

** e-mail: vlad.stativko@mail.ru*

Поступила в редакцию: 21.11.2023 г.
После доработки: 01.03.2024 г.
Принята к публикации: 10.04.2024 г.

Объектом исследования являются силикатно-карбонатные породы, приуроченные к массиву габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса. Пониженное содержание примесей (Mn, Fe) и низкое отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в кальците (0.7045–0.7048) указывают на то, что источником карбонатного вещества для этих пород являлись перекристаллизованные известняки раннерифейской саткинской свиты. Изотопно-геохимические данные ($^{87}Sr/^{86}Sr$ отношение и пологий спектр распределения РЗЭ) свидетельствуют о влиянии расплава габброидов на их состав. Высказано предположение об образовании изученных пород в результате геологического процесса, близкого к формированию скарнов.

Ключевые слова: силикатно-карбонатные породы, скарны, карбонатиты, Кусинско-Копанский интрузивный комплекс, Южный Урал, отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$, РЗЭ
DOI: 10.31857/S0869605524030029, **EDN:** PLZZDA

Зеленцовская копь, заложенная в 1902 году по указанию А. А. Зеленцова, горного начальника Златоустовского округа, расположена в Назямских горах Кусинского района Челябинской области на восточной окраине п. Магнитка. На сегодняшний день копь находится в одном из провалов в зоне обрушения подземных выработок Кусинского месторождения ильменитовых и титаномагнетитовых руд. В бортах провалов можно наблюдать выходы габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса с рудной минерализацией, а также тела пород силикатно-карбонатного состава.

Первое геологическое описание округлой формы копи, в котором породы силикатно-карбонатного состава определены как мраморизованные известняки, было выполнено в 1935 году Д. Д. Топорковым. В отчете Ф. П. Левченко (1961 г.) эти породы названы «карбонатным ксенолитом» (Черноостровец, 2014). Позднее в них была описана эпигенетическая минерализация родингитового типа (Гекимянц, Спиридонов, 1995), возраст которой определен U-Pb методом по перовскиту и находится

в интервале 530—450 млн (Гекимянц, 2000). Исследователи связывают образование силикатно-карбонатных пород с захватом и перекристаллизацией небольшого ксенолита доломитов саткинской свиты (последние распространены на западе от массива габброидов), а так же последующим воздействием флюида, связанного с внедрением гранитоидов Рябиновского массива (Черноостровец, 2014).

С. Ю. Степановым с коллегами (2020) на основе спектров распределения редкоземельных элементов в перовските было высказано предположение о том, что обсуждаемые породы являются карбонатитами, происхождение которых связано с эндогенной активностью в пределах Западного склона Южного Урала в раннем палеозое. В. А. Попов и М. А. Россомахин (2022) рассмотрели процесс формирования карбонатит-скарновой системы, наложенный на метаморфизованный комплекс габброидов.

С целью уточнения генезиса силикатно-карбонатных пород, вскрытых Зеленцовской копью, в настоящей работе рассмотрены их геохимические особенности. Изотопное отношение Sr в карбонатах и распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в породах сопоставлены с аналогичными данными для осадочных пород саткинской свиты, габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса и карбонатитов из различных массивов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Зеленцовская копь заложена на западном склоне Южного Урала (Чернореченский хребет) в пределах массива габброидов кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитного интрузивного комплекса (рис. 1*б*). Последний расположен в зоне субмеридионального Зюраткульского глубинного разлома, который разделяет Тараташский антиклинорий и Кувашско-Машакскую структуру (Алексеев и др., 2000). Массив габброидов образован двумя фазами внедрения среднерифейского возраста. Первая фаза представлена дифференцированными породами основного состава — габбро, габброноритами, горнблендитами и клинопироксенитами с вкрапленностью рудных минералов. Вторая фаза сложена гранитоидами. В связи с формированием последних, отдельные участки пород первой фазы подверглись эпидотизации, амфиболитизации и фельдшпатизации (Алексеев и др., 2000; Аулов и др. 2015). Массив сформировался в интервале 1390—1350 млн лет (Краснобаев и др., 2006; Холоднов и др., 2006, 2010).

С запада массив габброидов обрамлен раннерифейскими осадочными породами саткинской свиты. Свита объединяет пять согласно залегающих подсвит: нижнекусинскую, верхнекусинскую, половинкинскую, нижнесаткинскую и верхнесаткинскую. В ряду этих литостратиграфических подразделений по составу резко выделяется половинкинская подсвита, которая сложена силикокластическими породами с примесью углеродисто-глинистого вещества (Семихатов и др., 2009). В составе остальных свит преобладают доломиты и подчиненные им известняки. Верхнесаткинская подсвита расчленена на три пачки: глинисто-доломитовую (каменногорскую), доломитовую (карагайскую) и известняковую (казымовскую). Две последние пачки содержат минимальное для саткинской свиты количество терригенной примеси — в среднем 3 % от объема породы (Кузнецов и др. 2008). Возраст карбонатных пород саткинской свиты составляет 1550±30 млн лет (Кузнецов и др., 2003, 2008).

С востока габброиды кусинско-копанского комплекса контактируют с метаморфическими толщами кувашской свиты. Последняя сложена метаморфизованными вулканогенно-терригенными породами: метаморфизованными трахириолитами, риолитами и трахириодацитами, разнообразными сланцами (слюдисто-хлоритовыми, двуслюдяными с гранатом, биотит-амфиболовыми) и амфиболитами. Возраст пород заключен в интервале 1350—1295 млн лет (Аулов и др. 2015).

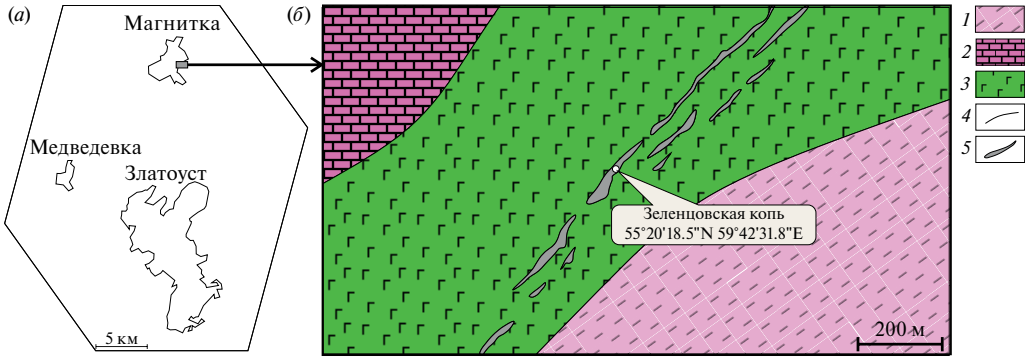

Рис. 1. Географическая (*а*) и геологическая (*б*) схемы расположения Зеленцовской копи.
1 — метаморфизованные вулканогенно-терригенные породы кувашской свиты (средний рифей), *2* — терригенно-карбонатная саткинская свита (нижний рифей), *3* — габбро, габбро-нориты, горнблендиты, клинопироксениты кусинско-копанского комплекса (первая фаза), *4* — контакт пород, *5* — провалы (обвалившиеся шахты).
Fig. 1. Geographical (*а*) and geological (б) schemes of the Zelentsovskaya mine location.
1 — metamorphosed volcanogenic and terrigenic rocks of the Kuvash formation (Middle Riphean), *2* — terrigenous-carbonate Satka formation (Lower Riphean), *3* — gabbro, gabbro-norites, gornblendites, clinopyroxenites of the Kusa-Kopan complex (first phase), *4* — rock contact, 5 — failures (collapsed mines).

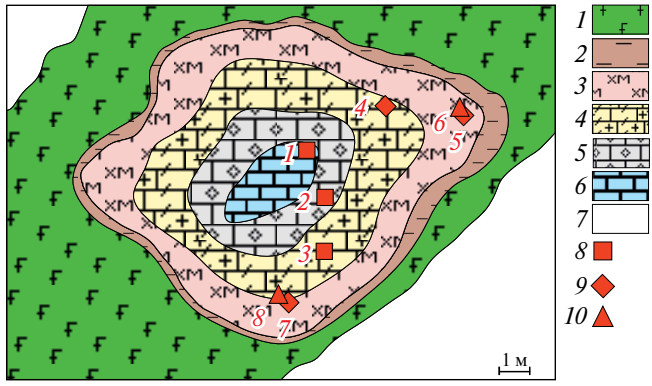

Рис. 2. Геологическая схема восточной стенки провала в Зеленцовской копи.
1 — амфиболизированное и эпидотизированное габбро, *2* — роговик, *3* — гранат-везувиан-оливиновый скарн (магнезиальный скарн), *4* — гранат-клиногумит-везувиановый мрамор, *5* — бруситовый мрамор, *6* — мрамор, *7* — задерновано, *8*—*10* — точки отбора образцов (*8* — равномернозернистых пород, *9* — неравномернозернистых пород, *10* — жил и прожилков).
Fig. 2. Geological scheme of the eastern wall of failure in the Zelentsovskaya mine.
1 — amphibolized and epidotized gabbro, *2* — hornfels, *3* — garnet-vezuvianite-olivine skarn (magnesian skarn), *4* — garnet-clinohumite-vezuvianite marble, *5* — brusite marble, *6* — marble, *7* — sodded, *8*—*10* — points of the sample collection (*8* — equigranular rock, *9* — inequigranular rock, *10* — veins).

Выходы пород силикатно-карбонатного состава, приуроченные к габброидам, наблюдаются в восточной стенке провала и обладают зональным строением (рис. 2). От центра к периферии здесь последовательно сменяются зоны, сложенные: мрамором, бруситовым мрамором (рис. 3*а*), брусит-клиногумит-везувиановым мрамором (рис. 3*б*), гранат-везувиан-оливиновым скарном (рис. 3*в*), роговиком, амфиболизированным и эпидотизированным габбро. В целом силикатно-карбонатные породы более чем на 50 % сложены кальцитом, а также второстепенными минералами: оливином

(форстеритом), монтичеллитом, гидроксилклиногумитом, везувианом, хлоритом (клинохлором), гранатом гроссуляр-андрадитового ряда, шпинелью, титанитом, перовскитом, магнетитом. Структура этих пород гранобластовая, среднезернистая.

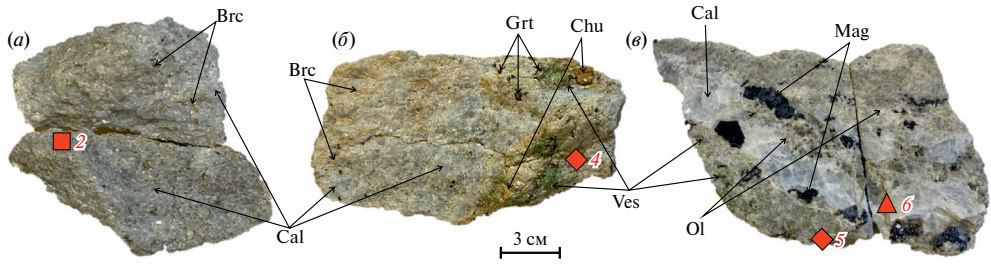

Рис. 3. Фотографии образцов, отобранных в Зеленцовской копи.
а — равномернозернистый бруситовый мрамор, *б* — переход равномернозернистого брусит-хлорит-клиногумитового мрамора в пятнистый неравномернозернистый гранат-клиногумит-везувиановый мрамор, *в* — гранат-везувиан-оливиновый скарн с кальцитовым прожилком и магнетитом на зальбандах. Цифрами отмечены точки отбора проб (нумерация соответствует табл. 1).
Fig. 3. Photographs of samples taken in the Zelentsovskaya mine.
а — equigranular brusite marble, *б* — transition of equigranular brusite-chlorite-clinohumite marble to patchy inequigranular garnet-clinohumite-vezuvianite marble, *в* — garnet-vezuvian-olivine skarn with calcite veining and magnetite in capels. Numbers mark the sampling points (numbering corresponds to Table 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из обнажения, вскрытого Зеленцовской копью, было отобрано 26 образцов, из которых 13 составили силикатно-карбонатные породы, 7 — карбонатно-силикатные породы с прожилками кальцита, 4 — габбро (в том числе амфиболизированное и эпидотизированное габбро и габбро-пегматит), 2 — роговики. Для изотопно-геохимического изучения было выбрано 6 наиболее представительных образцов силикатно-карбонатных пород и 2 пробы крупнокристаллического кальцита из прожилка. Образцы измельчались до размерности <0.25 мм и делились на магнитную и немагнитную фракции при помощи роликового электромагнитного сепаратора (ИГГД РАН). Далее все исследования карбонатной части проводились после удаления магнитной фракции.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 с CuKα-излучением при силе тока 20 мА и напряжении 30 кВ, скорость детектора — 2 град/мин (ИГГД РАН). После обработки дифрактограмм были вычислены кристаллохимические параметры пиков, которые были обработаны методом Ритвельда (Rietveld) при помощи программы Topas (“Новомэк Инжиниринг”). С помощью этой программы был определен полуколичественный минеральный состав пород (табл. 1).

Таблица 1. Минеральный состав пород
Table 1. Mineral composition of rocks

№ п/п	Название породы	Состав немагнитной фракции (%) по данным РФА
1	Р/з мрамор	Cal 95, Dol 5
2	Р/з бруситовый мрамор	Cal 80, Brc 15, Dol сл.
3	Р/з бруситовый мрамор	Cal 85, Brs 10, Ol, Ttn сл.
4	Нр/з клиногумит-везувиан-оливиновый мрамор	Cal 95, Ol, Ves сл.
5	Нр/з везувиан-гранат-оливиновый скарн	Ol 55, Chl 15, Grt 10, Ves 10, Cal 10, Mag сл.

6	Прожилок крупнокристаллического кальцита	Cal 95, Ol сл.
7	Нр/з везувиан-гранат-оливиновый скарн	Ol 45, Chl 20, Grt 15 Srp 10, Ves 10, Mag, Cal сл.
8	Прожилок крупнокристаллического кальцита	Cal 95, Ol сл.

Примечание. Название «мрамор» используется для силикатно-карбонатных пород, «скарн» — для карбонатно-силикатных пород. Р/з — равномернозернистая порода, Нр/з — неравномернозернистая порода. Сл.— <5%. Brc — брусит, Cal — кальцит, Chl — хлорит, Chu — клиногумит, Dol — доломит, Grt — гранат, Mag — магнетит, Ol — оливин, Ttn — титанит, Ves — везувиан.

Содержание Ca, Mg, Mn, Fe и Sr определялось в карбонатной составляющей образцов силикатно-карбонатных пород атомно-абсорбционным методом после растворения проб в 1N растворе HCl (табл. 2). Относительная погрешность определения менее 5%. Для изучения изотопного состава Sr истертые образцы растворяли в 1N HCl, после чего Sr выделяли на катионите Dowex AG50Wx8 (Кузнецов и др., 2019). Изотопный состав Sr определялся на масс-спектрометре Triton TI (ИГГД РАН). Среднее значение в стандартном образце NIST SRM 987 в период работы составило 0.71027±0.00001 (2σ, $n = 12$). Измеренные значения отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ округлены до четвертого знака после запятой.

Таблица 2. Содержание элементов и $^{87}Sr/^{86}Sr$ отношение для карбонатной составляющей силикатно-карбонатных пород

Table 2. Element contents and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio for the carbonate part of silicate-carbonate rocks

№	Мас.%		Мкг/г			Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	$^{87}Sr/^{86}Sr$
	Ca	Mg	Mn	Fe	Sr				
1	37.3	2.10	56	312	84	0.06	0.7	3.7	0.7047
2	30.1	7.20	59	400	72	0.24	0.8	5.6	0.7047
3	37.1	5.11	57	540	130	0.14	0.4	4.2	0.7048
4	37.0	1.90	49	370	78	0.05	0.6	4.8	0.7056
5	3.11	14.4	410	2700	72	4.63	5.7	37.5	0.7075
6	40.8	2.05	74	430	105	0.05	0.7	4.1	0.7045
8	42.3	1.47	54	300	120	0.03	0.5	2.5	0.7047

Примечание. Здесь и далее номера проб соответствуют таковым в табл. 1.

В двух валовых пробах с преобладанием силикатной компоненты (более 95%) анализировались содержания РЗЭ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC-6100 по стандартной методике с использованием кислотного разложения в смеси кислот $HF + HNO_3$ (ВСЕГЕИ). Относительная погрешность определения для РЗЭ менее 5%, нижние пределы обнаружения — 0.005—0.010 мкг/г (табл. 3).

Таблица 3. Содержание редкоземельных элементов в карбонатно-силикатных породах (ppm)

Table 3. Content of rare-earth elements in carbonate-silicate rocks (ppm)

№ п/п	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5	5.66	12.6	1.85	9.36	2.73	0.92	2.94	0.50	3.47	0.78	2.30	0.38	2.65	0.44
7	18.7	43.5	5.65	25.5	5.80	1.73	5.08	0.74	4.58	0.91	2.29	0.33	2.05	0.28

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Силикатно-карбонатные породы, вскрытые Зеленцовской копью, могут рассматриваться как силикатный мрамор (бруситовый или гранат-клиногумит-везувиановый), а карбонатно-силикатные породы — как магнезиальный скарн (гранат-везувиан-оливиновый).

Большинство исследуемых образцов сложено кальцитом с небольшой примесью доломита (до 5%, табл. 1). Концентрация Mg в них варьирует от 1.5 до 2.1 мас.% (табл. 2). В двух пробах (2 и 3) содержание Mg повышено (5.1 и 7.2 мас.%), что может быть связано с частичным растворением брусита (табл. 1). Содержание Mn, Fe и Sr в карбонатной части изучаемых карбонатно-силикатных пород находится в пределах 49—74 мкг/г, 300—540 мкг/г и 72—130 мкг/г соответственно. При этом карбонатная составляющая везувиан-гранат-оливиновой породы (проба 5) отличается очень высоким содержанием Mn (410 мкг/г) и Fe (2700 мкг/г), при небольшой концентрации Sr (72 мкг/г).

Центральные части зонального тела силикатно-карбонатных пород (рис. 2) выполнены крупнокристаллической кальцитовой породой голубого оттенка. Отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$, Mn/Sr и Fe/Sr для кальцита из этих пород составляют 0.7047, 0.7 и 3.7 соответственно. От центра к периферии кальцитовая порода сменяется среднекристаллической брусит-кальцитовой породой бледно-голубого оттенка. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в кальцитовой составляющей двух образцов брусит-кальцитовой породы равно 0.7047 и 0.7048, отношения Mn/Sr — 0.8 и 0.4, Fe/Sr — 5.6 и 4.2. Брусит-кальцитовая порода постепенно сменяется среднекристаллической брусит-хлорит-клиногумит-кальцитовой породой, которая, в свою очередь, переходит в пятнистую неравномернокристаллическую гранат-клиногумит-везувиан-кальцитовую породу с магнетитом. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в кальците из этой породы составляет 0.7056, а Mn/Sr и Fe/Sr — 0.6 и 4.8 соответственно. Периферийная зона сложена неравномернокристаллической гранат-везувиан-оливиновой породой с кальцитом, магнетитом, перовскитом и хлоритом. Величина отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ в кальците из этой породы составляет 0.7075; отношения Mn/Sr и Fe/Sr очень высокие (5.7 и 37.5), вероятно из-за высокого содержания силикатной примеси в образце. Прожилки, секущие гранат-везувиан-оливиновую породу, выполнены крупнокристаллическим голубым кальцитом. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в двух образцах кальцита из прожилков составляет 0.7045 и 0.7047, отношение Mn/Sr — 0.5 и 0.7, Fe/Sr — 2.5 и 4.1, что сопоставимо с результатами, полученными для кальцита из брусит-кальцитовых пород.

Геохимические характеристики (Mn/Sr 0.5—0.7, Fe/Sr 2.5—4.8) изученных силикатно-карбонатных пород близки к геохимическим характеристикам неметаморфизованных осадочных карбонатных пород, а также к аналогичным характеристикам мраморов, которые сохранили свои Rb-Sr системы неизмененными. Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в таких осадочных карбонатных породах и мраморах является важным источником информации о протолите (Кузнецов и др., 2008, 2019, 2021; Горохов и др., 2021).

Для решения вопроса о генезисе рассматриваемых силикатно-карбонатных пород проведено сравнение их геохимических особенностей с опубликованными данными для известняков казымовской и доломитов карагайской пачек саткинской свиты (рис. 4). Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в известняках казымовской пачки варьирует в пределах 0.7046—0.7048, в доломитах карагайской пачки — в пределах 0.7068—0.7213 (Кузнецов и др., 2008). Отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в кальцитовых прожилках и карбонатной составляющей среднекристаллических силикатно-карбонатных пород из Зеленцовской копи (0.7045—0.7048) сопоставимо с этим отношением в известняках казымовской пачки. При этом для карбонатной составляющей неравномернокристаллических пород характерно увеличение отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0.7056 и 0.7075), что указывает на повышенное содержание в изучаемом веществе радиогенного ^{87}Sr. Это может быть связано как с его привносом в ходе контактово-метасоматических реакций с вмещающими породами (габброидами), так и с изначально высоким количеством силикатного компонента в породе.

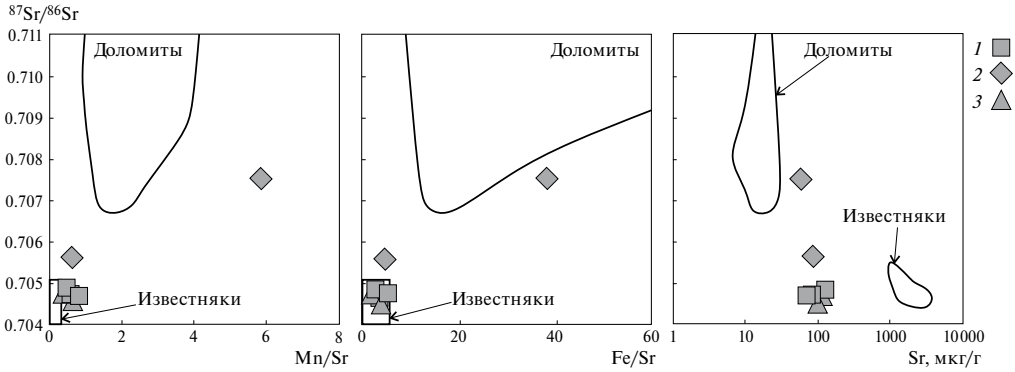

Рис. 4. Бинарные диаграммы зависимости отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$ от отношений Mn/Sr и Fe/Sr и содержания Sr для кальцита из равномернозернистых пород (*1*), неравномернозернистых пород (*2*), жил и прожилков (*3*). На диаграммы вынесены поля с аналогичными данными для известняков казымовской и доломитов карагайской пачек саткинской свиты (Кузнецов и др., 2008).

Fig. 4. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus Mn/Sr, Fe/Sr ratios, and Sr content for calcite from equigranular rock (*1*), inequigranular rock (*2*), veins (*3*). The fields with similar data for limestones of the Kazym Suite and dolomites of the Karagai Suite in the Satka Formation (Kuznetsov et al., 2008) are shown on diagrams.

В целом, отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ для изученных карбонатов варьирует в пределах от 0.7045 до 0.7075 при содержании в них Sr 70—130 мкг/г. Карбонаты из карбонатитовых массивов характеризуются более узкими пределами этого отношения: 0.7030—0.7042 (Кононова, Донцова, 1979; Недосекова и др., 2006, 2013, 2020; Арзамасцев, Фу-Ян Ву, 2014) при медианном значении 0.7036 (рис. 5), что соответствует мантийным изотопным меткам. Так, для карбонатов из карбонатитов Вишневогорского массива (Южный Урал) отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ составляет 0.7035—0.7036 при содержании Sr 1800—22000 мкг/г; для Четласского комплекса (Средний Тиман) — 0.7030—0.7037 при Sr 1063—7043 мкг/г (Недосекова, 2006, 2013, 2020). Содержание Mn и Fe в карбонатах из карбонатитов также выше, чем в изученных: Ильмено-Вишневогорский массив — 0.19—0.38 и 1.15—5.45 мас.% соответственно (Недосекова, 2006, 2013, 2020); Ковдорский массив — 0.05—0.15 и 0.64—6.61 мас.% соответственно (Шаповалов и др., 2015).

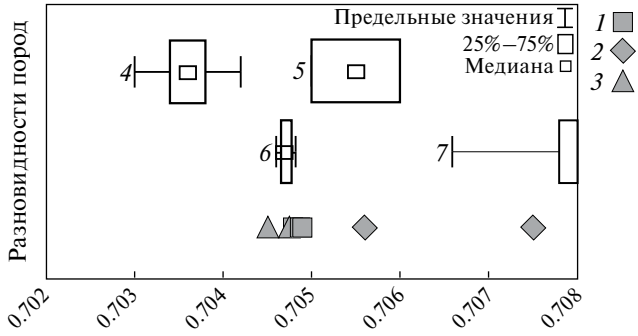

Рис. 5. Измеренное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в породах и минералах.
1—3 — кальцит из равномернозернистых пород (*1*), неравномернозернистых пород (*2*) и прожилков (*3*); *4* — карбонаты из карбонатитов; *5* — габброиды кусинско-копанского интрузивного комплекса; *6—7* — осадочные породы саткинской свиты: *6* — известняки (казымовская пачка), *7* — доломиты (карагайская пачка).

Fig. 5. Measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in rocks and minerals.
1—3 — calcite from equigranular rock (*1*), inequigranular rock (*2*), and veins (*3*); *4* — carbonates from carbonatite, *5* — gabbroid of the Kusa-Kopan intrusive complex, *6—7* — sedimentary rocks of the Satka Formation: *6* — limestone (Kazym Suite), *7* — dolomite (Karagai Suite).

Ранее было высказано предположение, что источником повышенного содержания REE, Ti, Zr, Hf, Nb и Y в гранатах из изученных силикатно-карбонатных пород являются интрузивные образования кусинско-копанского комплекса (Стативко и др., 2023). Увеличение содержания радиогенного изотопа ^{87}Sr в неравномернокристаллических породах может отражать нарушение изотопной системы (Кузнецов и др., 2008; Овчинникова и др., 2008; Овчинникова и др., 2014) и свидетельствовать о влиянии на них магматического расплава. Следует учесть, что отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ для габброидов кусинско-копанского комплекса составляет 0.705—0.706 и отвечает коровым изотопным меткам (Холоднов и др., 2006, 2010; Шардакова, 2017).

Характер распределения редкоземельных элементов в минералах несет важную информацию об условиях образования магматических и метаморфических пород (Levashova et al., 2023; Salimgaraeva et al., 2023; Skublov et al., 2023; Скублов и др., 2024; Abdrakhmanov et al., 2024). Спектры распределения РЗЭ для двух изученных образцов карбонатно-силикатных пород (магнезиальных скарнов) различаются как по уровню содержания (117 ppm, проба 7; 46.6 ppm, проба 5), так и по степени фракционирования редкоземельных элементов (рис. 6). Отношение La_N/Lu_N составляет 6.93 (проба 7) и 1.34 (проба 5). При этом проба 5 обладает “обратным” характером фракционирования тяжелых РЗЭ (Gd_N/Lu_N 0.83), чем отличается от пробы 7 (Gd_N/Lu_N2.24). Для сравнения: распределение РЗЭ в габброидах кусинско-копанского комплекса отличается узким диапазоном вариаций содержаний элементов при явном обогащении легкими РЗЭ (Ковалев, 2008; Ковалев, Ковалев, 2014) и сопоставимо с распределением РЗЭ в изученных породах (рис. 6). Карбонатитовые массивы отличаются более высоким содержанием РЗЭ, высокой степенью их фракционирования и резким преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (Wooley, Kempe, 1989; Verhulst et al., 2000; Downes et al., 2005; Hou et al., 2006; Burke, Khan, 2006; Casquet et al., 2008; Шаповалов и др., 2015; Хромова и др., 2020; Vladykin, Pirajno, 2021; Kostyuk et al., 2021; Недосекова, 2022).

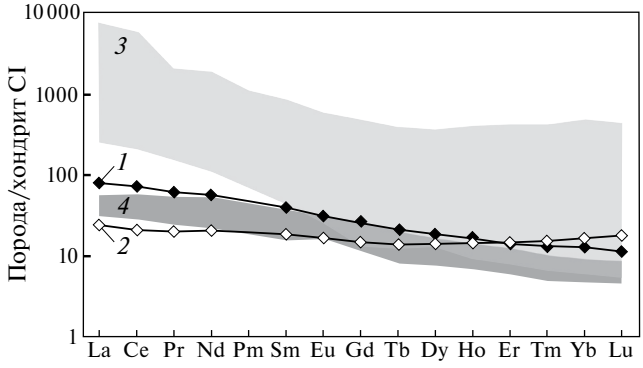

Рис. 6. Спектры распределения РЗЭ, нормированные по хондриту CI (McDonough, Sun, 1995).
1—2 — изученные силикатно-карбонатные породы, *3* — карбонатиты, *4* — габброиды кусинско-копанского интрузивного комплекса.
Fig. 6. REE distribution spectra normalized by chondrite CI (McDonough, Sun, 1995).
1—2 — studied rocks; *3* — carbonatite; *4* — gabbroid of the Kusa-Kopan intrusive complex.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что «карбонатитовая гипотеза» образования силикатно-карбонатных пород, вскрытых Зеленцовской копью, не находит подтверждения. Скорее всего источником карбонатного вещества для изученных

пород послужили перекристаллизованные фрагменты раннерифейских известняков саткинской свиты, которые прорывает интрузия габброидов. Изотопно-геохимические данные (отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$, спектр РЗЭ) также свидетельствует о влиянии магматического расплава на состав силикатно-карбонатных пород.

Авторы благодарны рецензентам за подробные рекомендации при обсуждении результатов. Авторы признательны Н. П. Пугачёвой (ИГГД РАН) за подготовку проб к исследованию. Работа выполнена при финансовой поддержке темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А. А., Алексеева Г. В., Ковалев С. Г. Расслоенные интрузии Западного склона Урала. Уфа: Гилем, **2000**. 188 с.

Арзамасцев А. А., Фу-Ян Ву. U-Pb геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции // Петрология. **2014**. Т. 22. № 5. С. 496—496.

Аулов Б. Н., Владимирцева Ю. А., Гвоздик Н. И., Королькова З. Г., Левин Ф. Д., Липаева А. В., Поташова М. Н., Самозванцев В. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XII — Златоуст. Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ. **2015**. 365 с.

Гекимянц В. М., Спиридонов Э. М. Эпигенетическая минерализация родингитового типа в скарнах Кусинского Fe-Ti месторождения Южного Урала // Матер. Уральской летней минералогич. школы-95. Екатеринбург: УГГГА, **1995**. С. 48.

Гекимянц В. М. Минералогия титана и циркония в скарнах, родингитах и родингитоподобных образованиях Западного Урала. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. М.: МГУ, **2001**.

Горохов И. М., Кузнецов А. Б., Азимов П. Я., Дубинина Е. О., Васильева И. М., Ризванова Н. Г. Sr- и C-изотопная хемостратиграфия метакарбонатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, северное Приладожье // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29. № 2. С. 3—22.

Ковалев С. Г. Позднедокембрийский рифтогенез в истории развития западного склона Южного Урала // Геотектоника. **2008**. № 2. С. 68—79.

Ковалев С. Г., Ковалев С. С. Геохимическая специализация Шатакского и Кусинско-Копанского магматических комплексов (Башкирский мегантиклинорий) // Геологический сборник. **2014**. № 11. С. 176—188.

Кононова В. А., Донцова Е. И., Кузнецова Л. Д. Изотопный состав кислорода и стронция Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса и вопросы генезиса миаскитов // Геохимия. **1979**. Т. 12. С. 1784—1795.

Краснобаев А. А., Ферштатер Г. Б., Беа Ф., Монтеро П. Цирконовый возраст габбро и гранитоидов кусинско-копанского комплекса (ЮжныйУрал) // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. **2006**. С. 300—303.

Кузнецов А. Б., Овчинникова Г. В., Горохов И. М., Каурова О. К., Крупенин М. Т., Маслов А. В. Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) // Доклады РАН. **2003**. Т. 391. № 6. С. 794—798.

Кузнецов А. Б., Овчинникова Г. В., Семихатов М. А., Горохов И. М., Каурова О. К., Крупенин М. Т., Васильева И. М., Гороховский Б. М., Маслов А. В. Sr изотопная характеристика и Pb-Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала // Стратиграфия. Геологическая корреляция. **2008**. Т. 16. № 2. С. 16—34.

Кузнецов А. Б., Кочнев Б. Б., Васильева И. М., Овчинникова Г. В. Верхний рифей Енисейского кряжа: Sr-хемостратиграфия и Pb-Pb возраст известняков тунгусикской и широкинской серий // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2019. Т. 27. № 5. С. 46—62.

Кузнецов А. Б., Горохов И. М., Азимов П. Я., Дубинина Е. О. Sr- и C-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия // Петрология. 2021. Т. 29. № 2. С. 172—194.

Недосекова И. Л., Прибавкин С. В., Серов П. А., Ронкин Ю. Л., Лепихина О. П. Sr-Nd-C-O изотопные данные и геохимия карбонатитов Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса и Куртинской зоны // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **2006**. С. 235—245.

Недосекова И. Л., Владыкин Н. В., Прибавкин С. В., Баянова Т. Б. Ильмено-Вишневогорский миаскит-карбонатитовый комплекс: происхождение, рудоносность, источники вещества (Урал, Россия) // Геология рудных месторожд. **2009**. Т. 51. № 2. С. 157—181.

Недосекова И. Л., Владыкин Н. В., Удоратина О. В., Ронкин Ю. Л. Карбонатиты Четласского комплекса (Средний Тиман): геохимические и изотопные данные / Труды Института геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого. **2013**. № . 160. С. 150—158.

Недосекова И. Л., Коротеев В. А., Баянова Т. Б., Серов П. А., Попова В. И., Червяковская М. В. О возрасте пирохлоровых карбонатитов Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса, Ю. Урал (по данным Sm-Nd и Rb-Sr изотопных методов) // Литосфера. **2020**. Т. 20. № 4. С. 486—498.

Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Васильева И. М., Горохов И. М., Крупенин М. Т., Маслов А. В., Турченко Т. Л. Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южного Урала // Стратиграфия. Геологическая корреляция. **2008**. Т. 16. № 2. С. 35—40.

Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Крупенин М. Т., Горохов И. М., Каурова О. К., Маслов А. В., Гороховский Б. М. U-Pb систематика протерозойских магнезитов Саткинского месторождения Южного Урала: источник флюида и возраст // Доклады РАН. **2014**. Т. 456. № 2. С. 219—222.

Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Крупенин М. Т., Васильева И. М., Каурова О. К. Pb-Pb возраст рифейских магнезитов Бакальского рудного поля // Доклады РАН. **2018**. Т. 481. № 5. С. 529—533.

Попов В. А., Рассомахин М. А. Полиминеральные псевдоморфозы по крупным кристаллам эпидота из Зеленцовской копи на Южном Урале // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **2022**. № 19. С. 115—124.

Скублов С. Г., Левашова Е. В., Мамыкина М. Е., Гусев Н. И., Гусев А. И. Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона // Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 552—575.

Семихатов М. А., Кузнецов А. Б., Маслов А. В., Горохов И. М., Овчинникова Г. В. Стратотип нижнего рифея бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и C-изотопные характеристики карбонатных пород // Стратиграфия. Геологическая корреляция. **2009**. Т. 17. № 6. С. 17—45.

Стативко В. С., Скублов С. Г., Смоленский В. В., Кузнецов А. Б. Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. **2023**. Т. 23. № 2. С. 225—246.

Степанов С. Ю., Пучков В. Н., Паламарчук Р. С., Попов В. А., Лепехина Е. Н., Шарпенок Л. Н., Антонов А. В. Первое свидетельство палеозойской эндогенной активности на западном склоне Южного Урала // Доклады РАН. **2020**. Т. 493. № 1. С. 21—26.

Холоднов В. В., Ронкин Ю. Л., Ферштатер Г. Б., Прибавкин С. В., Бородина Н. С., Лепихина О. П., Попова О. Ю. Новые Sm-Nd изотопные данные о возрасте Кусинского габбрового массива (ЮжныйУрал) / Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **2006**. С. 331—334.

Холоднов В. В., Ферштатер Г. Б., Ронкин Ю. Л., Бородина Н. С., Прибавкин С. В., Лепихина О. П. Sm-Nd, Rb-Sr возраст габброидов, гранитоидов и титаномагнетитовых руд из расслоенных интрузий Кусинско-Копанского комплекса (ЮжныйУрал) // Докл. РАН. **2010**. Т. 432. № 5. С. 650—654.

Хромова Е. А., Дорошкевич А. Г., Изродин И. А. Геохимическая и Sr—Nd—Pb изотопная характеристики щелочных пород и карбонатитов Белозиминского массива (Восточный Саян) // Геосферные исследования. **2020**. № 1. С. 33—55.

Черноостровец А. Н. История открытия и изучения Зеленцовской минеральной копи (копь 3-ей «магнитной сопки») Назямских гор на Южном Урале // Уральский геологический журнал. **2014**. № 3. С. 42—52.

Шаповалов Ю. Б., Горбачев Н. С., Костюк А. В., Султанов Д. М. Геохимические особенности карбонатитов Фенноскандинавского щита // Доклады РАН. **2015**. Т. 463. № 5. С. 592—592.

Шардакова Г. Ю. Гранитоиды и базиты разных этапов геодинамической эволюции западного склона южного Урала: геохимические и изотопные различия, источники, вопросы / Уральская минералогич. школа. **2017**. № 23. С. 238—245.

REE Geochemistry and Sr Isotopic Composition of Silicate-Carbonate Rocks from the Zelentsovskaya Mine (Kusa-Kopan Intrusive Complex, Southern Urals)

V. S. Stativko[a,b], A. B. Kuznetsov[b], S. G. Skublov[b], G. E. Ratkovskiy[c], O. K. Kaurova[b], T. L. Turchenko[b]

[a] *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*
[b] *Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia*
[c] *Novomek Engineering LLC, Saint Petersburg, Russia*
**e-mail: vlad.stativko@mail.ru*

The object of this study is silicate-carbonate rocks located in gabbroid of the Kusinsko-Kopan intrusive complex within the Zelentsovskaya mine in the South Urals. Low Mn and Fe contents and low $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in calcite (0.7045–0.7048) indicate that the source of carbonate matter for these rocks was recrystallized limestones of the Lower Riphean Satka Formation. Isotopic-geochemical data ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and flat REE distribution pattern) indicate the influence of gabbroid melt on their composition. It is suggested that the silicate-carbonate rocks were formed as a result of the geological process closest to the skarn formation.

Keywords: silicate-carbonate rocks, skarns, carbonatites, Kusa-Kopan intrusive complex, Southern Urals, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio, REE

REFERENCES

Abdrakhmanov I. A., Gulbin Yu. L., Skublov S. G., Galankina O. L. Mineralogical constraints on the pressure–temperature evolution of granulites in the Bunger Hills, East Antarctica. *Minerals*. **2024**. Vol. 14 (5). Paper 488.

Alekseev A. A., Alekseeva G. V., Kovalev S. G. Stratified intrusions of the Western slope of the Urals. Ufa: Gilem, **2000**. 188 p. (*in Russian*).

Arzamastsev A. A. Wu F. Y. U-Pb geochronology and Sr-Nd isotopic systematics of minerals from the ultrabasic-alkaline massifs of the Kola province. *Petrology*. **2014**. Vol. 22. N 5. P. 462—479.

Aulov B. N., Vladimirtseva Yu.A., Gvozdik N. I., Korol'kova Z.G., Levin F. D., Lipaeva A. V., Potashova M. N., Samozvantsev V. A. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:200,000. Second ed. Series South Ural. Sheet N-40-XII — Chrysostom. Explanatory note. Moscow: MF VSEGEI, **2015**. 365 p. (*in Russian*).

Burke K., Khan S. Geoinformatic approach to global nepheline syenite and carbonatite distribution: Testing a Wilson cycle model. *Geosphere*. **2006**. Vol. 2. N 1. P. 53—60.

Casquet C., Pankhurst R. J., Galindo C., Rapela C., Fanning C. M., Baldo E., Dahlquist J., González Casado J. M., Colombo F. A deformed alkaline igneous rock–carbonatite complex from the Western Sierras Pampeanas, Argentina: Evidence for late Neoproterozoic opening of the Clymene Ocean? *Precambrian Research*. **2008**. Vol. 165. N 3—4. P. 205—220.

Chernoostrovets A. N. History of discovery and study of the Zelentsovskaya mineral mine (lode of the 3rd "magnetic sopka") of the Nazyamskiye Mountains in the South Urals. *Ural Geological Journal*. **2014**. N 3. P. 42—52 (*in Russian*).

Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review. *Lithos*. **2005**. Vol. 85. N 1-4. P. 48—75.

Gekimyants V. M., Spiridonov E. M. Epigenetic mineralization of rhodringite type in skarns of the Kusinsky Fe-Ti deposit of the Southern Urals. In: *Ural Mineralogical School*. **1995**. 48 p.

Gekimyants V. M. Mineralogy of titanium and zirconium in skarns, roddingites and roddingite-like formations of the Western Urals. Ph D. thesis syn. Moscow: Moscow State University. **2001**.

Gorokhov I. M., Kuznetsov A. B., Azimov P. Y., Vasilieva I. M., Rizvanova N. G., Dubinina E. O. Sr and C isotope chemostratigraphy of the paleoproterozoic metacarbonate rocks of the sortavala group:

Fennoscandian shield, northern Ladoga area. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **2021**. Vol. 29. N 2. P. 121—139.

Houa Z., Tian S., Yuan Z., Xie Yu., Yin S., Yi L., Fei H., Yang Z. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: petrogenesis, mantle source and tectonic implication. *Earth Planet. Sci. Lett*. **2006**. Vol. 244. P. 234—250.

Kholodnov V. V., Ferstatter G. B., Ronkin Yu. L., Borodina N. S., Pribavkin S. V., Lepikhina O. P. Sm-Nd and Rb-Sr ages of gabbroids, granitoids, and titanomagnetite ores from layered intrusions of the Kusa-Kopan Complex (South Urals). *Doklady Earth Sci*. **2010**. Vol. 432. N 2. P. 732 (*in Russian*).

Kholodnov V. V., Ronkin Y. L., Ferstatter G. B., Pribavkin S. V., Borodina N. S., Lepikhina O. P., Popova O. Y. New Sm-Nd isotope data on the age of the Kusinsky gabbroic massif (Southern Urals). In: *Year book-2005*. Ekaterinburg, **2005**. P. 331—334 (*in Russian*).

Khromova E. A., Doroshkevich A. G., Izbrodin I. A. Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic characteristics of alkaline rocks and carbonatite of the Belaya Zima massif (Eastern Sayan). *Geosphere Research*. **2020**. N 1. P. 33—55 (*in Russian*).

Kononova V. A., Dontsova E. I., Kuznetsova L. D. Oxygen and strontium isotopic composition of the Ilmeno-Vishnevogorsky alkaline complex and questions of the genesis of miaskites. *Geochemistry*. **1979**. Vol. 12. P. 1784—1795 (*in Russian*).

Kostyuk A. V., Gorbachev N. S., Nekrasov A. N. Petrogenesis of garnet-bearing carbonatite in the Tromsø Nappe, Norway. *Geochem. Int*. **2021**. Vol. 59. P. 801—812.

Kovalev S. G. Late Precambrian rifting in the geological history of the western slope of the South Urals. *Geotectonics*. **2008**. Vol. 42. N 2. P. 137—146 (*in Russian*).

Kovalev S. G., Kovalev S. S. Geochemical specialization of the Shat and Kusa-Kopan magmatic complexes (Bashkir meganticlinorium). *Geological Collection*. **2014**. N 11. P. 176—188 (*in Russian*).

Krasnobaev A. A., Ferstatter G. B., Bea F., Montero P. Zircon age of gabbro and granitoids of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). *Year book-2005*. Ekaterinburg, **2005**. P. 300—303 (*in Russian*).

Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Gorokhov I. M., Kaurova O. K., Krupenin M. T., Maslov A. V. Sr-isotope signature and Pb-Pb age of the Bakal formation limestones in the Lower Riphean type section, the Southern Urals. *Doklady Earth Sci*. **2003**. Vol. 391A. N 6. P. 819—822.

Kuznetsov A. B., Ovchinnikova G. V., Semikhatov M. A., Gorokhov I. M., Kaurova O. K., Krupenin M. T., Vasilieva I. M., Gorokhovsky B. M., Maslov A. V. The Sr isotopic characterization and Pb-Pb age of carbonate rocks from the Satka formation, the Lower Riphean Burzyan Group of the southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **2008**. Vol. 16. N 2. P. 120—137.

Kuznetsov A. B., Kochnev B. B., Vasilyeva I. V., Ovchinnikova G. V. The Upper Riphean of the Yenisei Range: Sr chemostratigraphy and Pb-Pb age of limestones of the Tungusik and Shirokaya Groups. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **2019**. Vol. 27. N 5. P. 538—554.

Kuznetsov A. B., Gorokhov I. M., Azimov P. Y., Dubinina E. O. Sr- and C-chemostratigraphy potential of the paleoproterozoic sedimentary carbonates under medium-temperature metamorphism: the Ruskeala marble, Karelia. *Petrology*. **2021**. Vol. 29. N 2. P. 175—194.

Levashova E. V., Mamykina M. E., Skublov S. G., Galankina O. L., Li Q. L., Li X. H. Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of zircon from leucogranites of the Belokurikhinsky massif, Gorny Altai, as indicator of formation conditions. *Geochem. Int*. **2023**. Vol. 61. P. 1323—1339.

McDonough W.F., Sun S. S. The composition of the Earth. *Chem. Geol*. **1995**. Vol. 120. N 3—4. P. 223—253.

Nedosekova I. L., Koroteev V. A., Bayanova T. B., Serov P. A., Popova V. I., Cherviakovskaya M. V. On the age of pyrochlore carbonatites from the Ilmeno-Vishnevogorsky alkaline complex, the Southern Urals (insights from Rb-Sr and Sm-Nd isotopic data). *Lithosphere*. **2020**. Vol. 20. N 4. P. 486—498 (*in Russian*).

Nedosekova I. L., Pribavkin S. V., Serov P. A., Ronkin Y. L., Lepikhina O. P. Sr-Nd-C-O isotope data and geochemistry of carbonatites of the Ilmeno-Vishnevogorsky alkaline complex and Kurtinskaya zone. Year book-2005. Ekaterinburg, **2006**. P. 235—245 (*in Russian*).

Nedosekova I. L., Vladykin N. V., Pribavkin S. V., Bayanova T. B. Ilmeno-Vishnevogorsky miaskite-carbonatite complex: origin, ore-bearing, sources of matter (Ural, Russia). *Geol. Ore Deposits*. **2009**. Vol. 51. N 2. P. 157—181 (*in Russian*).

Nedosekova I. L., Vladykin N. V., Udoratina O. V., Ronkin Y. L. Carbonatites of the Chetlas complex (Middle Timan): geochemical and isotopic data. In: *Proc. Inst. Geol. Geochem. named after acad A. N. Zavaritsky*. **2013**. N 160. C. 150—158 (*in Russian*).

Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Krupenin M. T., Gorokhov I. M., Kaurova O. K., Maslov A. V., Gorokhovsky B. M. U-Pb systematics of proterozoic magnesites of the Satka deposit (South Urals): The source of the fluid and age. *Doklady Earth Sci*.. **2014**. Vol. 456. N 1. P. 590—593.

Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Krupenin M. T., Vasilieva I. M., Kaurova O.K Pb-Pb age of the Bakal ore field Riphean magnesite. *Doklady Earth Sci*. **2018**. Vol. 481. N 2. P. 1040—1044.

Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Vasilieva I. M., Gorokhov I. M., Krupenin M. T., Maslov A. V., Turchenko T. L. Pb-Pb age of sedimentary phosphorite reworking in Lower Riphean carbonate sediments, the Satka Formation of Southern Urals. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **2008**. Vol. 16. N 2. P. 138—142.

Popov V. A., Rassomakhin M. A. Polymineral pseudomorphoses on large crystals of epidote from the Zelentsovskaya mine in the Southern Urals. In: *Bull. Ural Branch Russian Miner. Soc.* Ekaterinburg: IGG Ural Branch RAS, **2022**. N 19. P. 115—124 (*in Russian*).

Salimgaraeva L. I., Berezin A. V., Sergeev S. A., Gubanov N. V., Stetskaya E. V. Zircons from the eclogite-associated rocks of Marun-Keu complex, Polar Urals: Trace elements, U-Pb dating. *Geosciences*. **2023.** Vol. 14(8). Paper 206..

Semikhatov M. A., Kuznetsov A. B., Maslov A. V., Gorokhov I. M., Ovchinnikova G. V. Stratotype of the Lower Riphean, the Burzyan Group of the Southern Urals: Lithostratigraphy, paleontology, geochronology, Sr- and C-isotopic characteristics of its carbonate rocks. *Stratigraphy and Geological Correlation*. **2009**. Vol. 17. N 6. P. 574—601.

Shapovalov Yu.B., Gorbachev N. S., Kostyuk A. V., Sultanov D. M. Geochemical features of carbonatites of the Fennoscandian shield. *Doklady Earth Sci*. **2015**. Vol. 463. P. 833—838.

Shardakova G. Yu. Granitoids and basites of different stages of geodynamic evolution of the western slope of the southern Urals: geochemical and isotopic differences, sources, questions. In: *Ural Mineralogical School*. **2017**. N 23. P. 238—245 (*in Russian*).

Skublov S. G., Levashova E. V., Mamykina M. E., Gusev N. I., Gusev A. I. The polyphase Belokurikhinsky granite massif, Gorny Altai: Isotope-geochemical study of zircon. J. of Mining Institute. 2024. Vol. 268. P. 552—575.

Skublov S. G., Petrov D. A., Galankina O. L., Levashova E. V., Rogova I. V. Th-rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif. *Geosciences*. **2023.** Vol. 13(12). P. 362.

Stativko V. S., Skublov S. G., Smolensky V. V., Kuznetsov A. B. Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). *Lithosphere*. **2023**. Vol. 23. N 2. P. 225—246 (*in Russian*).

Stepanov S. Yu., Puchkov V. N., Palamarchuk R. S., Popov V. A., Lepekhina E. N., Sharpenok L. N., Antonov A. V. The first evidence for Paleozoic endogenous activity on the western slope of the Southern Urals. *Doklady Earth Sci*. **2020**. Vol. 493. P. 499—503.

Verhulst A., Balaganskaya E., Kirnarsky Y., Demaiffe D. Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia). *Lithos*. **2000**. Vol. 51. N 1—2. P. 1—25.

Vladykin N. V., Pirajno F. Types of carbonatites: Geochemistry, genesis and mantle sources. *Lithos*. **2021**. Vol. 386—387. 105982. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.105982

Woolley A. R., Kempe D. R.C., Bell K. Carbonatites: Nomenclature, average compositions, and element distribution. In: *Carbonatites: Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, **1989**. P. 1—14.

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, № 3, с. 42–63

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ВОЗРАСТА Au-Pd МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧУДНОЕ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

© 2024 г. А. В. Козлов[1, *], В. Д. Корзников[1, **], В. В. Смоленский[1], С. К. Кузнецов[2], А. А. Савичев[3], А. С. Иванов[1], Е. А. Васильев[1]

[1]Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106, Россия

[2]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, д. 54, Сыктывкар, 167982, Россия

[3]ООО УК «Полюс», ул. Красина, д. 3, стр. 1, Москва, 123056, Россия

**e-mail: akozlov@spmi.ru*

***e-mail: korznikov_vd@pers.spmi.ru*

Поступила в редакцию: 20.10.2023
После доработки: 29.03.2024
Принята к публикации: 10.04.2024

Установленные с использованием методов изотопной геохронологии значения возраста минералов, входящих в состав руд месторождения Чудное, не позволяют корректно оценить время образования Au-Pd оруденения по причине отсутствия достоверных признаков их сингенетичности с золотом. На основании увязки изотопно-геохронологических данных с историей геологического развития Приполярного Урала и всем комплексом эндогенных и экзогенных процессов, определивших особенности его геологического строения и минерагении, обоснован раннепалеозойский возраст оруденения. Аналогичный возраст вмещающих оруденение метариолитов позволяет предполагать не только пространственную, но и парагенетическую связь рудной минерализации с кислыми вулканитами. При исследовании минерального состава и структурно-текстурных особенностей руд необходимо принимать во внимание наложение послерудных процессов, особенно наиболее мощно проявленного на Приполярном Урале метаморфизма, пик которого приходится на верхний палеозой (~ 250 млн лет).

Ключевые слова: месторождение Чудное, Приполярный Урал, Au-Pd минерализация, U-Pb датирование по циркону, возраст оруденения
DOI: 10.31857/S0869605524030036, **EDN:** PLQSMZ

ВВЕДЕНИЕ

Золото-палладиевое месторождение Чудное, открытое В. С. Озеровым в 1994 г., расположено на хребте Малдынырд в бассейне верхнего течения р. Кожим (западный склон Приполярного Урала). Его название, предложенное первооткрывателем, удивительно емко отражает его главную особенность — своеобразие рудной минерализации, выражающееся в том, что золото-палладиевое оруденение приурочено к разновидностям метариолитов, насыщенных прожилками фуксита (при отсутствии в непосредственной близости источников хрома), оруденение не содержит сульфидов, практически отсутствует золотоносная кварцевожильная минерализация, руды

обогащены редкоземельными элементами, изоморфно входящими в алланит, титанит или образующие собственные минералы (монацит, ксенотим, черновит и др.).

Предпринятый поиск аналогичных рудных объектов не увенчался успехом, результатом чего стал вывод о том, что рудопроявление Чудное является представителем ранее неизвестного гидротермального Au-Pd-REE-оруденения (Тарбаев и др., 1996; Галанкина, 2001; Борисов, 2005). Продолжающиеся исследования месторождения базируются преимущественно на изучении коллекций, собранных в период проведения на нем геологоразведочных работ, завершившихся в 2015 г. Полученные результаты существенно детализируют минералогические особенности руд и непосредственно золота (Онищенко, Кузнецов, 2019, 2023; Онищенко и др., 2020; Palyanova et al., 2021), но возраст оруденения остается в ряду нерешенных проблем.

Ранее были предприняты попытки оценки возраста золото-палладиевой минерализации месторождения Чудное с использованием различных изотопно-геохронологических методов: U-Pb по циркону и Sm-Nd по алланиту (Галанкина, 2001), Rb-Sr по риолитам, мусковиту, фукситу, калиевому полевому шпату (Кузнецов, Андреичев, 1998), K-Ar по фукситу (Суренков, 2003), ^{40}Ar-^{39}Ar по фукситу (Борисов, 2005; Моралев и др., 2005). Возрастной диапазон оруденения, оцененный по результатам датирования этих минералов, колеблется в интервале от 500 млн лет (Галанкина, 2001) до 250 млн лет (Кузнецов, Андреичев, 1998; Суренков, 2003; Моралев и др., 2005). Однако отсутствие достоверных признаков сингенетичности использованных для изотопно-геохронологических исследований минералов и золота не позволяет корректно считать эти датировки временем возникновения собственно золото-палладиевой минерализации.

В то же время, ключевым элементом создания геолого-генетической модели месторождения Чудное является именно возраст оруденения. Если возраст золото-палладиевой минерализации совпадает со временем завершающего венд-кембрийского этапа проявления магматической активности в пределах Приполярного Урала, то целесообразно связывать ее образование с флюидно-магматическими процессами этого этапа. При установлении ее более молодого возраста, золото-палладиевая минерализация могла формироваться только в связи с проявлением амагматических гидротермальных процессов, поскольку в этой части Приполярного Урала более молодой магматизм не установлен. Отсюда вытекает цель исследования — выработка подходов к решению проблемы определения возраста рудной минерализации месторождения Чудное на основе обобщения опубликованных материалов, минералогического изучения руд и изотопно-геохронологических исследований кристаллов циркона из руд и вмещающих пород месторождения, а также увязки всей совокупности этих данных с историей геологического развития Приполярного Урала и особенностями его минерагении.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На территории исследуемого района развиты породы двух крупнейших структурно-тектонических комплексов Урала: рифей-вендского (доуралиды) и палеозойского (уралиды). Месторождение Чудное находится в пределах малдинского эрозионного окна, в котором обнажаются метабазальты и метариолиты саблегорской свиты позднего венда, которые на западе, юге и востоке перекрыты метатерригенными породами алькесвожской свиты позднего кембрия — раннего ордовика, выше по разрезу сменяющимися конгломератами и кварцито-песчаниками обеизской (тельпосской) свиты раннего ордовика (рис. 1). В основании палеозойского структурного этажа фрагментарно отмечаются реликты метаморфизованных кор выветривания кембрийского возраста, представленные линзами глиноземистых и железистых сланцев с серицитом, пирофиллитом, хлоритоидом, диаспором и гематитом, продукты переотложения которых входят в состав алькесвожской свиты (Шумилов, 1999; Юдович и др., 2001; Никулова,

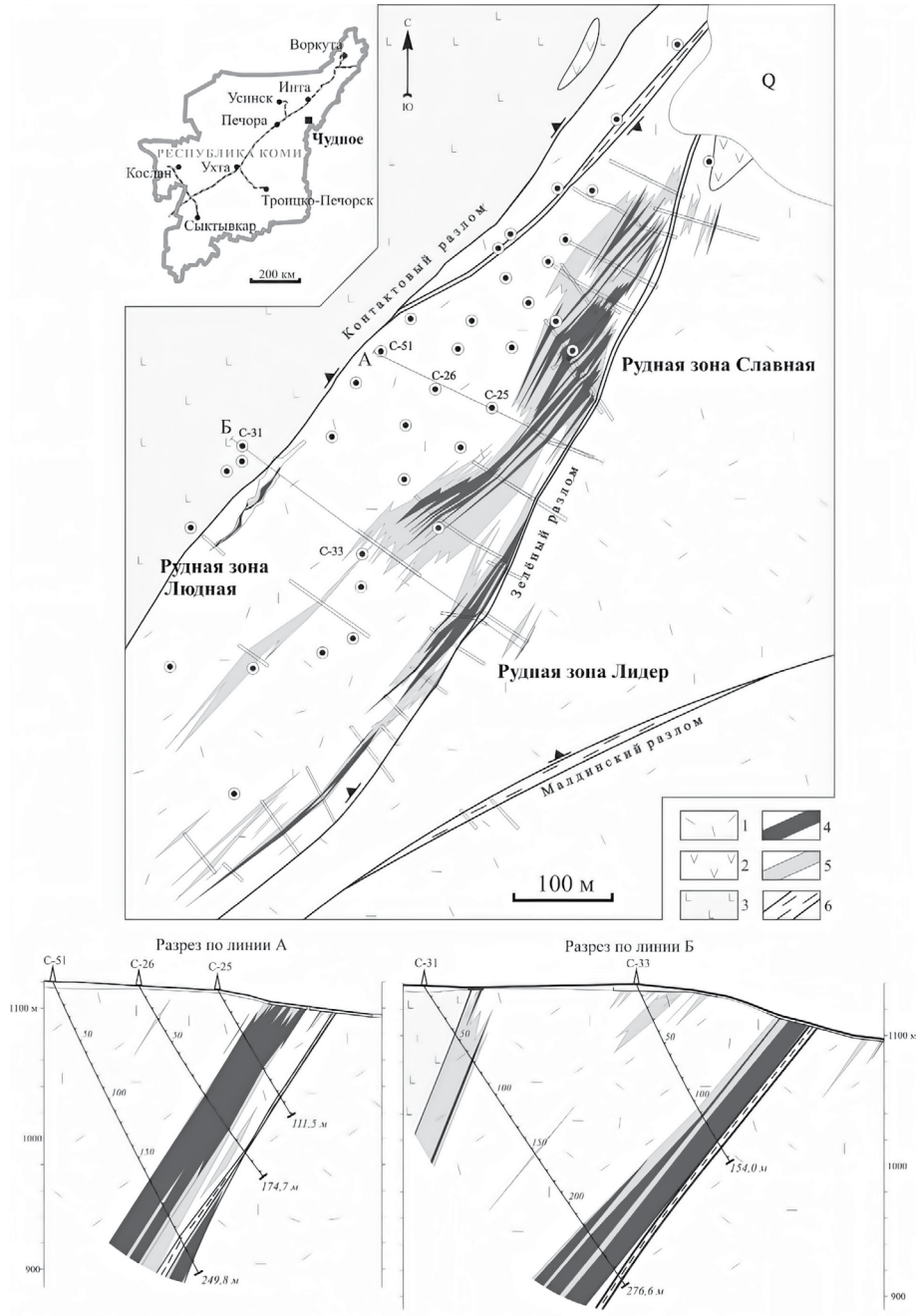

Рис. 1. Геологическое строение месторождения Чудное (Онищенко и др., 2014): 1—3 — верхнерифейско-вендские породы: 1 — вулканиты кислого состава верхней подсвиты саблегорской свиты; 2 — вулканиты основного и среднего состава нижней подсвиты саблегорской свиты; 3 — породы основного состава нерасчлененные; 4 — рудная зона с бортовым содержанием золота 1 г/т; 5 — зоны фукситовой минерализации; 6 — зоны интенсивного рассланцевания.

Fig. 1. Geological structure of the Chudnoye deposit (Onishchenko et al., 2014): 1—3 — Upper-Riphean-Vendian rocks: 1 — felsic volcanic rocks of the upper sub-formation of the Sablegorskaya suite; 2 — mafic and intermediate volcanic rocks of the lower sub-formation of the Sablegorskaya suite; 3 — mafic rocks undifferentiated; 4 — ore zone with the gold concentration more than 1 ppm; 5 — zones of fuchsite mineralization; 6 — zones of intensive shale.

Симакова, 2007; Кузнецов и др., 2018). Все породы района претерпели метаморфизм зеленосланцевой фации и в различной степени рассланцованы.

Золото-палладиевое оруденение приурочено к метариолитам саблегорской свиты, в которых многочисленные тонкие золотоносные фукситовые прожилки образуют линейные штокверки, формирующие три рудные зоны: Славная, Лидер и Людная (рис. 1). Содержание золота в метариолитах с фукситовыми прожилками колеблется от 2 до 8, а в наиболее богатых участках достигает сотен грамм на тонну (Кузнецов и др., 2018). Кроме самородного золота в фукситовых прожилках присутствуют кварц, альбит, кальцит, цинкохромит, титанит, ильменит, гематит, циркон, минералы металлов платиновой группы (мертиит, изомертиит, атенеит) и редкоземельных элементов (алланит, монацит, ксенотим, черновит). Особенности минерального состава детально изучены и нашли отражения в многочисленных публикациях (Тарбаев и др., 1996; Шумилов, Остащенко, 2000; Галанкина, 2001; Онищенко, Кузнецов, 2019, 2023; Онищенко и др., 2020; Palyanova et al., 2021).

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Коллекция образцов для исследования включала метариолиты и их золотоносные разновидности с фукситовыми прожилками, а также фрагменты метагравелитов и метапесчаников из базального горизонта перекрывающей метариолиты алькесвожской свиты. Метариолиты месторождения Чудное представлены массивными и в различной степени рассланцованными разностями редкопорфировой структуры. Порфировые вкрапленники калиевого полевого шпата (КПШ) и кварца размером около 1 мм слагают от 3 до 10 % породы. По КПШ развивается шахматный альбит, кварц образует резорбированные изометричные зерна. Кварц-полевошпатовая цементирующая масса имеет микропойкилобластовую структуру. Породы преимущественно темно-серого цвета, отдельные участки с повышенным содержанием мусковита имеют светло-серую окраску, а фрагменты зеленоватого цвета обусловлены развитием фуксита. Метагравелиты и метапесчаники алькесвожской свиты представлены преимущественно рассланцованными разновидностями, в которых обломки сложены кварцем, КПШ, либо метапесчаниками. Матриксом служит мелкозернистый полевошпат-серицит-кварцевый агрегат с хлоритоидом, гематитом, иногда фукситом. Нередко в метариолитах и метапесчаниках отмечаются рутил, титанит, цинкохромит, фосфаты редких земель, урановые минералы. Минеральный состав и пространственно-временные взаимоотношения минералов пород и руд изучались в шлифах и аншлифах с использованием оптического микроскопа Leica DM2700P.

Для получения геохронологических данных был выбран наиболее надежный U-Pb метод датирования по циркону (Каулина, 2010), который ранее для этой цели на месторождении Чудное использовался редко (Галанкина, 2001). Изучение кристаллов циркона проводилось непосредственно в шлифах и аншлифах, а также в монофракциях, выделенных из безрудных и золотоносных метариолитов, и перекрывающих их метагравелитов мономинеральных фракциях. Наиболее крупные зерна (более 50 мкм), отобранные для изотопно-геохронологических исследований, монтировались в эпоксидную смолу с последующей шлифовкой и полировкой приблизительно на половину их толщины.

В аншлифах и шлифах кристаллы циркона и их взаимоотношения с другими минералами изучались с использованием оптического микроскопа Leica DM2700P в проходящем и отраженном свете. Для диагностики минеральных включений в зернах циркона и определения химического состава других минералов использовался электронно-зондовый микроанализатор JXA-8230 Superprobe (ЦКП, Санкт-Петербургский горный

университет). При описании минералов, кроме фуксита и серицита, аббревиатуры давались согласно работе (Warr, 2021).

Аналитические данные по изотопному составу U-Pb системы зерен циркона, находящихся непосредственно в породе, получены в ЦКП МИИ СО РАН (Институт геологии и минералогии, г. Новосибирск, операторы А. В. Карпов и Д. В. Семенова) с использованием метода LA-ICP-MS на масс-спектрометре высокого разрешения Element XR с эксимерной системой лазерной абляции Analyte Excite при диаметре лазерного луча 25 мкм. Аналогичные исследования зерен циркона из мономинеральных фракций проводились в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» (Институт геологии и геохимии, г. Екатеринбург, оператор В. С. Червяковский) с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре NexION300S с приставкой для лазерной абляции NWR213 при диаметре кратера 25 мкм.

В результате последующей обработки аналитические результаты были отфильтрованы по критерию дискордантности. Для циркона мономинеральных проб были исключены значения с D > 5% (оставшееся число датировок — 13). Для циркона, находящегося непосредственно в породе, рассматривались значения с D < 15% (оставшееся число датировок — 8), однако для расчета возрастов учитывались только значения с D < 5%. Диаграммы с конкордией были построены с использованием программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 2003), эллипсы ошибок приведены на уровне ±1σ.

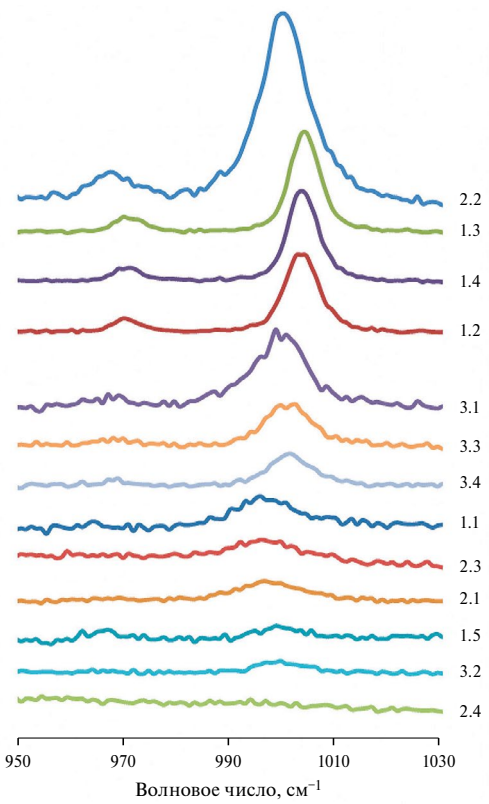

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеивания исследованного циркона в порядке увеличения степени метамиктности: наименьшая степень проявлена в зерне 2.2; наибольшая — в зерне 2.4.
Fig. 2. The Raman scattering spectra of the studed zircon in order of increasing the degree of metamictness: the lowest degree is manifested in grain 2.2; the highest — in grain 2.4.

Оценка метамиктности циркона проводилась по спектрам комбинационного рассеяния (КР). Известно, что интенсивность линий КР напрямую зависит от дозы облучения (Nasdala et al., 1996; Zhang et al., 2000). Спектры КР регистрировались на спектрометре RenishawInVia (ЦКП, Санкт-Петербургский горный университет), при возбуждении лазером 785 нм, объектив ×100 в диапазоне 100—1500 см$^{-1}$ при времени накопления спектра 10 секунд. Спектры всех образцов (рис. 2) регистрировались в одном режиме, но для части образцов с максимальной интенсивностью сигнала мощность лазера снижалась до 10%. В качестве индикатора степени метамиктности использовалась интенсивность линии ν3 (SiO_4) с максимумом около 1008 см$^{-1}$, определяемая относительно базовой линии в области 950—1030 см$^{-1}$, максимальное значения которой характерно для наименее затронутых процессами метамиктного распада кристаллов циркона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотопно-геохронологические исследования циркона. Изучение кристаллов циркона, вскрытых непосредственно в аншлифах, проведено в двух образцах. Первый образец представлен золотоносной метариолитовой брекчией с фукситовым цементом. Индивиды циркона находились во фрагментах метариолитов, где были локализованы в участках, обогащенных фенгитом (рис. 3, точки анализа 0.1—0.5 на рис. 5). Кристаллы циркона во втором образце приурочены к локальному скоплению титансодержащих минералов, расположенному в массивном фукситовом агрегате (рис. 4; аналитические точки 0.6—0.8 на рис. 5).

Результаты, полученные по трем кристаллам циркона и внешней части зонального кристалла из первого образца (рис. 5, анализы 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 в табл. 1), дают конкордантный возраст 503 ± 6 млн лет, СКВО 2.6; возраст, полученный по ядру зонального кристалла циркона (анализ 0.2), составляет 539 млн лет (рис. 6).

Результаты исследования второго образца, в котором кристаллы циркона находились в микрозернистом агрегате рутила и титанита с примесью редкоземельных и урановых минералов, свидетельствуют о нарушении U-Pb изотопной системы в двух проанализированных кристаллах (анализы 0.7, 0.8 на рис. 6 и в табл. 1). Для одного кристалла (анализ 0.6) аналитическая точка близка к конкордантному значению и практически совпадает с анализом 0.5 из первого образца (рис. 6). Это зерно циркона по содержанию U не отличается от других кристаллов этой группы, но находится в фуксите и непосредственно не контактирует с агрегатом титансодержащих минералов, в котором выявлен обогащенный U и Th монацит (см. рис. 4*б*), что, возможно, и определило большую сохранность в нем U-Pb системы. Кристаллы циркона из метариолитов брекчии и золотоносного фукситового прожилка имеют близкую морфологию, схожие особенности внутреннего строения, что позволяет предположить их общее происхождение и связь с процессами формирования вулканитов венд-нижнекембрийского возраста (503 ± 6 млн лет).

Исследованный циркон из монофракций (рис. 7) представлен таблитчатыми, изометричными или столбчатыми кристаллами с различным удлинением (до 2.5 и более). Отдельно была выделена группа окатанных зерен циркона, распространенных

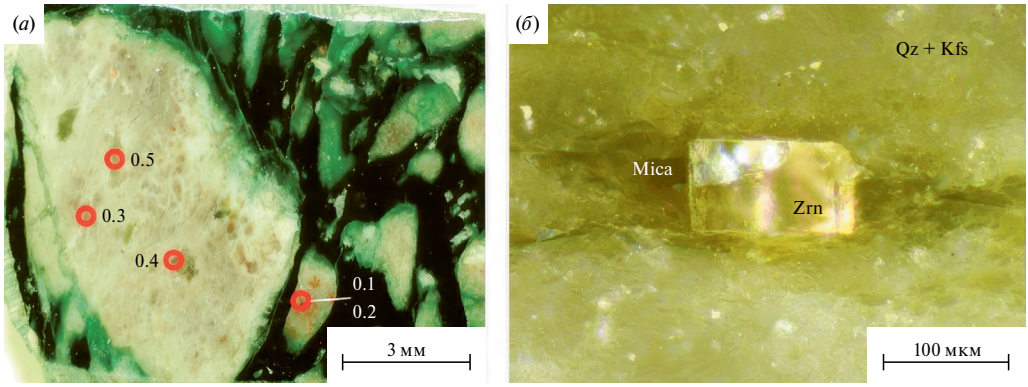

Рис. 3. Метариолитовая брекчия с фукситовым цементом с указанием положения кристаллов циркона, использованных для геохронологических исследований, результаты которых показаны на рисунке 6 (*а*); микрофотография кристалла циркона, приуроченного к обогащённому слюдой участку в метариолите, отраженный свет с анализатором (*б*). Mica — слюда, Qz — кварц, Kfs — калиевый полевой шпат, Zrn — циркон.
Fig. 3. Metariolite breccia with fuchsite cement with positions of zircon crystals which used for geochronological dating, the results are shown on figure 6 (*a*); micrograph of a zircon crystal confined to a mica-enriched site in the metariolite, reflected light with an analyzer (*б*). Qz — quartz, Kfs — potassium fieldspar, Zrn — zircon.

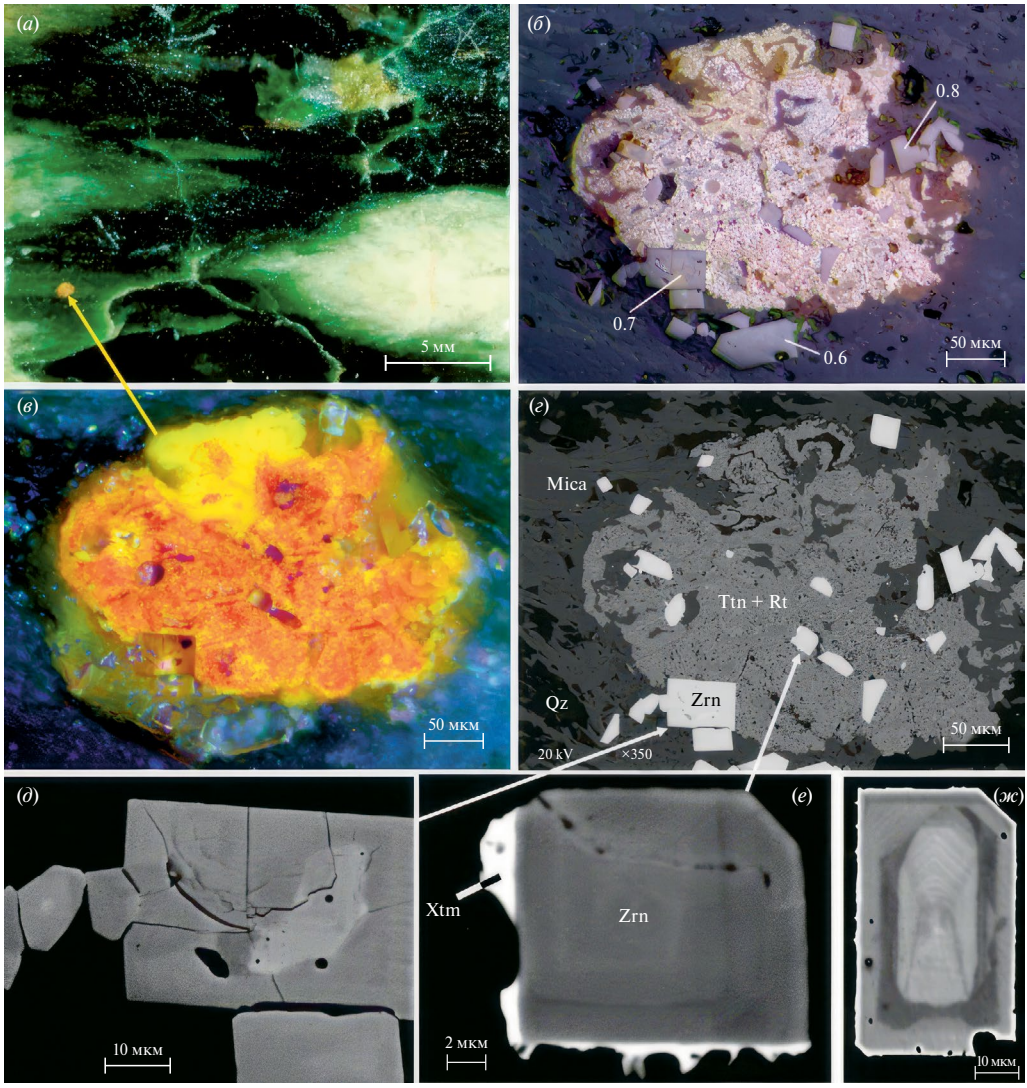

Рис. 4. Ассоциация кристаллов циркона с титансодержащими и редкоземельными минералами: *а* — изометричное скопление титансодержащих минералов и циркона в фукситовом агрегате; *б* — то же в отраженном свете без анализатора с указанием зерен циркона, для геохронологических исследований, результаты которых показаны на рисунке 15; *в* — то же с анализатором; *г* — то же, изображение в обратно-отраженных электронах; *д* — округлые минеральные включения в цирконе зонального строения (изображение в обратно-отраженных электронах); *е* — нарастание ксенотима на циркон (изображение в обратно-отраженных электронах); *ж* — округлые минеральные включения во внешней зоне циркона (изображение в обратно-отраженных электронах). Mica — слюда, Ttn — титанит, Rt — рутил, Qz — кварц, Xtm — ксенотим, Zrn — циркон.
Fig. 4. Association of zircon crystals with titanium-bearing and rare earth minerals: *а* — isometric accumulation of titanium-bearing minerals and zircon in a fuchsite aggregate; *б* — the same in reflected light without an analyzer with marks of zircon crystals used for geochronological data, the results are shown on figure 15; *в* — the same with an analyzer; *г* — the same, BSE image, *д* — rounded mineral inclusions in the zonal structure of zircon (BSE image), *е* — xenotim growth on zircon (BSE image), *ж* — rounded mineral inclusions in the outer zone of zircon (BSE image). Ttn — titanite, Rt — rutile, Qz — quartz, Xtm — xenotime, Zrn — zircon.

преимущественно в пробе из метагравелитов, но иногда выявляемых и в пробах из метариолитов. Каких-либо визуальных отличий кристаллов циркона, выделенных из темно-серых и светло-серых метариолитов не отмечается.

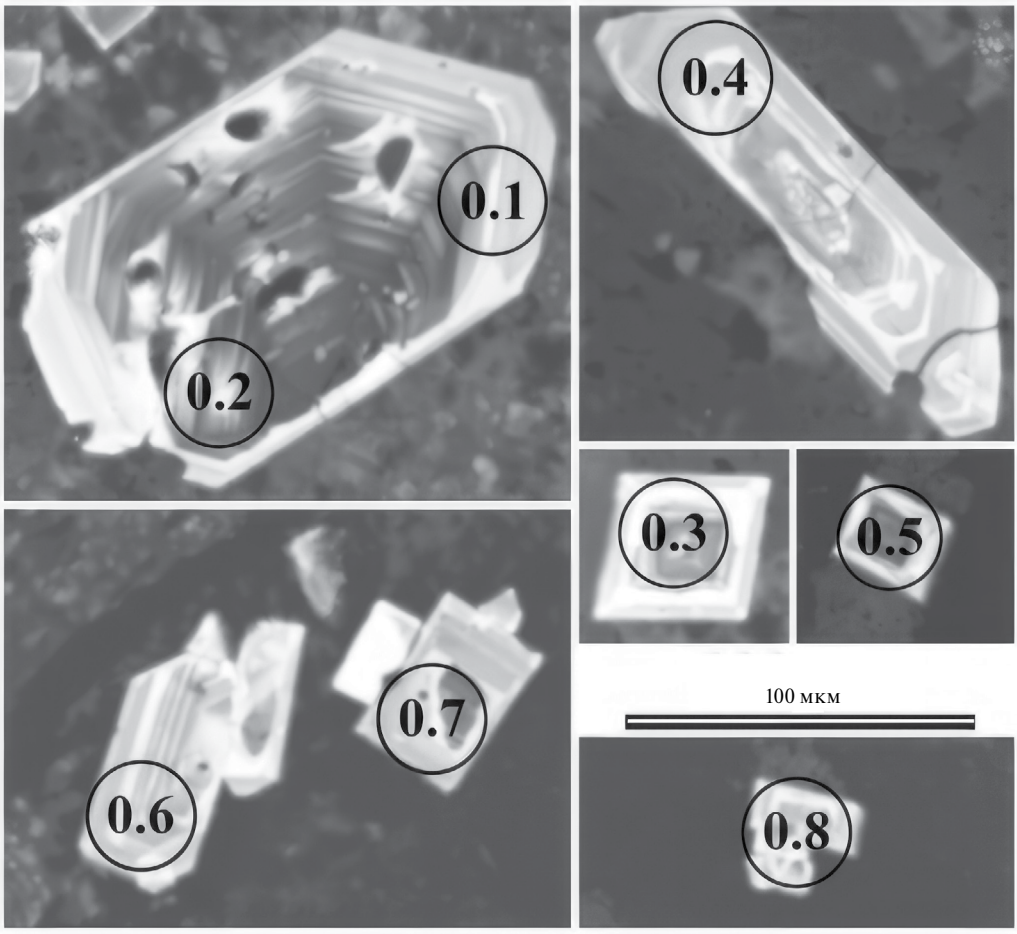

Рис. 5. Катодолюминесцентные микрофотографии изученных зерен циркона, вскрытых непосредственно в аншлифах. Кругами отмечено положение аналитических кратеров (диаметр 25 мкм).
Fig. 5. Cathodoluminescent micrographs of the analyzed zircon grains uncovered directly in polished sections. Circles mark the position of analytical craters (25 microns in diameter).

Анализ изотопного состава U-Pb систем в цирконе из мономинеральных проб (табл. 2, рис. 8) показал, что многие датировки можно рассматривать как конкордантные, но они довольно сильно разнесены вдоль конкордии. Для окатанного зерна циркона из метагравелитов (зерно 1.1) был установлен возраст 1.6 млрд лет. Близкий, но с довольно высокой степенью дискордантности ($D = 4.0$), возраст установлен и для другого окатанного зерна циркона из метариолитов (зерно 2.1). Вероятно, такие древние зерна были захвачены материнской магмой риолитов из глубинных магматических и метаморфических пород, циркон из них такого возраста отмечают и другие исследователи (Пыстин, Пыстина, 2021; Никулова, Хубанов, 2022).

В основной совокупности конкордантных значений можно выделить 3 кластера датировок, относящихся, соответственно, к кристаллам циркона из метагравелитов (зерна 1.2—1.5), из метариолитов (зерна 3.1—3.4, 2.2) и метамиктным зернам циркона из этих же пород (зерна 2.3, 2.4). Существенный разброс конкордантных возрастов циркона из метагравелитов алькесвожской свиты (508—573 млн лет) понятен — это детритовые зерна,

Таблица 1. Аналитические данные по изотопному составу U-Pb систем в цирконе из аншлифа метариолитов месторождения Чудное
Table 1. Analytical data on the isotopic composition of U-Pb systems in zircon from the polished section of metariolites of Chudnoye deposit

№ точки	Концентрации, ppm			Изотопные отношения								Возраст, млн лет				*D*,%
	^{232}Th	^{238}U	^{206}Pb	^{207}Pb/^{206}Pb	1σ	^{207}Pb/^{235}U	1σ	^{206}Pb/^{238}U	1σ	Rho	Th/U	^{207}Pb/^{235}U	1σ	^{206}Pb/^{238}U	1σ	
0.1	386	388	27	0.0598	0.0014	0.6656	0.0134	0.0808	0.0014	0.16	0.99	518.0	8.2	501.1	8.2	3.3
0.2	1073	655	49	0.0583	0.0013	0.7003	0.0137	0.0873	0.0015	0.14	1.64	539.0	8.2	539.3	8.7	-0.1
0.3	354	512	36	0.0583	0.0013	0.6496	0.0131	0.0810	0.0014	0.16	0.69	508.2	8.0	501.9	8.2	1.2
0.4	162	252	18	0.0571	0.0014	0.6382	0.0139	0.0812	0.0014	0.21	0.64	501.2	8.6	503.1	8.3	-0.4
0.5	422	548	37	0.0589	0.0013	0.6382	0.0129	0.0787	0.0013	0.16	0.77	501.2	8.0	488.4	8.0	2.6
0.6	181	257	18	0.0591	0.0014	0.6413	0.0142	0.0788	0.0014	0.22	0.71	503.1	8.8	489.1	8.1	2.8
0.7	167	245	19	0.0650	0.0016	0.8213	0.0179	0.0917	0.0016	0.21	0.68	608.8	10.0	565.8	9.3	7.1
0.8	181	227	15	0.0677	0.0017	0.7292	0.0165	0.0782	0.0014	0.23	0.80	556.1	9.7	485.6	8.1	12.7

Примечание. Нерадиогенный свинец в пробах отсутствует.

Таблица 2. Аналитические данные по изотопному составу U-Pb систем в цирконе из метагравелитов алькесвожской свиты и метариолитов месторождения Чудное
Table 2. Analytical data on the isotopic composition of U-Pb systems in zircon from the metagravelites of the Alkesvozhskaya formation and metariolites of the Chudnoye deposit

№ зерна циркона	Концентрации, ppm			Изотопные отношения								Возраст, млн лет				*D*,%	Iv3	Проба
	^{232}Th	^{238}U	^{206}Pb	^{207}Pb/^{206}Pb	1σ	^{207}Pb/^{235}U	1σ	^{206}Pb/^{238}U	1σ	Rho	Th/U	^{207}Pb/^{235}U	1σ	^{206}Pb/^{238}U	1σ			
1.1	153.03	570.3	668.5	0.101	0.002	3.999	0.111	0.288	0.004	0.46	0.27	1634	22	1632	18	0.1	1398	МГ
1.2	79.24	78.91	29.58	0.059	0.004	0.754	0.059	0.093	0.002	0.3	1.00	570	34	571	13	-0.2	3761	МГ
1.3	64.3	68.94	24.19	0.058	0.004	0.699	0.052	0.087	0.002	0.3	0.93	538	31	538	12	0.0	4815	МГ
1.4	74.81	82.74	27.7	0.058	0.006	0.670	0.072	0.084	0.003	0.29	0.90	521	44	517	16	0.7	4358	МГ
1.5	255.16	404	131.8	0.057	0.004	0.644	0.047	0.082	0.002	0.32	0.63	504	29	507	11	-0.6	567	МГ
2.1	228.86	439	433.7	0.098	0.003	3.365	0.111	0.250	0.004	0.45	0.52	1496	26	1436	19	4.0	927	МРТ
2.2	416.07	402.4	124.7	0.056	0.004	0.578	0.046	0.075	0.002	0.27	1.03	463	30	464	10	-0.2	8911	МРТ
2.3	2466.9	2834	792.8	0.053	0.002	0.397	0.020	0.055	0.001	0.32	0.87	340	14	342	5	-0.6	1041	МРТ
2.4	1297.7	3331	916	0.053	0.002	0.391	0.012	0.054	0.001	0.36	0.39	335	9	338	4	-0.9	412	МРТ
3.1	1383.3	1191	343.5	0.056	0.002	0.540	0.020	0.070	0.001	0.34	1.16	438	13	433	5	1.1	3638	МРС
3.2	343.32	366.8	117.2	0.058	0.003	0.619	0.032	0.077	0.001	0.3	0.94	489	20	480	7	1.8	560	МРС
3.3	228.3	291.3	85.11	0.055	0.004	0.540	0.043	0.071	0.002	0.28	0.78	438	28	440	9	-0.5	1955	МРС
3.4	257.94	314.6	92.82	0.056	0.005	0.554	0.052	0.071	0.002	0.31	0.82	448	34	444	12	0.9	1555	МРС

Примечание. Нерадиогенный свинец в аналитических точках отсутствует; Rho — коэффициент корреляции ошибок; D — дискордантность = 1 — [Возраст$^{(^{206}Pb/^{238}U)}$]/[Возраст$^{(^{207}Pb/^{235}U)}$]}×100; Iv3 — относительная интенсивность линии ν3 (SiO_4); МРТ — метариолиты тёмно-серые; МРС — метариолиты светло-серые; МГ — метагравелиты.

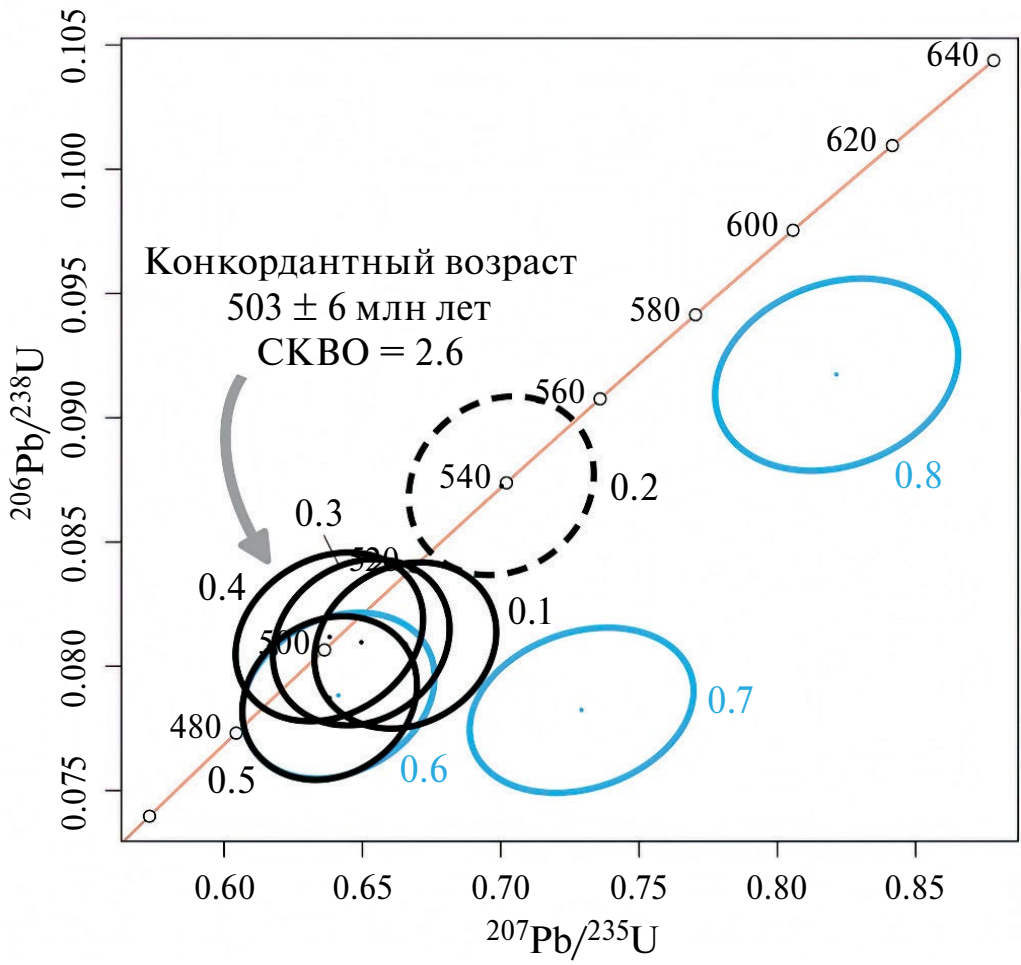

Рис. 6. Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона, вскрытых непосредственно в аншлифах (месторождение Чудное). Аналитические точки 0.1—0.5 относятся к зернам из аншлифа метариолитовой брекчии (выделены черным контуром), 0.6—0.8 относятся к зернам из аншлифа с локальным скоплением титансодержащих минералов и минералов редкоземельных элементов (выделены синим контуром).
Fig. 6. Concordia diagram for zircon crystals uncovered directly in polished sections (Chudnoye deposit). The analytical points 0.1—0.5 refer to grains from the polished section of metariolite breccia (highlighted by black contour), 0.6—0.8 refer to grains from the polished section with a local accumulation of titanium-bearing minerals and minerals of rare earth elements (highlighted by blue contour).

попавшие в осадочную толщу при разрушении гранитоидов, интервал формирования которых составляет 564—516 млн лет (Кузнецов и др., 2005). Датировки около 330 млн лет, получены при анализе бурых сильно трещиноватых метамиктных зерен циркона из темно-серых метариолитов (2.3 и 2.4), которые содержат на порядок больше урана по сравнению с остальными кристаллами (см. табл. 2). Метамиктный распад кристаллов циркона существенно снижает их устойчивость при наложенных метаморфических процессах (Ризванова и др., 2007; Каулина, 2010; Каулина и др., 2011), что не позволяет связывать эти значения возраста с конкретными геологическими событиями.

Основной кластер зерен циркона, включающий кристаллы из темно-серых и светло-серых золотоносных метариолитов (рис. 8, табл. 2), соответствует рассчитанному

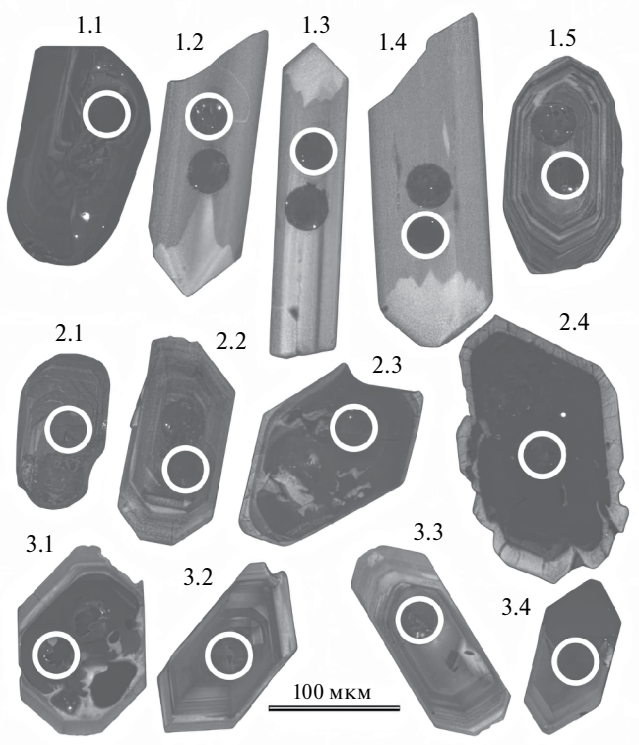

Рис. 7. Катодолюминесцентные микрофотографии изученных зерен циркона из мономинеральных проб. Кругами отмечено положение аналитических кратеров (диаметр 25 мкм).
Fig. 7. Cathodoluminescent micrographs of the analyzed zircon grains from monomineral samples. Circles mark the position of analytical craters (25 microns in diameter).

возрасту 441 ± 4 млн лет с общим диапазоном 436—478 млн лет. Этот возраст заметно меньше возраста вмещающих их метариолитов, верхняя возрастная граница которых не моложе перекрывающих их отложений алькесвожской свиты ($Є_3$—O_1), в базальном горизонте которых выявлены гальки метариолитов (Ефанова и др., 1997).

Для корректной интерпретации полученных результатов применительно к возрасту рудной минерализации при микроскопическом изучении руд обращено особое внимание на взаимоотношения золота с цирконом, фукситом, мусковитом (фенгитом), алланитом — минералами, которые использовались для датирования золоторудной минерализации месторождения Чудное (Соболева, 1998; Кузнецов, Андреичев, 1998; Галанкина, 2001; Моралев и др., 2005).

Пространственно-временные взаимоотношения золота с цирконом и другими минералами рудной ассоциации. Изучение циркона в шлифах и аншлифах свидетельствует об его распространении как в безрудных метариолитах, так и в их разновидностях, в различной степени затронутых наложенными процессами. Во внешне однородных метариолитах встречаются идиоморфные зерна циркона, приуроченные часто к локальным линзовидным скоплениям фенгита, что проявляется в появлении буроватых рефлексов в этих участках в отраженном свете (рис. 3*б*).

В золотоносных существенно фукситовых агрегатах кристаллы циркона приурочены преимущественно к микрозернистым локальным скоплениям титановых и редкоземельных минералов (рис. 4, 9). Преобладающими минералами в них являются титанит

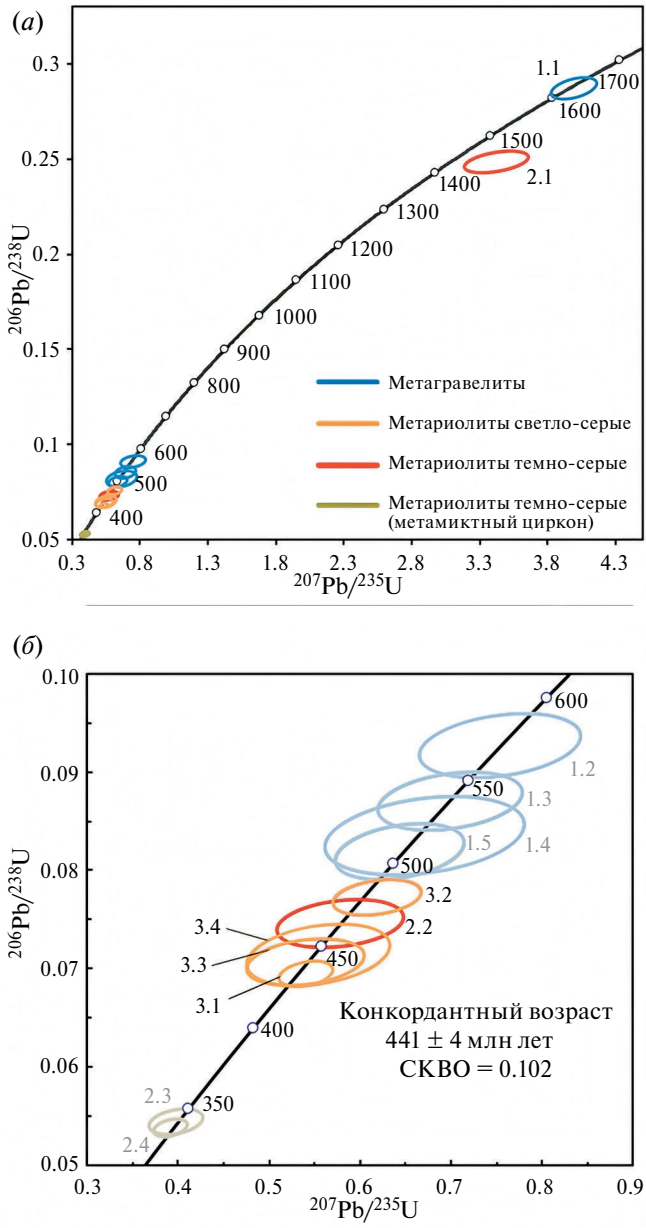

Рис. 8. Диаграмма с конкордией для зерен мономинеральных проб циркона из метариолитов месторождения Чудное и метагравелитов алькесвожской свиты: *а* — полномасштабный вид, *б* — интервал 600—300 млн лет в увеличенном масштабе. Различные пробы выделены разными цветами эллипсов ошибок.
Fig. 8. Concordia diagram for grains of monomineral zircon samples from metariolites of the Chudnoye deposit and metagravelites of the Alkesvozhskaya suite: *а* — full-scale view, *б* — the interval of 300—600 Ma in an enlarged scale. Different samples are highlighted with different colors of error ellipses.

и рутил (возможно и другие полиморфные модификации TiO_2). Редкоземельные минералы представлены фосфатами редких земель, которые образуют самостоятельные зерна или обрастают кристаллы циркона (рис. 4*е*). Кристаллы циркона обычно

идиоморфны, их размер в этих агрегатах достигает 50 мкм, на BSE-изображении выявляется слабоконтрастное зональное строение (рис. 4*д*, *е*). В кристаллах отмечаются округлые поры и заливообразные углубления на их периферии, заполненные окружающим минеральным веществом (рис. 4*ж*).

Кристаллы циркона в виде цепочечных выделений часто приурочены к контактам золотоносных фукситовых прожилков (рис. 9*а*, *б*, *в*), где находятся в ассоциации с титанитом и уран-титановыми минералами с примесью тяжелых редких земель (до 15 мас.% $HREE_2O_3$) и ниобия (6—7 мас.% Nb_2O_5). Агрегаты этих минералов микрозернистые, что не позволяет достаточно надежно определить их состав. Золото в рассматриваемом случае не контактирует с зернами циркона и в фукситовом агрегате наследует от чешуйчатых кристаллов слюды ориентировку и пластинчатую форму индивидов (рис. 9*а*, *б*). Взаимоотношение золота и циркона удалось наблюдать в другой части этого же аншлифа (рис. 9*в*), где индивиды циркона и золота, находясь в фукситовом

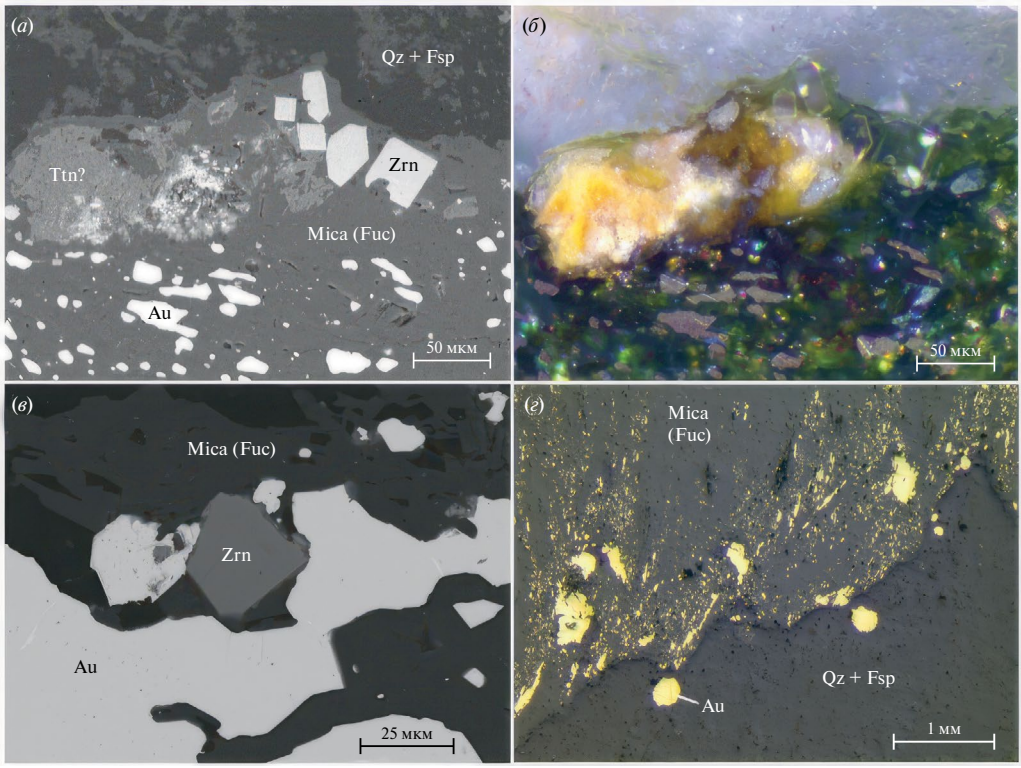

Рис. 9. Пространственные взаимоотношения циркона и золота с другими минералами: *а* — приуроченность кристаллов циркона к контакту золотоносного фукситового прожилка с метариолитами (изображение в обратно-отраженных электронах), *б* — то же в отраженном свете с анализатором, *в* — контакт идиоморфного кристалла циркона с золотом в фукситовом агрегате (изображение в обратно-отраженных электронах); *г* — изометричные золотины в метариолите у контакта с фукситовым агрегатом, в котором преобладают тонкие пластинчатые выделения золота (отраженный свет без анализатора). Au — золото, Mica (Fuc) — слюда (фуксит), Ttn? — титанит(?), Qz — кварц, Fsp — полевой шпат, Zrn — циркон.
Fig. 9. Spatial relationships of zircon and gold with other minerals: *а* — the proximity of zircon crystals to the contact of a gold-bearing fuchsite vein with metariolites (BSE image), *б* — the same in reflected light with an analyzer, *в* — contact of an idiomorphic zircon crystal with gold in a fuchsite aggregate (BSE image), *г* — isometric gold in metariolite at contact with a fuchsite aggregate with thin lamellar gold segregations (reflected light without analyzer). Au — gold, Fuc — fuchsite, Ttn? — titanite (?), Qz — quartz, Fsp — feldspar, Zrn — zircon.

агрегате, контактируют между собой. Если последовательность образования этих минералов оценивать по их относительному идиоморфизму, то в этом временном ряду они выстраиваются в следующем порядке: циркон — фуксит — золото.

При макроскопическом знакомстве с рудами месторождения Чудное отмечается приуроченность золота исключительно к фукситу. На эту особенность обращают внимание все исследователи месторождения, часто рассматривая ее как признак сингенетичности этих минералов. Однако микроскопическое изучение руд показывает, что часто, в большей степени, чем фуксит, тонким золотом обогащены агрегаты и отдельные индивиды алланита (рис. 10*а*). В рудах месторождения Чудное выделяется от 3 до 5 генераций алланита (Шумилов, Остащенко, 2000), но золото связано только с одной из самых ранних. Взаимоотношение алланита этой генерации с золотом в большей степени свидетельствует об их близодновременном образовании и о более раннем образовании золото-алланитового агрегата по отношению к фукситу. Последняя

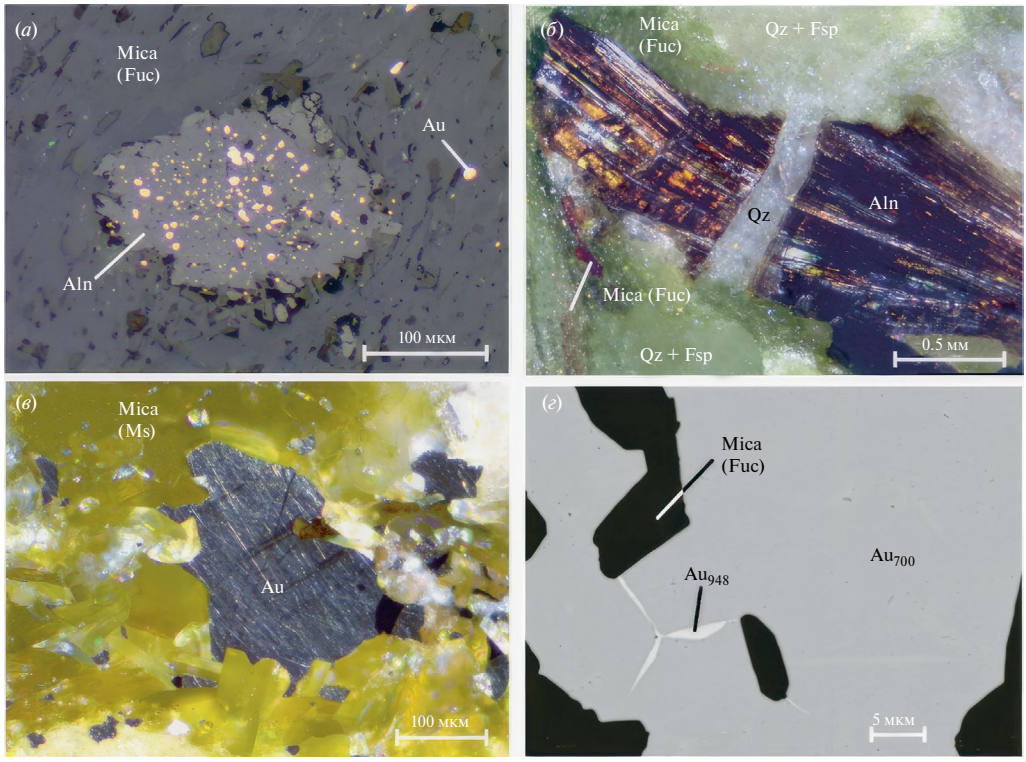

Рис. 10. Взаимоотношение золота с алланитом и мусковитом (фенгитом): *а* — агрегат алланита с обильным тонким золотом в фуксите (отраженный свет без анализатора); *б* — стерильный в отношении золота сноповидный агрегат алланита поздней генерации, рассеченный кварцевым прожилком (отраженный свет с анализатором); *в* — выделение золота среди идиоморфных кристаллов железистого мусковита (фенгита) (отраженный свет с анализатором); *г* — высокопробное золото на границах зерен его более низкопробной разновидности (изображение в обратно-отраженных электронах). Aln — алланит, Au — золото, Fsp — полевой шпат, Hem — гематит, Mica (Fuc) — слюда (фуксит), Mica (Ms) — слюда (мусковит-фенгит), Qz — кварц.
Fig. 10. Relationship of gold with allanite and muscovite (phengite): *а* — an allanite aggregate with abundant fine gold particles in fuchsite (reflected light without analyzer); *б* — a late-generation sheaf-shaped allanite aggregate, crossed by a quartz vein, sterile in relation to gold (reflected light with analyzer); *в* — gold segregation among idiomorphic crystals of ferruginous muscovite (phengite) (reflected light with analyzer); *г* — the high-grade gold at the grain boundaries of its low-grade variety (BSE image). Aln — allanite, Au — gold, Fsp — feldspar, Hem — hematite, Fuc — fuchsite, Ms — muscovite-phengite, Qz — quartz.

генерация сноповидного крупнокристаллического алланита стерильна в отношении золота, кристаллы этой генерации не завершают минералообразующий процесс и рассекаются прожилками более позднего кварца (рис. 10*б*).

Золото встречается не только в фуксите, оно выявляется непосредственно в метариолите, где обычно представлено изометричными зернами (рис. 9*г*), ассоциирует с кальцитом, бесхромовым железистым мусковитом (фенгитом), в чешуйчатых агрегатах которого выполняет мелкие полости (рис. 10*в*). Эти взаимоотношения однозначно указывают на более позднее, по отношению к фенгиту, образование золота. Ситуация усложняется в связи с многостадийностью проявления минерализации: выделяется несколько генераций алланита, фуксита, по крайней мере две генерации золота (рис. 10*г*). Проведенное изучение руд месторождения Чудное свидетельствует о невозможности дать однозначный ответ на вопрос о сингенетичности золота и минералов, используемых для изотопно-геохронологических исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В большинстве публикаций определение возраста Au-Pd оруденения месторождения Чудное опирается на результаты изотопно-геохронологических исследований, а за возраст оруденения принимается определенный одним из этих методов возраст вмещающих оруденение метариолитов или минералов из предполагаемой рудной ассоциации: циркона, фуксита, мусковита, альбита, алланита. При этом временные взаимоотношения этих минералов с золотом в достаточной мере не обосновываются, а отмечается преимущественно их пространственное совмещение.

Была предпринята попытка определения возраста непосредственно золота из рядом расположенного Нестеровского месторождения (U-Th)/He методом, в результате которого получены две датировки: 283 и 297 млн лет (Шуколюков и др., 2010). Однако Нестеровское месторождение является метаморфизованной палеороссыпью, залегающей в породах алькесвожской свиты верхнекембрийско-нижнеордовикского возраста (Никулова, Хубанов, 2022), и находки в ней более молодого золота противоречат достоверно установленным геологическим данным.

Интерпретация полученных изотопно-геохронологических данных часто весьма неопределенна. Например, методом $^{39}Ar/^{40}Ar$ датирования фуксита возраст Au-Pd-REE-оруденения оценивается как равный или моложе 253.94 ± 0.39 млн лет (Моралев и др., 2005). Отмечается также, что полученное по этим же пробам значение возраста в 264.96 ± 0.46 млн лет является новой для региона датировкой и фиксирует ранее не распознававшееся гидротермальное событие, а появление высокотемпературных ступеней на спектре кажущихся возрастов дало основание предполагать, что фуксит древнее 300 млн лет. Эти противоречивые выводы получены при изучении двух проб фуксита, отобранных из однотипных руд участка Славный месторождения Чудное. Значение возраста порядка 249 млн лет получено Rb-Sr методом по изохроне, построенной на результатах анализа проб альбита, фуксита, мусковита и риолита, рассматривается как время проявления оруденения без обоснования отнесения этих образцов к рудному парагенезису (Кузнецов, Андреичев, 1998).

Сложность обоснования сингенетичности Au-Pd минерализации и минералов рудной ассоциации, доступных для изотопно-геохронологических исследований, а также отсутствие отработанных методик датирования непосредственно золота, требует поиска дополнительных аргументов для решения вопроса о возрасте оруденения.

Учитывая признанный большинством исследователей гидротермальный генезис золото-палладиевого оруденения (Тарбаев и др., 1996; Галанкина, 2001; Суренков, 2003; Борисов, 2005), необходимо проанализировать результаты геохронологических исследований широко проявленных термальных (магматических, метаморфических,

гидротермальных) событий рифей-палеозойского возраста на Приполярном Урале, с локальным проявлением которых можно связать и золото-палладиевую минерализацию. Наиболее ярко на Приполярном Урале проявлен доверхнеордовикский магматизм и связанные с ним гидротермальные, в том числе и рудообразующие, процессы (Душин, 2021). Немногочисленные U-Pb датировки циркона гранитоидов Приполярного Урала свидетельствуют о их венд-кембрийском возрасте. По последним данным возраст гранитов хребта Малдынырд составляет 551 млн лет, а риолитов малдинского комплекса 495 ± 4 млн лет, что дало основания предполагать их аналогию с позднекембрийско-раннеордовикскими гипабиссальными комплексами Полярного Урала, образовавшимися в начале рифтогенной стадии уралид (Соболева, 2020).

Полученные нами результаты датирования циркона в приполированных образцах немногочисленны, но хорошо согласуются с этими данными и с результатами датирования представительной выборки (92 анализа) детритовых зерен циркона из алькесвожской свиты, перекрывающей рудовмещающие метариолиты, на гистограмме плотности распределения изотопных датировок которых два максимума соответствуют значениям 501 и 539 млн лет (Никулова, Хубанов, 2022).

Близкий результат (максимумы 543 и 516 млн лет) получен по детритовым зернам циркона из базального горизонта уралид хребта Сабля (Никулова и др., 2016). Исследование детритовых зерен циркона из ордовикских песчаников, залегающих на расположенном южнее гранитном массиве Маньхамбо, также показало близкий результат: из 54 конкордантных значений 38 зерен (~70 % выборки) представляют раннекембрийско-раннеордовикский интервал 550—474 млн лет с максимумом плотности вероятности 510 млн лет (Удоратина и др., 2022). Эти данные хорошо согласуются с результатами обобщения полученных в последнее десятилетие U-Pb возраста циркона гранитоидов севера Урала, в соответствии с которым для Приполярного Урала установлены два наиболее ярко проявленных интервала их образования 625—600 и 550—525 млн лет (Udoratina et al., 2021).

Сложнее ситуация с определением возраста палеозойских эндогенных событий. В серии публикаций В.Л. Андреичева (1999, 2010) было доказано, что K-Ar система допалеозойских гранитоидов была практически полностью переуравновешена в позднем палеозое и полученный на ее основе возраст (около 250 млн лет) соответствует наиболее мощно проявившемуся в палеозое на Приполярном Урале эндогенному событию, с которым связан зеленосланцевый метаморфизм и однофациальный диафторез домезозойских комплексов осевой зоны Приполярного Урала. Сопоставляя полученные различными изотопно-геохронологическими методами результаты определения возраста гранитоидов Приполярного Урала, В.Л. Андреичев (2010) приходит к выводу о том, что результаты датирования с использованием Rb-Sr системы, полученные по породе в целом, всегда моложе возрастов, определенных по циркону (U-Pb система) для тех же гранитоидов. Например, K-Ar датировки расположенного несколько южнее месторождения Чудное Малдинского гранитного массива дали значения возраста 279 млн лет, Rb-Sr датировки — 485 и 431 млн лет, а возраст, полученный по циркону TIMS-методом, 584 ± 9 млн лет (Андреичев, 1999, 2010). Выявляется достаточно четкая закономерность, которая сводится к тому, что K-Ar система допалеозойских магматитов с возрастом 600—500 млн лет была полностью переуравновешена в позднем палеозое на возраст около 250 млн лет. Более устойчивая к наложенным процессам Rb-Sr изотопная система при анализе по породе в целом дает промежуточные результаты, но в отдельных случаях, вероятно при анализе наиболее измененных пород, возраст омолаживается до 250 млн лет, что характерно и для Rb-Sr изохрон, полученных по отдельным минералам (Кузнецов, Андреичев, 1998).

Приведенные материалы позволяют с высокой степенью достоверности предполагать наличие трех отчетливо проявленных термальных событий в венд-палеозойской

истории Приполярного Урала: 550—525 млн лет — завершающий этап доуральского магматизма; около 500 млн лет — образование вулканитов малдинского комплекса, в связи с рифтогенными процессами ранних уралид; около 250 млн лет — регрессивный этап зеленосланцевого метаморфизма домезозойских комплексов и однофациального диафтореза в пределах наиболее флюидопроницаемых структур.

Исследования U-Pb методом по циркону и Rb-Sr изохронным методом в ряде случае приводят к получению промежуточных палеозойских датировок. С использованием Rb-Sr метода были изучены доордовикские метаморфические породы с целью выявления основных этапов их метаморфического преобразования (Юдович и др., 1995). По четырем полученным изохронам определен возраст метаморфизма, соответствующий 928 ± 16, 397 ± 13, 395 ± 8 и 255 ± 16 млн лет. Rb-Sr методом для риолитов месторождения Чудное получен возраст 390 млн лет, который, по предположению авторов, соответствует времени проявления метаморфизма зеленосланцевой фации (Кузнецов, Андреичев, 1998). В результате обобщения изотопно-геохронологических данных по породам Приполярного Урала был выделен этап зеленосланцевого метаморфизма с возрастом 400 млн лет (Пыстин, Пыстина, 2008; Андреичев, 2010). При преобладающем значении около 510 млн лет для детритового циркона из песчаников базального горизонта гранитного массива Маньхамбо, выделился кластер с возрастом 466—415 млн лет, что авторы связывают с влиянием постдиагенетических гидротермально-метасоматических процессов, исказивших их изотопные соотношения (Удоратина и др., 2022). По циркону мономинеральных проб из метариолитов нами также были получены в том числе и промежуточные конкордантные значения в диапазоне 478—436 млн лет, объяснить которые довольно сложно. На аналогичную ситуацию обратил внимание Л. К. Левский, отметивший, что «значительное увеличение объема экспериментальных данных привело к обнаружению загадочных процессов, которые проявляются как протяженная совокупность конкордантных точек». Он считает, что происхождение подобных сегментов на конкордии следует приписать либо «пульсирующему» магматизму либо «пульсирующему» метаморфизму, приводящему к эпитаксической перекристаллизации и практически непрерывной «микропотере» радиогенных изотопов (Левский, Морозова, 2012). Вариант пульсирующего метаморфизма вполне вероятен для Приполярного Урала, в пределах которого пик зеленосланцевого метаморфизма приходится на конец палеозоя (около 250 млн лет), но общая длительность этого процесса могла быть достаточно большой. Довольно часто выявляемые по изотопно-геохронологическим данным девонские датировки (около 350—400 млн лет), которые обычно связывают с метаморфическим событием (Юдович и др., 1995; Андреичев, 2010), пока не находят геологического подтверждения в истории развития Приполярного Урала.

Образование Au-Pd минерализации месторождения Чудное, наложенной на метариолиты малдинского комплекса, можно связать с одним из отчетливо проявленных эндогенных событий венд-кембрийского (около 500 млн лет) или верхнепалеозойского (около 250 млн лет) возраста. Сделать выбор на основе только изотопно-геохронологических данных невозможно, необходимо привлечение дополнительной геологической информации, которая, как нам представляется, позволяет дать предпочтение одному из этих вариантов.

1. Au-Pd оруденение месторождения Чудное приурочено исключительно к метариолитам, что дает основание предполагать парагенетическую связь этих образований. Проявление золоторудной минерализации в перекрывающих метариолиты фукситизированных метагравелитах и метапесчаниках базальной части алькесвожской свиты отмечаются весьма локально, и их образование можно связать с локальным перераспределением золота при наложении верхнепалеозойского метаморфизма. В кварцито-песчаниках вышезалегающей тельпосской свиты раннего ордовика золоторудная минерализация уже не распространяется (Ефанова, 2001).

2. Золото, фуксит, цинкохромит и другие типоморфные минералы руд месторождения Чудное выявлены в отдельных горизонтах алькесвожской свиты, что предполагает их поступление в осадочную толщу при разрушении первичных руд месторождения Чудное (Онищенко, 2011).

3. На Приполярном Урале не выявлено ни одного эндогенного месторождения в интервале от ордовика до перми кроме месторождения Чудное, которое связывается с трахибазальт-трахириолитовым косвожско-пагинским ($D\text{-}C_{1?}$) комплексом (Душин, 2021), магматиты которого в осевой зоне Приполярного Урала не выявлены. Кроме того, довольно сложно представить эндогенный процесс, породивший только месторождение Чудное, и не оставивший никаких других следов в геологической истории Приполярного Урала.

Приведенные аргументы в большей степени свидетельствуют о связи Au-Pd оруденения месторождения Чудное с венд-кембрийским этапом тектоно-магматической активизации Приполярного Урала и о его парагенетической связи с малдинским базальт-риолитовым комплексом.

ВЫВОДЫ

1. В геологической истории венда-палеозоя палеоконтинентального сектора Приполярного Урала выделяются три значимых эндогенных события, возраст проявления которых подтверждается данными изотопно-геохронологических исследований и согласуется с геологическими наблюдениями: 550—525 млн лет — завершающий этап доуральского магматизма; около 500 млн лет — образование вулканитов малдинского комплекса, в связи с рифтогенными процессами ранних уралид; около 250 млн лет — пик амагматичного флюидного импульса, определившего проявление зеленосланцевого метаморфизма домезозойских комплексов и однофациального диафтореза в пределах наиболее флюидопроницаемых структур.

2. Изотопно-геохронологические методы не позволяют сделать однозначный вывод о возрасте золото-палладиевого оруденения месторождения Чудное, поскольку невозможно установить достоверные критерии сингенетичности золота и минералов, используемых для датирования.

3. Анализ результатов изотопно-геохронологических исследований с учетом особенностей геологического развития Приполярного Урала и его минерагении позволяет достаточно уверенно связывать образование месторождение Чудное с кембрийским этапом эндогенной активизации Приполярного Урала (около 500 млн лет), который соответствует началу рифтогенной стадии уралид.

4. Раннепалеозойский возраст золото-палладиевой минерализации предполагает наложение на нее процессов выветривания в позднем кембрии и неизбежное преобразование структурно-текстурных и минеральных особенностей руд в результате проявления зеленосланцевого метаморфизма, пик которого приходится на верхний палеозой (около 250 млн лет). Следовательно, наблюдаемые в рудах пространственно-временные взаимоотношения минералов и их видовой состав не отражают в полной мере первичные особенности рудной минерализации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреичев В.Л. Изотопная геохронология доуралид Приполярного Урала. Сыктывкар, **1999**. 48 с.

Андреичев В.Л. Геохронология гранитоидного магматизма Приполярного Урала // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2010**. Т. 191. № 11. С. 7—12.

Борисов А.В. Геолого-генетические особенности Au-Pd-REE рудопроявлений хр. Малдынырд (Приполярный Урал). Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Москва, **2005**. 22 с.

Галанкина О. Л. Особенности минералогии палладий-золотых проявлений Приполярного Урала. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. СПб, **2001**. 21 с.

Душин В. А. Металлогения Ляпинского мегаблока (Приполярный Урал) // Известия УГГУ. **2021**. Т. 62. № 2. С. 88—105.

Ефанова Л. И. Алькесвожская толща на севере Урала, стратиграфия, литология, металлоносность. Автореф. дисс. ... канд. г.-м. н. Сыктывкар, **2001**. 19 с.

Ефанова Л. И., Юдович Я. Э., Котельникова Е. А. Новые данные о возрасте риолитов хр. Малдынырд (Приполярный Урал) / Гранитоидные вулканоплутонические ассоциации: петрология, геодинамика, металлогения: информ. матер. Всеросс. совещ. 21—23 мая 1997 г. Сыктывкар: Геопринт, 1997. С. 36—38.

Каулина Т. В. Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Кольский НЦ РАН, **2010**. 144 с.

Каулина Т. В., Синай М. Ю., Савченко Е. Э. Метасоматические замещения и изотопные соотношения в кристаллах циркона и кристаллогенетические модели // ЗРМО. **2011**. Т. 140. № 1. С. 36—48.

Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В. Доордовикские гранитоиды Тимано-Уральского региона и эволюция протоуралид и тиманид. Сыктывкар: Геопринт, **2005**. 100 с.

Кузнецов С. К., Андреичев В. Л. Возраст золото-фукситовой минерализации в риолитах хребта Малдынырд / Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: материалы Всероссийской конференции, Сыктывкар, 17—19 февраля 1998 года. Сыктывкар: Геопринт, **1998**. С. 18—19.

Кузнецов С. К., Майорова Т. П., Сокерина Н. В., Глухов Ю. В. Золотоносные районы западного склона севера Урала и Тимана // Известия Коми НЦ УрО РАН. **2018**. Т. 36. № 4. С. 81—94.

Левский Л. К., Морозова И. М. К интерпретации данных U–Pb метода для цирконов. / Геохронометрические изотопные системы, методы их изучения, хронология геологических процессов. Материалы V Российской конференции по изотопной геохронологии. Москва: ИГЕМ РАН, **2012**. С. 211—214.

Моралев Г. В., Борисов А. В., Суренков С. В., Тарбаев М. Б., Пономарчук В. А. Первые $^{39}Ar/^{40}Ar$-датировки слюд Au-Pd-РЗЭ-проявления Чудное (Приполярный Урал) // Докл. РАН. **2005**. Т. 400. № 2. С. 243—246.

Никулова Н. Ю., Симакова Ю. С. Геохимические особенности пород зоны межформационного контакта уралид/доуралид в верховье реки Тельпос // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2007**. Т. 153. № 9. С. 9—12.

Никулова Н. Ю., Удоратина О. В., Хубанов В. Б. Возраст песчаников в основании разреза уралид на хр. Сабля (Приполярный Урал) по результатам U-Pb датирования детритных цирконов. // Бюллетень МОИП. Отдел геологический. **2016**. Т. 91. № 1. С. 15—23.

Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б. Первые U/Pb-данные о возрасте детритового циркона из песчаников золотоносной верхнекембрийско-нижнеордовикской алькесвожской толщи (Приполярный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2022**. Т. 329. № 5. С. 3—10.

Онищенко С. А. Минералы хрома в отложениях алькесвожской свиты на хребте Малдынырд / Минеральные индикаторы литогенеза: Материалы российского совещания с международным участием. Сыктывкар. **2011**. С. 114—117.

Онищенко С. А., Кузнецов С. К. Палладий-золотосульфидная минерализация в андезитах на месторождении Чудное (Приполярный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2019**. Т. 294. № 6. С. 20—27.

Онищенко С. А., Кузнецов С. К. Самородное золото Au-Pd месторождения Чудное (Приполярный Урал, Россия) // Геология и геофизика. **2023**. Т. 64. № 2. С. 233—254.

Онищенко С. А., Кузнецов С. К., Тропников Е. М. Эпигенетические изменения медистого золота в структуре распада Au–Ag–Cu–Pd-твердого раствора // Докл. РАН. Науки о Земле. **2020**. Т. 492. № 2. С. 35—38.

Онищенко С. А., Онищенко Л. В., Ефанова Л. И., Артеева Т. А. Золоторудное месторождение Чудное на Приполярном Урале / Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XVI съезда Республики Коми. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, **2014**. Т. 3. С. 172—175.

Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Метаморфизм и гранитообразование в протерозойско-раннепалеозойской истории формирования Приполярноуральского сегмента земной коры // Литосфера. **2008**. № 6. С. 25—38.

Пыстин А. М., Пыстина Ю. И. Геохронология докембрийских образований севера Урала // Вестник геонаук. **2021**. Т. 315. № 3. С. 3—10.

Ризванова Н. Г., Гайдамако И. М., Левченков О. А., Безмен Н. И., Макеев А. Ф., Левский Л. К. Взаимодействие метамиктного циркона с флюидами разного состава // Геохимия. **2007**. № 5. С. 522—534.

Соболева А. А. Новые данные о риолитах и гранитах севера Урала / Магматизм и геодинамика. Екатеринбург: УрО РАН, **1998**. С. 108—118.

Соболева А. А. Результаты U—Pb (SIMS)-датирования циркона из гранитов и риолитов хр. Малдынырд, Приполярный Урал / Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения 2020): Мат. российской конференции с международным участием (7—10 декабря 2020 г.). Сыктывкар: Геопринт, **2020**. С. 63—65.

Суренков С. В. Условия образования и источники рудного вещества Au-PGE-REE рудопроявлений Алькесвожской площади (Приполярный Урал). Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Москва, **2003**. 23 с.

Тарбаев М. Б., Кузнецов С. К., Моралев Г. В. Новый золото-палладиевый тип минерализации в Кожимском районе Приполярного Урала // Геология рудных месторождений. **1996**. Т. 38. № 1. С. 15—30.

Удоратина О. В., Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б. Возраст рудных метапесчаников (Маньхамбо, Северный Урал) / Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. Материалы VIII Российской конференции по изотопной геохронологии (Санкт-Петербург, 7—10 июня 2022 г). СПб: Картфабрика ВСЕГЕИ, **2022**. С. 163—165.

Шуколюков Ю. А., Якубович О. В., Яковлева С. З., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Рыцк Е. Ю. Прямое изотопное датирование (U-Th)/He методом самородного золота / Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований. Всероссийская конференция, посвященная 100-летию Н. В. Петровской. Т. II. Москва: ИГЕМ РАН, **2010**. С. 307—309.

Шумилов И. Х. Источники вещества при минералообразовании золоторудного проявления Чудное. // Труды Института геологии Коми научного центра УрО РАН. **1999**. № 103. С. 126—133.

Шумилов И. Х., Остащенко Б. А. Минералого-технологические особенности Au-Pd-TR оруденения на Приполярном Урале. Сыктывкар: Геопринт. **2000**. 104 с.

Юдович Я. Э., Андреичев В. Л., Мерц А. В., Кетрис М. П. Новые данные о возрасте метаморфизма доуралид Приполярного Урала / Магматические и метаморфические комплексы севера Урала. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН. **1995**. С. 52—67.

Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдынырд (Приполярный Урал) // Геохимия. **2001**. Т. 39. № 1. С. 1—13.

Problems of Dating the Au-Pd Mineralization of the Chudnoye Deposit (the Subpolar Urals)

© 2024 A. V. Kozlov[a, *], V. D. Korznikov[a, **], V. V. Smolensky[a], S. K. Kuznetsov[b], A. A. Savichev[c], A. S. Ivanov[a], E. A. Vasiliev[a]

[a] *Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*
[b] *Institute of Geology of Komi Science Centre, Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia*
[c] *OOO UK Polyus, Moscow, Russia*
** e-mail: akozlov@spmi.ru*
*** e-mail: korznikov_vd@pers.spmi.ru*

The ages values of the minerals that make up the ores of the Chudnoe deposit, established using isotope geochronology methods, do not allow us to correctly estimate the time of formation of Au-Pd mineralization due to the lack of reliable signs of their syngeneticity with gold. Based on linking isotope-geochronological data with the history of the geological development of the Subpolar Urals and the entire complex of endogenous and exogenous processes which determined the features of its geological structure and minerageny, the Early Paleozoic age of mineralization is substantiated. The similar age of the metarhyolites hosting the mineralization suggests not only a spatial, but also a paragenetic relations between ore mineralization and felsic volcanites. When studying the mineral composition and structural and textural features of ores, it is necessary to take into account the imposition of post-ore processes, especially the most powerful metamorphism manifested in the Subpolar Urals, the peak of which occurred in the Upper Paleozoic (~250 Ma).

Keywords: Chudnoe deposit, the Subpolar Urals, Au-Pd mineralization, U-Pb dating on zircon, age of mineralization

REFERENCES

Andreichev V. L. Isotopic geochronology of the preuralides of the Subpolar Urals. Syktyvkar, **1999**. 48 p. (*in Russian*).

Andreichev V. L. Geochronology of granitoid magmatism of Subpolar Urals. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2010**. Vol. 191. N 11. P. 7—12 (*in Russian*).

Borisov A. V. Geological and genetic features of Au-Pd-REE ore occurrences of the Maldynyrd region (Subpolar Urals). *Ph. D. thesis syn*. Moscow, **2005**. 22 p. (*in Russian*).

Dushin V. A. Metallogeny of the Lyapinsky megablock (Subpolar Urals). *News of the Ural State Mining University*. **2021**. Vol. 62. N 2. P. 88—105 (*in Russian*).

Efanova L. I. Alkesvozhskaya strata in the north of the Urals, stratigraphy, lithology, metallicity. *Ph. D. thesis syn*. Syktyvkar, **2001**. 19 p. (*in Russian*).

Efanova L. I., Yudovich Ya.E., Kotelnikova E. A. New data on the age of rhyolites of the Maldynyrd ridge (Subpolar Urals). In: *Granitoid volcanic plutonic associations: petrology, geodynamics, metallogeny: information materials of the All-Russian Meeting. May 21—23, 1997*. Syktyvkar: Geoprint, **1997**. P. 36—38 (*in Russian*).

Galankina O. L. Features of mineralogy of palladium-gold manifestations of the Subpolar Urals. *Ph. D. thesis syn*. St. Petersburg, **2001**. 21 p. (*In Russian*).

Kaulina T. V. Formation and transformation of zircon in polymetamorphic complexes. Apatity: Kola SC RAS, **2010**. 144 p. (*in Russian*).

Kaulina T. V., Sinai M. Yu., Savchenko E. E. Metasomatic substitutions and isotope ratios in zircon crystals and crystallogenetic models. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **2011**. Vol. 140. N 1. P. 36—48 (*in Russian*).

Kuznetsov N. B., Sobolev A. A., Udoratina O. V., Gertseva M. V. Preordovik granitoids of the Timan-Ural region and the evolution of the Protouralids-Timanids. Syktyvkar: Geoprint, **2005**. 100 p. (*in Russian*).

Kuznetsov S. K., Andreichev V. L. The age of gold-fuchsite mineralization in the rhyolites of the Maldynyrd ridge. In: *Gold, platinum and diamonds of the Komi Republic and adjacent regions*. Syktyvkar: Geoprint, **1998**. P. 18—19 (*in Russian*).

Kuznetsov S. K., Mayorova T. P., Sokerina N. V. Gold-bearing areas of the western slope of Northern Urals and Timan. *Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Division of the Russian Academy of Sciences*. **2018**. Vol. 36. N 4. P. 81—94 (*in Russian*).

Levsky L. K., Morozova I. M. On the interpretation of the U-Pb method data for zircons. In: *Geochronometric isotope systems, methods of their study, chronology of geological processes. Proc. of the V Russian Conference on Isotope Geochronology*. Moscow: IGEM RAS, **2012**. P. 211—214 (*In Russian*).

Ludwig K. R. User's manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*. **2003**. Vol. 4.

Moralev G. V., Borisov A. V., Surenkov S. V., Tarbaev M. B., Ponomarchuk V. A. The first $^{39}Ar/^{40}Ar$-dating of micas from the Chudnoe Au-Pd-REE occurrence, near-Polar Urals. *Doklady Russian Acad. Sci.* **2005**. Vol. 400. N 2. P. 243—246 (*in Russian*).

Nasdala L., Pidgeon R. T., Wolf D. Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1996**. Vol. 60. N 6. P. 1091—1097.

Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. The first U/Pb data on the age of detritus zircons from sandstones of the gold-bearing Upper Cambrian-Lower Ordovician Alkesvozhskaya strata (Subpolar Urals). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2022**. Vol. 329. N 5. P. 3—10 (*in Russian*).

Nikulova N. Yu., Simakova Yu. S. Geochemical features of rocks of the Uralid/preuralid interformational contact zone in the upper reaches of the Telpos River. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2007**. Vol. 153. N 9. P. 9—12 (*in Russian*).

Nikulova N. Yu., Udoratina O. V., Khubanov V. B. The age of sandstones at the base of the Uralid section on the Sabre (Subpolar Urals) according to the results of U-Pb dating of detritus zircons *Bull. Moscow Soc. Naturalists, Dep. Geol.* **2016**. N 1. P. 15—23 (*in Russian*).

Onishchenko S. A. Chromium minerals in the deposits of the Alkesvozhsky formation on the Maldynyrd ridge. In: *Mineral indicators of lithogenesis: Proc. of the Russian meeting with international participation*. Syktyvkar, **2011**. P. 114—117 (*in Russian*).

Onishchenko S. A., Onishchenko L. V., Efanova L. I., Arteeva T. A. The Chudnoye gold deposit in the Subpolar Urals. In: *Geology and mineral resources of the European North-East of Russia: Materials of the XVI Congress of the Komi Republic.* Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, **2014**. Vol. 3. P. 172—175 (*in Russian*).

Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K. Palladium-gold-sulfide mineralization in andesites at the Chudnoe deposit (Subpolar Urals). *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2019**. Vol. 294. N 6. P. 20—27 (*in Russian*).

Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K., Tropnikov E. M. Epigenetic alteration of Cupreous gold in the Au-Ag-Cu-Pd exsolution texture. *Doklady Earth Sci*. **2020**. Vol. 492. N 2. P. 418—421.

Onishchenko S. A., Kuznetsov S. K. Native gold of the Chudnoe gold-palladium deposit (Subpolar Urals, Russia). *Russian Geol. Geophys*. **2023**. Vol. 64. N 2. P. 233—254 (*in Russian*).

Palyanova G., Murzin V., Borovikov A., Karmanov N., Kuznetsov S. Native gold in the Chudnoe Au-Pd-REE deposit (Subpolar Urals, Russia): Composition, minerals in intergrowth and genesis. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 5. Paper 451.

Pystin A. M., Pystina Yu. I. Metamorphism and granite formation in the Proterozoic-Early Paleozoic history of the formation of the Subpolar Urals segment of the Earth's crust. *Lithosphere*. **2008**. N 6. P. 25—38 (*in Russian*).

Pystin A. M., Pystina Yu. I. Geochronology of Precambrian formations of the north of the Urals. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **2021**. Vol. 315. N 3. P. 3—10 (*in Russian*).

Rizvanova N. G., Levchenkov O. A., Makeev A. F., Levsky L. K., Gaidamako I. M., Bezmen N. I. Interaction of metamict zircon with fluids of various composition. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 45. N 5. P. 465—477 (*in Russian*).

Shumilov I. H. Sources of matter in the mineral formation of the Chudnoye gold ore manifestation. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*. **1999**. N 103. P. 126—133 (*in Russian*).

Shumilov I. Kh., Ostashchenko B. A. Mineral and technological features of Au-Pd-TR mineralization in the Subpolar Urals. Syktyvkar: Geoprint, **2000**. 104 p. (*in Russian*).

Soboleva A. A. New data on rhyolites and granites of the Northern Urals. In: *Magmatism and geodynamics.* Ekaterinburg: UB RAS, **1998**. P. 108—118. (*in Russian*).

Soboleva A. A. Results of U-Pb (SIMS)-dating of zircon from granites and rhyolites of the Maldynyrd region, Subpolar Urals. In: *Modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings 2020): Proceedings of the Russian conference with international participation (December 7—10, 2020)*. Syktyvkar: Geoprint, **2020**. P. 63—65 (*in Russian*).

Surenkov S. V. Conditions of formation and sources of ore matter Au-PGE-REE ore occurrences of the Alkesvozhskaya area (Subpolar Urals). Ph. D. thesis syn. Moscow, **2003**. 23 p. (*in Russian*).

Tarbaev M. B., Kuznetsov S. K., Moralev G. V. A new gold-palladium type of mineralization in the Kozhimsky district of the Subpolar Urals. *Geol. Ore Deposits.* **1996**. Vol. 38. N 1. P. 15—30 (*in Russian*).

Udoratina O. V., Kulikova K. V., Shuyskiy A. S., Soboleva A. A., Andreichev V. L., Golubeva I. I., Kapitanova V. A. Granitoid magmatism in the north of the Urals: U—Pb age, evolution, sources. *Geodynamics & Tectonophysics*. **2021**. Vol. 12. N 2. P. 287—309.

Udoratina O. V., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. Age of ore metasandstones (Mankhambo, Northern Urals). In: *Age and correlation of magmatic, metamorphic, sedimentary and ore-forming processes. Proc. of the VIII Russian Conference on Isotope Geochronology (St. Petersburg, June 7—10, 2022)*. St. Petersburg: Cartographic factory of VSEGEI, **2022**. P. 163—165 (*In Russian*).

Shukolyukov Yu.A., Yakubovich O. V., Yakovleva S. Z., Kotov A. B., Salnikova E. B., Knyazhk E. Yu. Direct isotopic dating of native gold by (U-Th)/He method. In: *Native gold: typomorphism of mineral associations, conditions of formation of deposits, tasks of applied research. All-Russian Conference dedicated to the 100th anniversary of N. V. Petrovskaya. Vol. II.* Moscow: IGEM RAS, **2010**. P. 307—309 (*In Russian*).

Warr L. N. IMA-CNMNC approved mineral symbols. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 3. P. 291—320.

Yudovich Ya. E., Andreichev V. L., Merts A. V., Ketris M. P. New data on the age of metamorphism of the doralides of the Subpolar Urals. In: *Magmatic and metamorphic complexes of the North of the Urals.* Syktyvkar: Komi SC UB RAS, **1995**. P. 52—67 (*in Russian*).

Yudovich Ya.E., Kozyreva I. V., Ketris M. P., Shvetsova I. V. Geochemistry of rare earth elements in the zone of interformational contact in the Maldynyrd Range (Near-Polar Urals) *Geochemistry*. **2001**. Vol. 39. N 1. P. 1—13 (*in Russian*).

Zhang M., Salje E. K.H., Farnan I., Graeme-Barber A., Daniel P., Ewing R. C., Clark A. M., Leroux H. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. *Journal of Physics: Condensed Matter.* **2000**. Vol. 8. N 12. P. 1915—1925.

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, № 3, с. 64–75

МОГАНИТ В АГАТАХ ИЗ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ОНЕЖСКОЙ ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЙСКОЙ СТРУКТУРЫ (КАРЕЛИЯ)

© 2024 г. Д. члены Е. Н. Светова*, О. Б. Лавров

Институт геологии ФИЦ «КарНЦ РАН», ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,185910, Россия
** e-mail: enkotova@rambler.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2023
После доработки: 09.02.2024
Принята к публикации: 10.04.2024

Впервые в высокоуглеродистых осадочных породах (шунгитах) заонежской свиты Онежской палеопротерозойской структуры установлена моноклинная фаза кремнезема — моганит. Моганит образует тесные срастания с волокнистым халцедоном в концентрических слоях агатовых образований, которые предположительно связаны с псевдоморфным замещением карбонатных конкреций. Методом локальной рамановской спектроскопии показано, что содержание моганита в пределах отдельных халцедоновых ритмов неравномерное и варьирует в пределах 22—50%. Установленное содержание моганита в срастании с халцедоном в агатах является весьма высоким для агатов, сформированных в палеопротерозойских породах (2050 млн лет) и указывает на большой разрыв во времени между формированием осадочной толщи и гидротермальным процессом, инициировавшим агатообразование.

Ключевые слова: моганит, халцедон, агат, палеопротерозой, Онежская структура, рамановская спектроскопия
DOI: 10.31857/S0869605524030045, **EDN:** PLPDYN

Моганит в виде микрокристаллической разновидности кремнезема был впервые обнаружен О. Флёрком в изверженных породах формации Моган на острове Гран-Канария (Испания) (Flörke et al., 1976), но только в 1999 году был утвержден ММА как новый минеральный вид. Кристаллическую структуру моганита можно охарактеризовать как чередование ламелей право- и левостороннего кварца с периодическим двойникованием по бразильскому закону в масштабе элементарной ячейки (Miehe, Graetsch 1984). Чистый моганит встречается достаточно редко. Однако в срастании с халцедоном, в виде незначительной составляющей, моганит часто обнаруживается в агатовых жеодах, халцедоновых конкрециях и кремнях преимущественно фанерозойского возраста (Heaney, Post, 1992; Götze et al., 1998; Moxon, Rios 2004; Schmidt et al., 2013; Marcos et al., 2021).

В пределах Онежской палеопротерозойской структуры хорошо известны проявления агатовой минерализации, связанные с эффузивными комплексами людиковийского надгоризонта (Тимофеев, 1912; Светова, Светов 2019; Svetova, Svetov, 2020). Агаты устанавливаются в основном в подушечных лавах, где они выполняют межподушечное пространство, газовые пустоты и тектонические трещины. Агаты в вулканитах характеризуются разнообразием микротекстур и окраски, среди них встречаются необычайно редкие черные агаты, содержащие тонкорассеянное углеродистое вещество (Svetova et al., 2021).

Объектом настоящего исследования является уникальное для докембрия агатовое проявление, приуроченное к обогащенным углеродом осадочным породам (шунгитам) заонежской свиты людиковийского надгоризонта Онежской палеопротерозойской структуры. Проявление расположено в северо-восточной части залива Великая Губа Онежского озера в районе дер. Кондобережская. Оно было открыто в результате поисковых работ, проводимых ПО «Севекварцсамоцветы» в 1980-е годы[1] (Лавров, Кулешевич, 2020). Данная работа посвящена минералогическому изучению агатов, в результате которого, впервые для гидротермальных минеральных ассоциаций Карелии, установлена минеральная фаза моганита и выдвинуты предположения об условиях формирования агатовой минерализации в рассматриваемых осадочных породах.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Онежская структура (ОС) приурочена к юго-восточной части докембрийского Карельского кратона Фенноскандинавского щита и занимает площадь более 35 тыс. км^2 (*Онежская*..., 2011). В пределах ОС выделены и хорошо изучены вулканогенно-осадочные разрезы протерозоя (2500—1700 млн лет), залегающие с угловым несогласием на мезо-неоархейских гранит-зеленокаменных и гранито-гнейсовых комплексах архейского фундамента (Melezhik et al., 2013).

Людиковийский надгоризонт (~2100—1900 млн лет), сформированный вулканогенно-осадочными и вулканогенными образованиями, включает заонежскую (нижнюю) и суйсарскую (верхнюю) свиты. Заонежская свита (~2100—1980 млн лет) мощностью 1100—1800 м представлена осадочными, вулканогенно-осадочными и вулканогенными породами. Характерной особенностью свиты является присутствие в средней части ее разреза осадочных пород (алевролитов, песчаников), обогащенных органическим углеродом (до 80 %), называемых шунгитами (Inostrantsev, 1879). Изохронный Re-Os возраст высокоуглеродистых пород составляет 2050 млн лет (Hannah et al., 2008). Суйсарская свита (~1980—1950 млн лет) мощностью 300—1000 м включает массивные и подушечные лавы пикробазальтов, пикритов, переслаивающихся с туфами и туффитами (Melezhik et al., 2013). В основании разреза присутствует горизонт вулканокластических пород, полимиктовых конгломератов и туфобрекчий мощностью 30 м.

Вулканогенно-осадочные породы людиковийского надгоризонта испытали метаморфическое воздействие во время свекофенской орогении (~1780—1750 млн лет) при температуре: 290—320 °С и давлении 1—3 кбар (Спиридонов и др., 2017).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследований послужили образцы высокоуглеродистых алевролитов с агатовой минерализацией, собранные в сохранившихся открытых разработках в районе дер. Кондобережская на Заонежском полуострове Онежского озера. Из агатов были приготовлены шлифы и аншлифы, а также порошковые препараты для рентгенофазового анализа.

Стандартное петрографическое изучение агатов выполнено с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-211 в шлифах. Фазовый состав агатов и параметры структуры кварца изучены на рентгеновском дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA (аналитик С. Н. Ивашевская) при следующих параметрах: излучение CuKα, напряжение 40 кВ, ток 30 мА. Дифрактограммы записывались в диапазоне 5—75°2θ с шагом 0.4°2θ/мин. Для более прецизионного измерения индекса кристалличности халцедона (Murata,

[1] *Гутцайт Г. Я.* Отчет о результатах поисковых работ, проведенных в Карельской АССР на участке Кондобережском в 1985—1987 гг. Северное производственное объединение «Севекварцсамоцветы». Л., 1987.

Norman, 1976) в области 66—69°2θ дифрактограммы снимались с шагом 0.2°2θ/мин. Предел обнаружения минеральных фаз составляет 3 мас.%.

Для идентификации и характеристики минеральных фаз кремнезема в локальных прослоях агатов использован метод локальной рамановской спектроскопии. Спектры изучались на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Fisher Scientific) с возбуждением Nd-YAG лазером длиной волны 532 нм. Конфокальный микроскоп с объективом ×50 служил для фокусировки лазерного пучка диаметром 2 мкм на исследуемом образце при записи рамановского спектра. Аппроксимация спектров функцией Лоренца в диапазоне 400—550 $см^{-1}$ с использованием пиков моганита (502 $см^{-1}$) и кварца (465 $см^{-1}$), а также определение рамановских параметров (положение, полуширина и интегральная интенсивность пиков) выполнены с помощью программного обеспечения OMNIC (версия 8.2, Thermo Fisher Scientific). Содержание моганита определялось по экспериментальной калибровочной кривой, предложенной Й. Гетце с соавторами (Götze et al., 1998).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфология и микротекстура агатов

Изучаемые агаты представлены эффектными концентрически-зональными оранжево-красными обособлениями, контрастно выделяющимися на фоне темно-серых алевролитов с содержанием углерода около 10% (рис. 1). Форма агатовых выделений

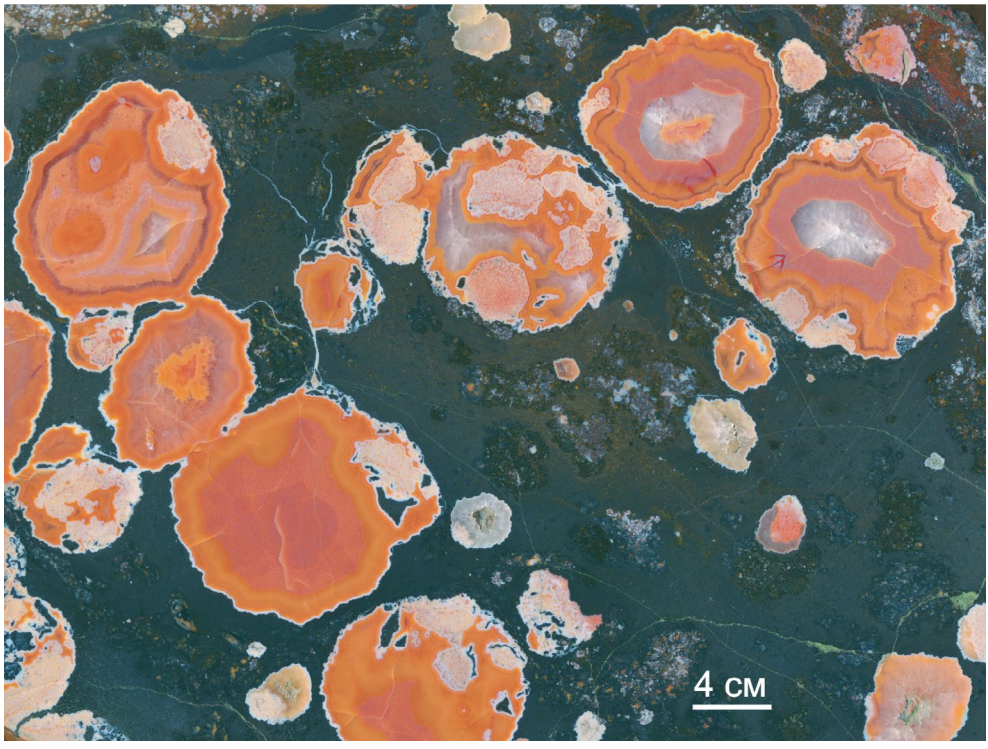

Рис. 1. Концентрически-зональные агаты в высокоуглеродистом алевролите заонежской свиты Онежской структуры (полированный срез, образец из экспозиции музея геологии докембрия Института геологии КарНЦ РАН).
Fig. 1. Concentrically zoned agates in the carboniferous siltstone of the Zaonega formation within the Onega basin (polished section, sample in exposition of Museum of Precambrian geology (IG KRC RAS).

близка к сферической, однако граница контакта агатов с вмещающей породой неровная, волнообразная. Размер агатов варьирует от 0.5 до 30 см, в большинстве случаев они имеют моноцентрическое строение и содержат ядро, выполненное молочно-белым кварцем. Иногда в центральных частях агатов обнаруживаются остаточные полости, инкрустированные кристалликами аметиста. Агатовые обособления часто формируют группы, контролируемые тонкими кварцевыми прожилками (рис. 1).

Изучение шлифов агатов в проходящем свете показало, что они представлены ритмично чередующимися зонами (мощностью до нескольких милиметров), сложенными сферолитами халцедона одностороннего роста или параллельно-волокнистыми агрегатами халцедона (рис. 2*а, б*). Границы ритмов отвечают перерывам в отложении кремнезема и маркируются центрами зарождения новых сферолитов. Для маленьких агатовых выделений характерно присутствие радиально-лучистых сферолитов

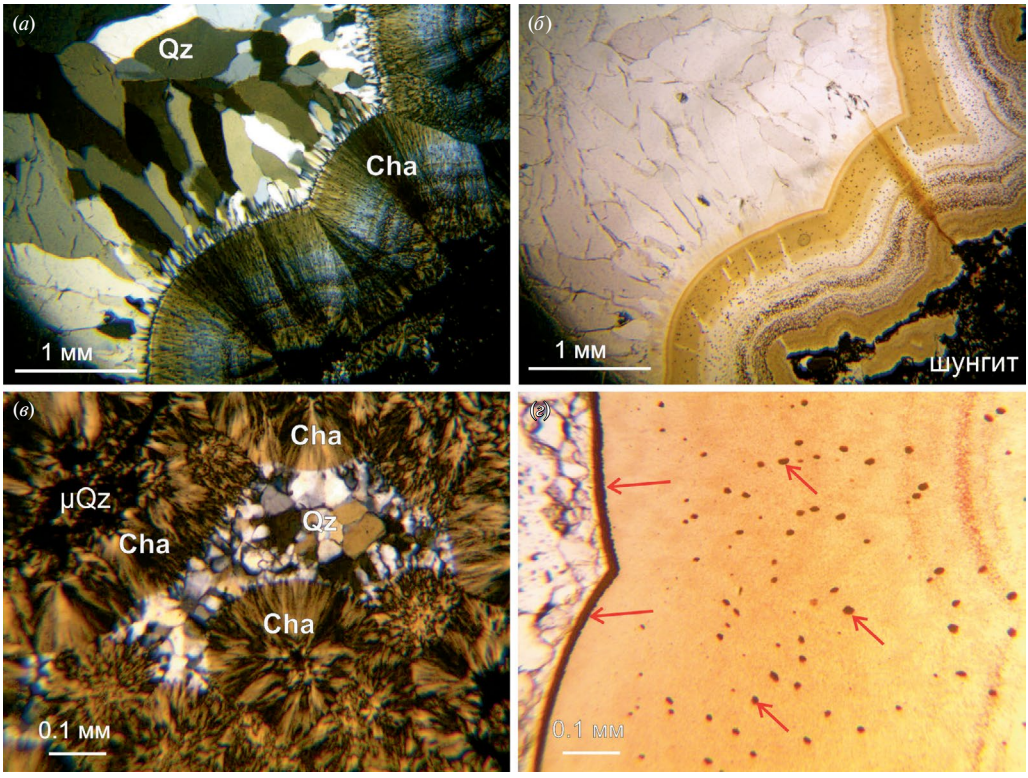

Рис. 2. Микрофотографии шлифов агатов в проходящем свете.
(*а, б*) — переход от внешней зоны агата, выполненной сферолитами халцедона (Cha) одностороннего роста к центральной части, образованной призматическими кристаллами кварца (Qz); (*в*) — микрожеода кварца, окруженная сферолитами радиально-лучистого халцедона в ассоциации с тонкозернистым кварцем (μQz); (*г*) — тонкодисперсная примесь гематита, рассеянная в волокнистом халцедоне и обуславливающая оранжевый оттенок. Стрелками показаны включения гётита, хаотично распределенные в халцедоне и сконцентрированные в полосе, маркирующей окончание кристаллизации отдельного ритма. Фото (*а, в*) — с поляризатором; (*б, г*) — без поляризатора.

Fig. 2. Microphotographs of agates in thin sections, transmitted light: (*а, б*) — transition from external zone of agate, composed of chalcedony spherulites (Cha), to its central part formed by prismatic quartz crystals (Qz); (*в*) — quartz microgeode surrounded by radial fibrous spherulites of chalcedony associated with fine-grained quartz (μQz); (*г*) — fine-grained hematite particles disseminated in the fibrous chalcedony and providing the orange color. Arrows indicate goethite inclusions randomly distributed in chalcedony and concentrated along the band marking the termination of separate crystallisation zone. Photographs (*а, в*) — with analyzer; (*б, г*) — without analyzer.

халцедона на контакте с вмещающей породой (рис. 2*в*). Макроскопически выявляемый рисунок агатов характеризуется зональной пигментацией окислами железа, при этом окрашенные зоны не обязательно совпадают с перерывами в отложении кремнезема (рис. 2*б*). Концентрация тонкодисперсных включений гематита, рассеянных между волокнами халцедона обуславливает интенсивность красноватого оттенка отдельных концентрических слоев. В некоторых из окрашенных гематитом ритмов агатов устанавливаются также хаотично распределенные зерна гетита размером 5—10 мкм (рис. 2*б, в*). Окончание кристаллизации таких ритмов, как правило, маркируется узкими полосами с высокой концентрацией гетита (рис. 2*г*). Центральные зоны агатов в большинстве случаев выполнены идиоморфными кристаллами кварца, ориентированными длинными осями перпендикулярно ритмам халцедона и увеличивающимися в размере в направлении их роста (рис. 2*а*).

Рентгенофазовый анализ

На дифрактограмме порошкового образца агата фиксируются характеристические отражения альфа-кварца (рис. 3). В основании дифракционных пиков (100) и (101) в области углов 20° и 26°2θ наблюдаются небольшие «крылья», указывающие на вероятное присутствие в составе агата примеси моганита. Следы рефлексов от других фаз кремнезема (кристобалита, тридимита) не проявлены. Обращает на себя внимание уширение и уменьшение интенсивности рефлексов в области 66—69°2θ, часто используемых для оценки рентгеновской кристалличности кварца. Индекс кристалличности (CI) был рассчитан как степень разрешения линии рентгеновского отражения от плоскости (212) по методике (Murata, Norman, 1976). По 10-балльной шкале (где 10 — это CI кристалла горного хрусталя) исследуемый агат имеет CI = 3.

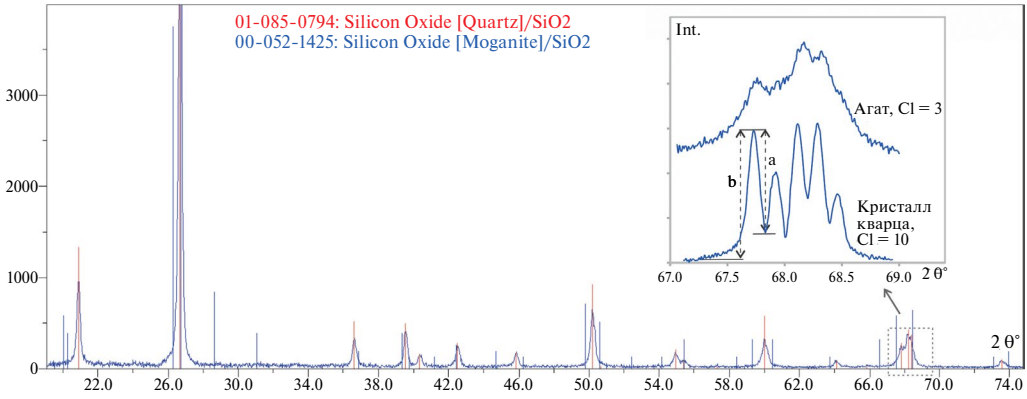

Рис. 3. Дифрактограмма агата в диапазоне углов 20—75°2θ. На вставке увеличенный фрагмент дифрактограммы с квинтиплетным пиком агата в области 68°2θ в сравнении с эталонным кристаллом горного хрусталя. CI — индекс кристалличности. Параметры a и b определялись для расчета CI.
Fig. 3. Diffractogram of agate in the range of 20—75°2θ. The inset shows enlarged fragment of the diffractogram with the 68°2θ quintuplet peak in comparison with a reference quartz crystal. CI — crystallinity index. Parameters a and b were determined to calculate the CI.

Рамановская спектроскопия фаз кремнезема

В результате анализа локальных зон кремнезема в агате были получены рамановские спектры, на которых вместе с характеристическими линиями альфа-кварца 465, 353, 208 и 127 см$^{-1}$ периодически фиксировалась линия с максимумом в области 502—503 см$^{-1}$, принятая нами за основной пик моганита. Эта линия отмечалась на всех спектрах, полученных

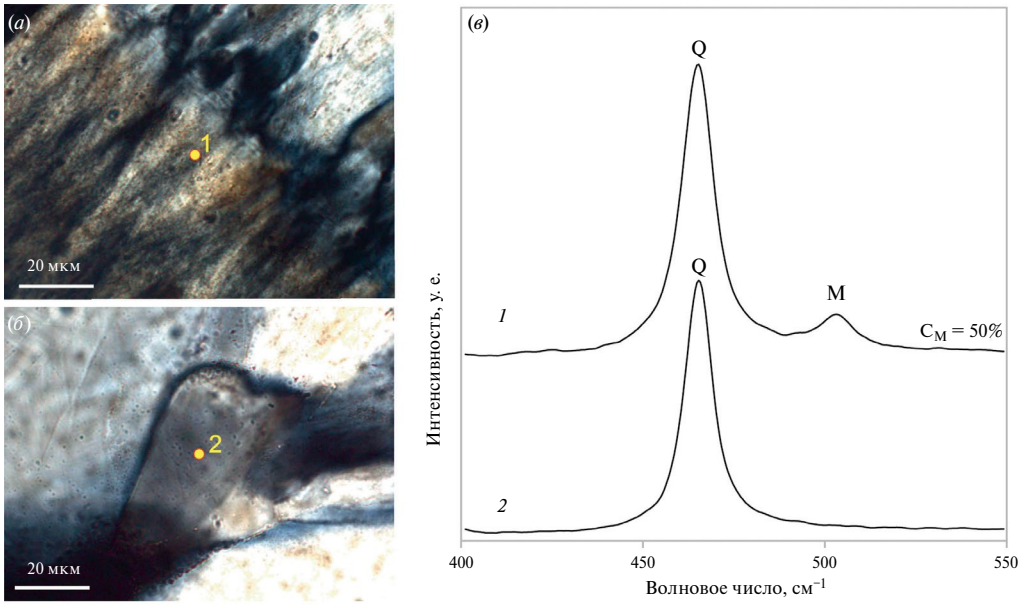

Рис. 4. Микрофотографии в поляризованном свете и рамановские спектры локальных участков агата, выполненных волокнистым халцедоном (*а, в*) и микрокристаллическим кварцем (*б, в*). Рамановские спектры (1 и 2) соответствуют аналитическим точкам, отмеченным на фотографиях круглыми маркерами. На спектре (1) присутствуют характеристические полосы α-кварца (Q) 465 см$^{-1}$ и моганита (M) 502 см$^{-1}$, на спектре (2) присутствует только полоса α-кварца. C_M — содержание моганита.

Fig. 4. Microphotographs (transmitted light with analyzer) and Raman spectra of local areas of agate composed of fibrous chalcedony (*а*, *в*) and microcrystalline quartz (*б*, *в*). Raman spectra (1 and 2) correspond to analytical points, which are marked by circles on photos. Spectrum (1) shows the characteristic bands of α-quartz (Q) 465 cm^{-1} and moganite (M) 502 cm^{-1}; spectrum (2) display only the α-quartz band. C_M — moganite content.

с участков агата, сложенных волокнами халцедона и отсутствовала на спектрах, записанных с областей макрокристаллического и микрокристаллического кварца (рис. 4).

Заметим, что положение основной линии моганита неоднозначно определено в разных исследованиях. Некоторые авторы идентифицировали моганит по линии с пиком 501 см$^{-1}$ (Kingma, Hemley, 1994; Heaney et al., 2007), другие указывают пик 502 см$^{-1}$ (Götze et al., 1998, Pršek et al., 2020; Conte et al., 2022) и 503 см$^{-1}$ (Schmit et al 2012). Точное измерение положения полос комбинационного рассеяния света зависит от разрешения используемого спектрометра и его калибровки. П. Шмидт с соавторами (2012), изучавшие кремни из осадочных отложений мелового периода (содержащие моганит согласно рентгенодифракционным данным), стабильно регистрировали на рамановских спектрах образцов линию с пиком 503 см$^{-1}$ наряду с линиями альфа-кварца. Примечательно, что для образца чистого моганита, при одинаковых условиях съемки и калибровки спектрометра, ими фиксировалась линия 500 см$^{-1}$. Экспериментальные исследования авторов, ориентированные на выяснение причины смещения основной линии моганита, показали, что положение линии зависит от того, является ли минерал чистым или находится в срастании с халцедоном. Авторы предположили существование ранее неизвестной рамановской полосы с пиком 503 см$^{-1}$, приписываемой колебаниям Si-OH групп в халцедоне, которая может частично перекрывать основную линию моганита 500 см$^{-1}$ и смещать в сторону больших волновых чисел ее максимум.

Для количественной оценки содержания моганита, находящегося в срастании с халцедоном нами был применен алгоритм, основанный на определении отношения

интегральных интенсивностей характеристических линий моганита и кварца $I_{(502)}/I_{(465)}$, предложенный Й. Гётце с соавторами (Götze et al., 1998). Значения отношения интенсивностей, рассчитанные для 20 рамановских спектров варьируют в диапазоне 4.6 %–19.7 %. Согласно калибровочной кривой (Götze et al., 1998) эти значения соответствуют диапазону локального содержания моганита 22—50 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Агатовое проявление в районе дер. Кондобережская приурочено к высокоуглеродистым алевролитам заонежской свиты людиковийского надгоризонта ОС. Агаты представляют собой концентрически-зональные сферические обособления с характерной красно-оранжевой окраской, обусловленной присутствием окислов/гидроокислов железа, рассеянных в халцедоновых ритмах. На сегодняшний день, изучаемый объект является единственным известным на территории Карелии проявлением агатовой минерализации в осадочных породах. Анализ немногочисленных опубликованных исследований агатов в осадочных породах позволяет предположить, что рассматриваемые в работе палеопротерозойские (2050 млн лет) высокоуглеродистые породы являются самыми древними агат-содержащими осадочными породами, описанными в литературе.

Образование агатов в осадочных породах

Агаты, устанавливаемые в осадочных породах, связаны в основном с известняками и известковистыми песчаниками (Van Tuil, 1922; Hayes, 1964; Maliva, 1987; Годовиков и др., 1987; Gotze et al., 2009). Происхождение таких агатов часто объясняют псевдоморфным замещением карбонатных или сульфатных конкреций, широко распространенных в осадочных толщах. Внешне такие псевдоморфизованные конкреции имеют своеобразную форму с «курчавой» поверхностью, напоминающей качан цветной капусты, за что получили в американской литературе название cauliflower (Maliva, 1987; Chowns, Elkins 1974). Некоторые карбонаты (кальцит, доломит) и сульфаты (ангидрит, целестин), при полном или частичном растворении могут образовывать полости, в которых позднее формируются агатовые или кварцевые жеоды. Важной типоморфной особенностью таких образований, является сохранение внешней формы замещаемых кремнеземом конкреций (Van Tuyl, 1922). Значительные площади, содержащие агаты, халцедоны и кварцевые жеоды, псевдоморфно замещающие конкреции, известны в США (известняки, окремнелые доломиты, глинистые сланцы формаций Фосфория, Миннелуса, Варшава, Кеокук, Форт-Пайн, Рамп-Крик) (Gotze et al., 2009; Clark, 2002; Chowns, Elkins 1974; Hayes, 1964; Maliva 1987), Испании (карбонатные толщи Баско-Кантабрийского бассейна) (Gómez-Alday et al., 2002), Великобритании (глинистые известняки района Лайм Реджис, доломитовые конгломераты в окрестности г. Бристоль) (Moxon, Reed 2006; Tucker, 1976). В России кремневые и халцедон-кварцевые конкреции и жеоды установлены в каменноугольных карбонатных породах Подмосковья (Слётов, 1978).

Обилие диагенетических конкреций кварц-доломитового состава, наблюдаемое в высокоуглеродистых породах заонежской свиты (Melezhik et al., 2013) и морфологические особенности изучаемых агатовых обособлений (сферическая форма, волнообразная поверхность) указывают на их вероятное образование путем выщелачивания карбонатных конкреций с последующей силицификацией в результате поздних гидротермальных процессов.

Содержание и распределение моганита в агатах

Моганит в качестве незначительной примеси часто устанавливается в агатах различного генезиса (Gotze et al., 1998; Moxon, Palyanova 2020, Conte et al., 2022; Svetova et al., 2023). Из-за близких оптических свойств и тесного срастания с халцедоном присутствие

моганита в агатах сложно выявить микроскопически. В настоящем исследовании примесь моганита в агатах установлена методом локальной рамановской спектроскопии. Распределение моганита в пределах отдельных агатовых ритмов неоднородное. Он выявлен исключительно в пределах полос агатов, образованных длинноволокнистым халцедоном и не обнаружен в областях, выполненных крупнокристаллическим кварцем. Локальное содержание моганита в срастании с волокнистым халцедоном, по нашим оценкам, варьирует от 22 до 50 %. Отсутствие четких отражений моганита на порошковой рентгенограмме изучаемого агата можно объяснить размером нанокристаллов моганита, которые недостаточно велики (в смысле когерентно рассеивающих доменов решетки), чтобы их можно было обнаружить с помощью рентгеновской дифрактометрии, но пригодные для обнаружения с помощью колебательной спектроскопии (Götze et al., 1998). Следует заметить, что измеренные по методике Й. Гетце (1998) абсолютные содержания моганита могут оказаться завышенными, если учесть упомянутое выше экспериментальное исследование П. Шмидта с соавторами (Schmidt et al., 2012). В алгоритме расчета используется значение интегральной интенсивности основной линии моганита 502 $см^{-1}$. Если предположить, что смещение этой линии в сторону больших волновых чисел происходит из-за вклада дополнительной полосы халцедона с пиком 503 $см^{-1}$, то истинное значение интегральной интенсивности анализируемой линии окажется меньше измеренной.

Изучение обширной коллекции агатов разного возраста со всего мира позволила Т. Моксону с соавторами установить связь между содержанием моганита в агатах и возрастом вмещающих пород (Moxon, Carpenter, 2009; Moxon, Rios, 2004; Moxon et al., 2006). Исследования показали, что фаза моганита стабильно обнаруживается в агатах возрастом до 400 млн лет. При этом содержание моганита резко возрастает с увеличением возраста вмещающих пород от 13 до 60 млн лет, и далее остается постоянным приблизительно до 400 млн лет. В более зрелых агатах из пород возрастом 400—1100 млн лет, моганит встречается в следовых количествах или не обнаруживается. В древних агатах возрастом более 1100 млн лет, включая агаты из докембрийских вулканитов Западной Австралии (1840—3480 млн лет), моганит выявлен не был (Moxon et al., 2006). В исследованных нами ранее агатах из протерозойских вулканитов Онежской и Ладожской структур, фаза моганита также не установлена (Светова, Светов, 2019; Svetova, Svetov, 2023; Svetova et al., 2021). Предполагается, что снижение содержания моганита с увеличением возраста вмещающих пород происходит в связи с потерей силанольной воды и трансформацией матастабильной фазы моганита в стабильную фазу альфа-кварца (Moxon, Palyanova, 2020). В связи с этим, высокое содержание моганита в срастании с халцедоном в агатах (до 50 %), установленное в настоящем исследовании, является весьма неожиданным для вмещающих агаты пород палеопротерозойского (2050 млн лет) возраста.

В дополнение заметим, что измеренное значение индекса кристалличности агатов (CI = 3) существенно меньше этих значений (CI>8), полученных для агатов из близких по возрасту вулканитов людиковийского надгоризонта ОС (Svetova, Svetov, 2020). Увеличение индекса кристалличности является результатом трансформации волокнистых фаз кремнезема (халцедона, моганита) в кристаллический альфа-кварц, а сам индекс может рассматриваться как палеоиндикатор метаморфизма вмещающих агаты пород (Moxon et al., 2007; Moxon et al., 2006).

Происхождение агатов в шунгитовых породах Онежской структуры

Предыдущие исследования агатов в эффузивных породах людиковийского надгоризонта ОС показали, что инициировать процесс гидротермального воздействия на изучаемые вулканиты могло внедрение габбродолеритовых интрузий на раннем этапе свекофенской орогении и время агатообразования в эффузифах предположительно

находилось в интервале 1780—1730 млн лет (Svetova, Svetov, 2020). Формирование агатов, замещающих карбонатные конкреции в осадочных породах заонежской свиты, по всей видимости, связано с более молодыми гидротермальными событиями. На это указывают сохранившийся (не перекристаллизованный) моганит в агатах и низкий индекс кристалличности халцедона, характерные для относительно молодых агатов (Moxon, Palyanova, 2020). Результаты U-Pb датирования циркона из пород вулканогенно-осадочной толщи людиковийского надгоризонта свидетельствуют о том, что в пределах ОС функционировала крупномасштабная долгоживущая флюидно-метасоматическая система (Гольцин и др., 2010). Помимо генераций циркона, отвечающих конкретным событиям в пределах Фенноскандинавского щита (людиковийский вулканизм, свекофенская орогения, формирование гранитов рапакиви), отмечаются также гидротермальный циркон с изотопным возрастом от 1100 до 200 млн лет. Таким образом, есть основания полагать, что формирование рассматриваемых агатов в шунгитовых породах заонежской свиты связано с относительно молодыми гидротермальными процессами, происходившими в Онежской структуре в период, близкий к 200 млн лет назад.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в высокоуглеродистых осадочных породах заонежской свиты Онежской палеопротерозойской структуры обнаружена моноклинная фаза кремнезема — моганит, который образует тесные срастания с волокнистым халцедоном в концентрических слоях агатовых образований. Формирование агатов в осадочной толще предположительно связано с псевдоморфным замещением карбонатных конкреций. Методом рамановской спектроскопии установлено, что распределение моганита в агатах неоднородно и достигает высоких содержаний (до 50 %) в локальных ритмах, что весьма неожиданно для вмещающих агаты пород палеопротерозойского (2050 млн лет) возраста. Предположено, что формирование агатов в высокоуглеродистых породах заонежской свиты может быть связано с молодыми гидротермальными событиями, происходившими в Онежской структуре в период, близкий к 200 млн лет назад.

Авторы признательны С. Н. Ивашевской за помощь в проведении рентгенофазового исследования, а также анонимному рецензенту за критические замечания, которые позволили улучшить рукопись. Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии ФИЦ «КарНЦ РАН».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Годовиков А. А., Риппенен О. И., *Моторин С. Г.* Агаты. М.: Недра, **1987**. 368 с.

Гольцин Н. А., Лохов К. И., Капитонов И. Н., Полеховский Ю. С., Лобиков А. Ф., Сергеев С. А. Полистадийные преобразования высоуглеродистых пород людиковия Онежского прогиба // Региональная геология и металлогения. **2010**. № 41. С. 61—74.

Лавров О. Б., Кулешевич Л. В. Минеральные ассоциации низкотемпературных жил и зон окисления проявления Кондобережская (Онежская структура, Карелия) // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **2020**. 17. С. 317—321.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, В. Н. Шаров, В. В Щипцов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, **2011**. 431 с.

Светова Е. Н., Светов С. А. Агаты в вулканитах Онежской палеопротерозойской структуры (Центральная Карелия) // ЗРМО. **2019**. № 3. С. 59—76.

Слётов В. А. Морфология кремнистых тел в Карбонатных породах Подмосковья и их генезис / В кн.: Новые данные о минералах СССР, М.,**1978**. Вып. 26. С. 112—119.

Спиридонов Э. М., Путинцева Е. В., Лавров О. Б., Ладыгин В. М. Кронштедтит, пумпеллиит, пренит, ленниленапеит в метаагатах и метабазальтах трапповой формации раннего протерозоя Северного Прионежья // Тезисы конференции «Ломоносовские чтения». МГУ, 17—27 апреля

2017. eid4305_attach_b0acc3e7de2cd859225469534617a6272d70ce50.pdf (spbu.ru) (доступно 22 декабря 2023)

Тимофеев В. М. Халцедоны острова Суйсари // Тр. СПб общ-ва естествоиспытателей. **1912**. Т. 35, вып. 5. С. 157—174.

Иностранцев А. А. Новый крайний член в ряду аморфного углерода // Горный журн. **1879.** Т. 11. № 5—6. С. 314—342.

Moganite in Agates from Shungite Rocks of the Paleoproterozoic Onega Basin (Karelia)

E. N. Svetova*, O. B. Lavrov

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia
** e-mail: enkotova@rambler.ru*

The monocline phase of silica – moganite for the first time has been found in carbon-rich sedimentary rocks (shungites) of Zaonega formation within the Paleoproterozoic Onega basin. Moganite forms intergrowths with fibrous chalcedony in concentric layers of agates, which are presumably associated with pseudomorphic replacement of carbonate nodules. According to local Raman spectroscopy analyses, content of moganite within individual chalcedony bands is not homogenous and varies in the range of 22–50%. The estimated values of moganite content are very high for agates formed in the Paleoproterozoic rocks aged 2050 Ma and indicate a large temporary gap between formation of the sedimentary sequence and the hydrothermal process that initiated agate mineralization.

Keywords: moganite, chalcedony, agate, Paleoproterozoic, Onega basin, Raman spectroscopy

REFERENCES

Chowns T. M., Elkins J. E. The origin of quartz geodes and cauliflower cherts through the silification of anhydrite nodules. *J. Sediment. Petrol.* **1974**. Vol. 44. P. 885—903.

Clark R. Fairburn agate: Gem of South Dakota. Silverwind Agates, **2002**. 104 p.

Conte A., Della Ventura G., Rondeau B., Romani M., Cestelli Guidi M., La C., Napoleoni C.; Lucci F. Hydrothermal genesis and growth of the banded agates from the Allumiere-Tolfa volcanic district (Latium, Italy). *Phys Chem Miner*. **2022**, Vol. 49. P. 39.

Flörke O. W., Jones J. B., Schmincke H.-U. A new microcrystalline silica from Gran Canaria. *Z. Krist*. **1976**. Vol. 143. P. 156—165.

Godovikov A. A., Ripinen O. I., Motori S. G. Agates. Moscow: Nedra, **1987**. 368 p. (*in Russian*).

Goltsin N. A., Lokhov K. I., Kapitonov I. N., Polekhovsky Yu.S., Lobikov A. F., Sergeev S. A. Multistage transformations of carbon-rich rocks of the Ludicovian superhorizon of the Onega basin. *Regional Geology and Metallogeny*. **2010**. N 41. P. 61—74 (*in Russian*).

Gómez-Alday J.J., García-Garmilla F., Elorza J. Origin of quartz geodes from Laño and Tubilla del Agua sections (middle–upper Campanian, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain): Isotopic differences during diagenetic processes. *Geol. J*. **2002**. Vol. 37. P. 117—134.

Götze J.; Möcke R., Kempe U., Kapitonov I., Vennemann T. Origin and characteristics of agates in sedimentary rocks from the Dryhead area, Montana-USA. *Miner. Mag*. **2009**. Vol. 73. P. 673—690.

Götze J., Nasdala L., Kleeberg R., Wenzel M. Occurrence and distribution of "moganite" in agate/chalcedony: A combined micro-Raman, Rietveld, and cathodoluminescence study. *Contrib. Miner. Petrol.* **1998**. Vol. 133. P. 96—105.

Hannah J. L., Stein H. J., Zimmerman A., Yang G., Melezhik V. A., Filippov M. M., Turgeon S. C., Creaser R. A. Re–Os geochronology of a 2.05 Ga fossil oil field near Shunga, Karelia, NW Russia. In: *Abs. of the 33rd Int. Geological Congress*, Oslo, **2008**. P. 6—14.

Hayes J. B. Geodes and concretions from the Mississippian Warsaw Formation. Keokuk region, Iowa, Illinois, Missouri. *Sediment. Petrol.* **1964**. Vol. 34. P. 123—133.

Heaney P. J. Post J. E. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. *Science.* **1992**. Vol. 255. P. 441—443.

Kingma K. J.; Hemley R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 79. P. 269—273.

Lavrov O. B., Kulishevich L. V. Mineral associations of low-temperature veins and oxidation zones of the Kondoberezhskaya occurrence (Onega structure, Karelia). *Proc. Fersman Sci. Session GI KSC RAS.* **2020**. 17. P. 317—321 (*in Russian*).

Maliva R. G. Quartz geodes: Early diagenetic silicified anhydrite nodules related to dolomitization. *J. Sedim.Res.* **1987**. Vol. 57. P. 1054—1059.

Marcos C., de Uribe-Zorita M., Álvarez-Lloret P., Adawy A., Fernández P., Arias P. Quartz crystallite size and moganite content as indicators of the mineralogical maturity of the carboniferous chert: The Case of cherts from Eastern Asturias (Spain). *Minerals*. **2021**. Vol. 11(6). Paper 611.

Melezhik V. A., Medvedev P. V., Svetov S. A. The Onega basin. In: Melezhik, V.A., Prave, A.R., Fallick A. E., Kump L. R., Strauss H., Lepland A., Hanski E. J. (Eds.), Reading the Archive of Earth's Oxygenation. Springer, Berlin/Heidelberg, **2013**. P. 387—490.

Miehe G., Graetsch H., Flörke O. W. Crystal structure and growth fabric of length-fast chalcedony. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 10. P. 197—199.

Moxon T., Palyanova G. Agate Genesis: A Continuing Enigma. *Minerals.* **2020**. Vol. 10(11). Paper 953.

Moxon T., Carpenter M. A. Crystallite growth kinetics in nanocrystalline quartz (agate and chalcedony). *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 551—568.

Moxon T., Nelson D. R., Zhang M. Agate recrystallization: Evidence from samples found in Archaean and Proterozoic host rocks, Western Australia. *Aust. J. Earth Sci.* **2006**. Vol. 53. P. 235—248.

Moxon T., Reed S. J. B. Agate and chalcedony from igneous and sedimentary hosts aged from 13 to 3480 Ma: A cathodoluminescence study. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. P. 485—498.

Moxon T., Reed S. J. B., Zhang M. Metamorphic effects on agate found near the Shap granite, Cumbria: As demonstrated by petrography, X-ray diffraction spectroscopic methods. *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 461—476.

Moxon T., Rios S. Moganite and water content as a function of age in agate: An XRD and thermogravimetric study. *Eur. J. Mineral.* **2004**. Vol. 4. P. 693—706.

Murat J., Norman M. B. An index of crystallinity for quartz. *Amer. J. Sci.* **1976**. Vol. 276. P. 1120—1130.

Paleoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure and mineralogeny). *Ed. by* Glushanin L. V., Sharov V. N., Shchiptsov V. V. Petrozavodsk: KRC RAN, **2011**. 431 p. (*in Russian)*.

Pršek J., Duma´nska-Słowik M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Toboła T., Zych D., Skrepnicka D. Agates fromWestern Atlas (Morocco)—Constraints from mineralogical and microtextural characteristics. *Minerals*. **2020**. Vol.10(2). Paper 198.

Schmidt P., Bellot-Gurlet L., Slodczyk A. Fröhlich F. A hitherto unrecognised band in the Raman spectra of silica rocks: Influence of hydroxylated Si—O bonds (silanole) on the Raman moganite band in chalcedony and flint (SiO_2). *Phys. Chem. Miner.* **2012**. Vol. 39. P. 455—464.

Sletov V. A. Morphology of siliceous bodies in carbonate rocks of the Moscow region and their genesis. In: *New data on minerals of the USSR*. Moscow, **1978**. Vol. 26. P. 112—119 (*in Russian*).

Spiridonov E. M.; Putintzeva E. V.; Lavrov O. B.; Ladygin V. M. Kronstedtite, pumpelliite, prehnite and lennilenapeite in the metaagates and metabasalts of the early Proterozoic trap formation in the northern Onega region. In: *Proc. of the Conference Lomonosov Readings, Moscow, 17—27 April 2017*; Moscow State University: Moscow, Russia, **2017**. Available online: https://conf.msu.ru/file/event/4305/eid4305_attach_b0acc3e7de2cd859225469534617a6272d70ce50.pdf (accessed on 22 Dec. 2023). *(in Russian)*.

Svetova E. N., Chazhengina S. Y., Stepanova A. V., Svetov S. A. Black agates from paleoproterozoic pillow lavas (Onega Basin, Karelian Craton, NW Russia): Mineralogy and proposed origin. *Minerals.* **2021**. Vol. 11(9). Paper 918.

Svetova E. N., Palyanova G. A., Borovikov A. A., Posokhov V. F., Moroz T. N. Mineralogy of agates with amethyst from the Tevinskoye deposit (Northern Kamchatka, Russia). *Minerals*. **2023**. Vol. 13(8). Paper 1051.

Svetova E. N., Svetov S. A Agates of Onega structure paleoproterozoic volcanic rocks (Central Karelia). *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **2019**. N 3. P. 59—75 (*in Russian,* English translation: Geol. Ore Deposits. 2020. Vol. 7. P. 669—681).

Svetova E. N., Svetov S. A. Agates from Mesoproterozoic volcanics (Pasha–Ladoga Basin, NW Russia): Characteristics and proposed origin. *Minerals.* **2023**. Vol. 13(1). Paper 62.

Svetova E. N., Svetov S. A. Mineralogy and geochemistry of agates from paleoproterozoic volcanic rocks of the Karelian Craton, Southeast Fennoscandia (Russia). *Minerals.* **2020**. Vol. 10(12). Paper 1106.

Timofeev V. M. Chalcedony of Sujsar Island. *Proc*. *Soc*. *St*. *Petersburg Natural*. **1912**. Vol. 35. N 5. P. 157—174 (*in Russian*).

Tripp R. B. The mineralogy of Warsaw Formation geodes. *Iowa Acad*. *Sci*. *Proc*. **1959**. Vol. 66. P. 350—356.

Tucker M. E. Quartz replaced anhydrite nodules ("Bristol diamonds") from the Triassic of the Bristol District. *Geol. Mag.* **1976**. Vol. 113. P. 569—574.

Van Tuyl F. M. The stratigraphy of the Mississippian formations of Iowa: *Iowa Geol. Survey*. *Ann*. *Rep*. **1922**. Vol. 30. P. 33—349.

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, № 3, с. 76–96

ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТИТАНИТА ИЗ РУДНЫХ СКАРНОВ ПРИЛАДОЖЬЯ (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ, РОССИЯ)

© 2024 г. Д. чл. В. И. Иващенко*

Институт геологии Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910, Россия

**e-mail: ivashche@krc.karelia.ru*

Поступила в редакцию: 14.12.2023 г.
После доработки: 19.03.2024 г.
Принята к публикации: 10.04.2024 г.

Приведены результаты исследований титанита, обогащенного алюминием и фтором титанита, оловосодержащего титанита и малаяита из рудных скарнов Приладожья. С использованием микрозондового анализа определен состав этих минералов из скарнов с W-Zn-Pb-Bi (Латвасюрья, Иокиранта) и Sn-Zn-Cu-Fe-In (Питкярантский рудный район) оруденением, генетически связанных с гранитами S- и A-типов. Впервые для рудных объектов Карелии установлен обогащенный алюминием (Al_2O_3 5—7 мас.%) и фтором (~3 мас.%) титанит. Получены оригинальные данные по особенностям изоморфных замещений в титаните для скарнов разной металлогенической специализации. В изученных разновидностях титанита реализуется ограниченный изоморфизм по схемам: $(Al, Fe)^{3+} + F^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, $(Al, Fe)^{3+} + (OH)^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, где $Al \geqslant Fe$ (скарны с W-Zn-Pb-Bi оруденением) и $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ (скарны с Sn-Cu-Fe-Zn-In оруденением). В составе оловосодержащего титанита практически всегда присутствует Fe, что, вероятно, является следствием повышенной железистости гранитов рапакиви (содержащих биотит и другие темноцветные минералы с Fe# > 0.9), которая сохраняется и на постмагматическом этапе (выражена в образовании колумбита-(Fe), синхизита-(Fe), марматита). Образование обогащенного Al и F титанита определялось не столько температурой и давлением ($\leqslant$500 °C, $\leqslant$5 кбар), но в большей мере составом протолита и флюида. Его кристаллизация на Иокирантских рудопроявлениях связана с пострудным процессом, потенциально способным к ремобилизации полиметаллических руд.

Ключевые слова: титанит, оловосодержащий титанит, малаяит, обогащенный алюминием и фтором титанит, изоморфизм, скарны, граниты рапакиви, Питкярантский рудный район

DOI: 10.31857/S0869605524030053, **EDN:** PLMDTG

ВВЕДЕНИЕ

Титанит — распространенный акцессорный минерал. Вариации его состава связаны с существованием двух изоморфных серий: (1) титанит–малаяит ($CaTiSiO_4O$ — $CaSnSiO_4O$), полная смесимость при температуре выше 615 °C (Takenouchi, Shoji, 1969; Takenouchi, 1971); титанит–вюаньятит ($CaTiSiO_4O$ — $CaAlSiO_4(OH)$, ограниченная смесимость в связи со структурными различиями (Oberti et al., 1991; Enami et al., 1993; Harlov et al., 2006). Также титанит может обогащаться Al и F по схеме $(Al, Fe)^{3+} + F^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, с ограниченной смесимостью в ряду природных составов $CaTiSiO_4O$ — $CaAlSiO_4F$

(Markl, Piazolo, 1999), хотя возможность полной смесимости доказана экспериментально (Troitzsch, Ellis, 2002; Tropper et al., 2002). Кроме этого, в титаните могут быть проявлены и другие изоморфные замещения: в кристаллохимическую позицию кальция могут входить Na^{+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, REE^{3+}; в позицию титана — Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, V^{5+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}; в позицию кремния — P^{5+}, $4H^{+}$; в позицию кислорода — OH, F, Cl (Sahama, 1946; Oberti et al., 1991). Столь разнообразные изоморфные замещения в титаните сделали возможным использование вариаций его состава как геотермобарометра (Hayden et al., 2008), фториметра (Авченко и др., 2012; Шарова и др., 2012) и петрогенетического индикатора (Piccoli et al., 2000; Piuzana et al., 2008; McLeod et al., 2011; Gogoi et al., 2017; Scibiorski, Cawood, 2022). Титанит широко применяется в геохронологических и прогнозно-металлогенических исследованиях; в последнем случае как минерал-индикатор потенциальной рудоносности гранитоидов (Spencer et al., 2013; Xu et al., 2015; Pan et al., 2018; Kowallis et al., 2022).

Титанит, обогащенный Al и F, был впервые обнаружен в высокобарных (до 30 кбар) метаморфических породах (Franz, Spear, 1985; Sobolev, Shatsky, 1990) и некоторое время считался минералом-индикатором высоких давлений. Однако впоследствии титанит сходного состава был установлен в разнообразных по составу и условиям формирования породах, в том числе низкобарных — гранитах, скарнах, апоскарновых грейзенах и метасоматитах золоторудных месторождений (Oberti et al., 1991; Enami et al., 1993; Markl, Piazolo, 1999; Вах и др., 2009; Перевозникова, Мирошниченко, 2009). Нижний температурный предел образования такого титанита составляет около 400 °C (Enami et al., 1993). Основным фактором обогащения титанита Al и F является состав минералообразующего флюида ($f_{H_2O}, f_{HF}, f_{O_2}$), состав вмещающих пород и P–T параметры (Giere, 1992; Markl, Piazolo, 1999, Rene, 2008; Тарарин и др., 2011, Шарова и др., 2012; Авченко и др., 2012).

Оловосодержащий титанит и малаяит являются наиболее распространенными силикатами Ti и Sn в известковых скарнах и скарноидах (Александров, Тронева, 2007). В оловосодержащем титаните наряду с изоморфным замещением Ti^{4+} на Sn^{4+} проявлены также изоморфные схемы $(Al, Fe)^{3+} + F^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$ и $(Al, Fe)^{3+} + (OH)^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, практически полностью отсутствующие в составах, приближающихся к стехиометрическому малаяиту (Александров, Тронева, 2007; Scribner, Groat, 2017). Однако «окно» в составе оловосодержащего титанита, в пределах которого могут быть проявлены приведенные схемы, к настоящему времени точно не определено, как не изучены и особенности совместного вхождения в структуру титанита Sn^{4+} и Fe^{2+}. Некоторые исследователи (Mulholland, 1984; Scribner, Groat, 2017) считают, что в большинстве случаев образование малаяита происходит с участием волластонита или граната. Оловосодержащий титанит, малаяит и оловосодержащий гранат являются самыми ранними минеральными фазами олова, кристаллизующимися в скарнах (Mulholland, 1984; Александров, Тронева, 2007). На поздних стадиях они могут быть источником для образования касситерита. Известны скарновые оловорудные объекты, в которых присутствует только малаяит (Scribner, Groat, 2017) или касситерит (Schwartz et al., 1995).

В настоящей статье рассматривается титанит из рудных скарнов Приладожья, где он достаточно широко распространен. Наиболее характерен титанит для скарнов с вольфрамовым (шеелитовым) и полиметаллическим (сфалерит-галенитовым) оруденением, которые генетически связаны с поздне- и посторогенными свекофеннскими гранитоидами S-типа (Латвасюрья, Иокиранта и др.). Менее характерен — для скарнов, обогащенных Cu, Sn, Fe, Zn, In, Be, сформированных в экзоконтакте Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита (Питкярантский рудный район), поздние фазы которого представлены Li-F гранитами (рис. 1). Впервые для рудных объектов Карелии установлен обогащенный Al и F титанит. Охарактеризованы оловосодержащий титанит и малаяит из рудных скарнов месторождений Кителя, Валкеалампи и Кулисмайокского проявления. Хотя о присутствии малаяита в рудах месторождения

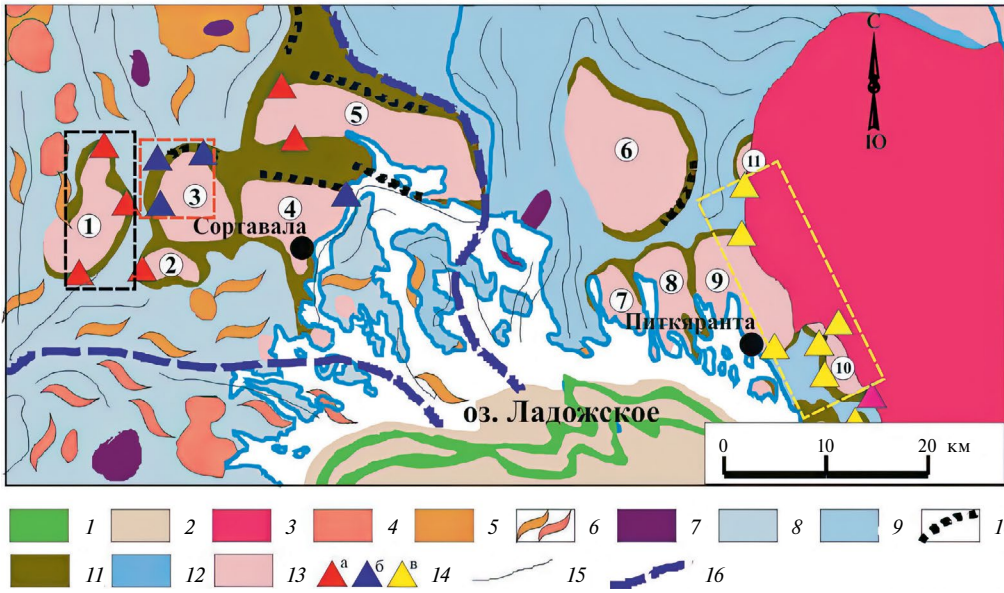

Рис. 1. Схема геологического строения Северного Приладожья по (Koistinen, 1994; Ivashchenko, Lavrov, 2006). *1* — постйотнийские монцодолериты, ферродолериты (Валаамский силл); *2* — туфы, песчаники, лавы базальтов (салминская свита); *3* — Салминский анортозит-рапакивигранитный батолит; *4* — поздне- и посторогенные свекофеннские гранитоиды; *5* — ранне- и синорогенные габбродиориты, диориты; *6* — синорогенные гранитоиды и мигматиты; *7* — ранне- и синорогенные габбро, габбронориты, горнблендиты, шрисгеймиты, пироксениты (Кааламский и Вялимякский интрузивы); *8, 9* — ладожская серия: *8* — слюдистые сланцы, гнейсы, *9* — филлиты, метатурбидиты; *10* — графитистые сланцы; *11* — основные метавулканиты (амфиболиты), доломиты, мраморы, скарны (сортавальская серия); *12* — красноцветные доломиты, кварциты (туломозерская свита); *13* — гранитогнейсы, мигматиты; *14* — скарноворудные проявления и месторождения (а – вольфрамовые, б — полиметаллические, в — Fe-Cu-Zn-Sn-In комплексные); *15* — структурные линии залегания пород; *16* — сдвиговые и надвиговые зоны. Цифры в кружках обозначают гнейсогранитные купола: 1 — Латвасюрский, 2 — Савайнйокский, 3 — Иокирантский, 4 — Сортавальский, 5 — Кирьяволахтинский, 6 — Коккоселькский, 7 — Импилахтинский, 8 — Мурсульский, 9 — Питкярантский, 10 — Люппиковский, 11 — Кулисмайокский. Районы работ оконтурены пунктирными линиями: черной — Латвасюрский, красной — Иокирантский, желтой — Питкярантский.

Fig. 1. Geological scheme of the northern Ladoga Lake region (after (Koistinen, 1994; Ivashchenko, Lavrov, 2006). *1* — post-Jotnian monzodolerites, ferrodolerites (Valaam sill); *2* — tuffs, sandstones, basaltic lava (Salmi suite); *3* — Salmi anorthosite-rapakivi granite batholite; *4* — late- and post-orogenic Svecofennian granitoids; *5* — early- and synorogenic gabbro-diorites, diorites; *6* — synorogenic granitoids and mignatites; *7* — early- and synorogenic gabbro, gabbro-norites, hornblendites, schriesheimites, pyroxenites (Kaalamo and Välimäki intrusives); *8, 9* — Ladoga series: *8* — mica schists, gneisses, *9* — phyllites, metaturbidites; *10* — graphitic schists; *11* — mafic metavolcanics (amphibolites), dolomites, marbles, skarns (Sortavala series); *12* — red-coloured dolomites, quartzites (Tulomozero suite); *13* — granite-gneiss, migmatites; *14* — skarn ore occurrences and deposits (a – tungsten, б — base-metal, в — Fe-Cu-Zn-Sn-In complex); *15* — structural lines of rock occurrence; 16 — shear zones and thrust zones. Numbers in circles indicate gneissose-granite domes: 1 — Latvasyrja, 2 — Savainijoki, 3 — Jokiranta, 4 — Sortavala, 5 — Kirjavolahti, 6 — Kokkoselkä, 7 — Impilahti, 8 — Mursula, 9 — Pitkäranta, 10 — Lyppiko, 11 — Kulismajoki. The study areas are shown in dotted lines: black line — Latvasyrja, red line — Jokiranta, yellow line — Pitkäranta.

Кителя сообщалось и ранее (Александров, Тронева, 2007), химические анализы и другие характеристики этого минерала не приводились.

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералы изоморфных серий титанит–малаяит и титанит — обогащенный Al и F титанит изучались в образцах, отобранных из обнажений рудоносных скарнов,

разведочных горных выработок и рудных отвалов старых шахт. Всего было изучено около 300 образцов, две трети из которых были отобраны из скарнов Питкярантского рудного района, остальные — из скарнов Латвасюрья и Иокиранты. Было изготовлено около 200 шлифов и аншлифов.

Химический анализ титанита выполнялся с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan, Брно, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионной спектрометрии (EDS) Energy 350 и детектором SDD X-Act3 (Oxford INCA Energy) в Аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) по методике (Светов и др., 2015). Анализы проводились на полированных шлифах при следующих условиях: катод W, ускоряющее напряжение 20 kV, ток пучка 20 nA, диаметр пучка 2 μm, время процесса EDS 1 μs, 105 cnts/s, 30 s. Спектральные линии для каждого элемента: FeK, FK, SnL, AlK, SiK, TiK, CaK. Использовались следующие стандарты: волластонит, кварц, Al_2O_3, CaF_2, Fe, Ti, Sn. SEM-EDS количественные данные и определение точности анализа были получены и обработаны с использованием пакета Microanalysis Suite Issue 12, INCA версия пакета 4.01; стандартное отклонение (S) для Ca, Ti — 0.3—0.9 %, Fe — 0.2—0.5 %, Al — 0.1—0.6 %, Si — 0.2—0.8 %, Sn — 0.4—0.9 %, F — 0.6—0.9 %.

Расчет коэффициентов в формулах минералов группы титанита производился на сумму катионов $\sum(Ti+Al+Fe^{3+})+Si = 2$ (Oberti et al., 1991). В случае оловосодержащего титанита в эту сумму включался катион Sn^{4+}.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Титанит из рудных скарнов Приладожья, как и сами скарны, четко разделяется на две группы: титанит и его обогащенные Al и F разновидности Латвасюрских и Иокирантских скарноворудных проявлений (граниты S-типа, ~1.8 млрд лет) и оловосодержащий титанит и малаяит Питкярантского рудного района (граниты A-типа, ~1.54 млрд лет).

Титанит из Латвасюрских и Иокирантских скарноворудных проявлений. Латвасюрские и Иокирантские скарноворудные проявления известны в Приладожье с конца прошлого века (Макарова, 1971). Впоследствии они детально изучались сотрудниками ИГ КарНЦ РАН (Лимонова Л. П., Иващенко В. И.) и ЛГУ (Гавриленко В.В, Калиничева Г. И., Волков В. С.). Сводная систематизированная характеристика этих проявлений приведена в монографических работах (Иващенко, 1987; Гавриленко, Калиничева, 1991; Ладожская..., 2020). Рудоносные скарны образованы в результате воздействия позднe- и посторогенных свекофеннских гранитоидов на карбонатные породы сортавальской серии в обрамлении гнейсогранитных куполов (рис. 2).

Латвасюрские скарново-шеелитовые проявления локализованы в измененных (амфиболизированных, окварцованных) скарнах, слагающих пластообразные тела невыдержанной мощности, часто с прослоями сланцев, скарноидов, дайками гранитоидов, по которым происходили смещения. Кроме шеелита в скарнах присутствуют молибденит, вольфрамит, сфалерит, касситерит, висмутин, самородный висмут, висмутотеллуриды, электрум, самородное золото и другие рудные минералы.

Содержание титанита в скаполитизированных скарнах рудопроявлениях Латвасюрья достигает 10—15 %. Он представлен двумя генерациями. Титанит-I в виде идиоморфных четковидных зерен размером до 1—2 мм с ясным плеохроизмом (нередко с плеохроичными двориками) в коричневато-желтых тонах отмечается в околоскарновых породах и скарнах. Его образование происходило одновременно с главными скарновыми минералами (рис. 3*а*) или немного раньше их. Титанит-II встречается в виде желтоватых неплеохроирующих ксеноморфных выделений и ангедральных кристаллов с включениями сульфидов. Обычно он замещает скарновые минералы, рутил, корродируется кварцем (рис. 3*б*) и хлоритом, температура образования которого

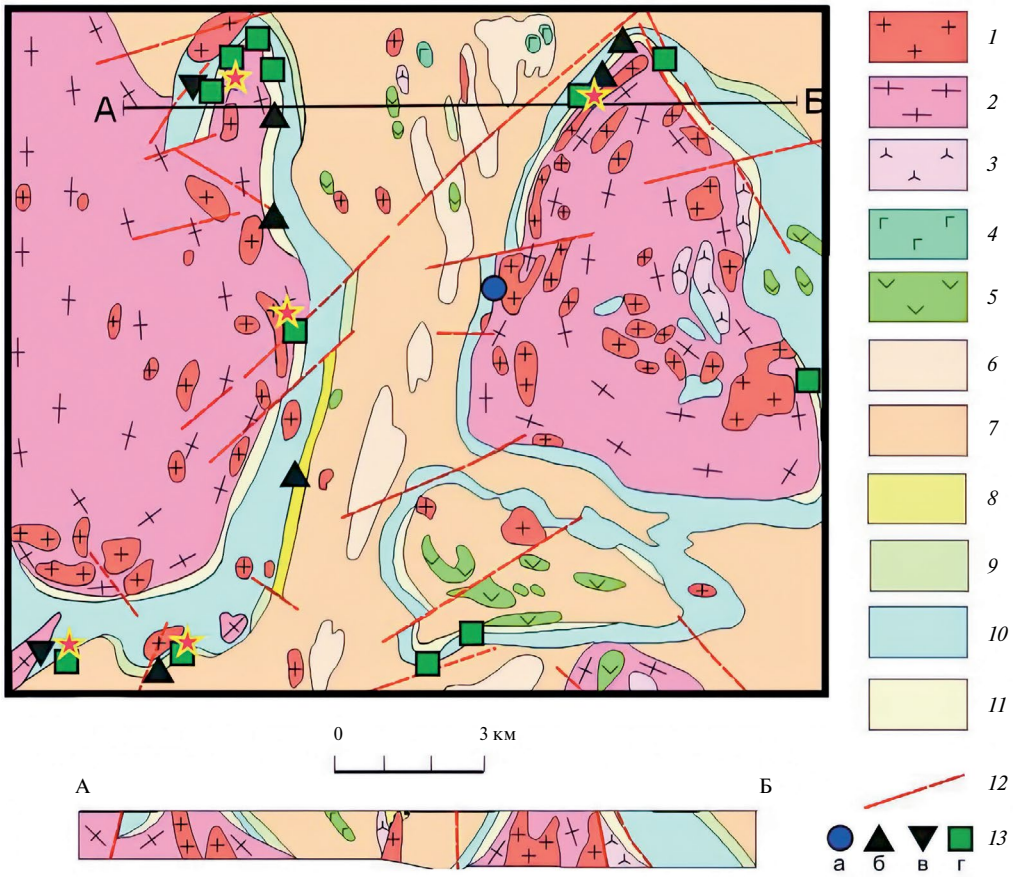

Рис. 2. Схема геологического строения Иокирантско-Латвасюрского района скарноворудных проявлений Приладожья, по (Макарова, 1971; Иващенко, 1987).
1 — посторогенные лейкограниты и пегматоидные граниты; *2* — гнейсограниты, мигматиты, гнейсы (реоморфизованный архейский фундамент); *3, 4* — раннеорогенные интрузии: 3 — плагиограниты, тоналиты, *4* — габброиды, кварцевые диориты; *5* — диабазы, габбродиабазы, габброамфиболиты; *6, 7* — ладожская серия: *6* — кварциты, кварцитопесчаники, *7* — кварц-биотитовые сланцы, гнейсосланцы и мигматиты по ним; *8—11* — сортавальская серия: 8 — апоскарновые кварцевые метасоматиты верхнего карбонатного горизонта, *9* — преобразованные магнезиальные, местами апомагнезиальные известковые скарны (верхний карбонатный горизонт), *10* — амфиболиты, амфиболовые, биотитовые и графитистые сланцы с прослоями скарнированных карбонатных пород, апоалюмосиликатных скарнов и скарноидов, *11* — апомагнезиальные известковые и измененные магнезиальные скарны (нижний карбонатный горизонт); *12* — тектонические нарушения; *13* — рудопроявления вольфрама и полиметаллов: а — в кварц-барит-флюоритовых жилах; б — в апомагнезиальных известковых скарнах; в — в известковых инфильтрационных скарнах и скарноидах; г — в измененных магнезиальных скарнах. Звездочками помечены места отбора проб для изучения титанита.

Fig. 2. Scheme showing the geological structure of the Jokiranta-Latvasyrja skarn ore occurrences in the Ladoga Lake region, after (Makarova, 1971; Ivashchenko, 1987).
1 — post-orogenic leucogranites and pegmatoid granites; *2* — gneissose granites, migmatites, gneisses (rheomorphosed Archean basement); *3, 4* — early orogenic intrusions: *3* — plagiogranites, tonalites, *4* — gabbroic rocks, quartz diorites; 5 — diabases, gabbro-diabases, gabbro-amphibolites; *6, 7* — Ladoga series: 6 — quartzites, quartzitic sandstones, *7* — quartz-biotite schists, gneissose schists and migmatites derived from them; *8—11* — Sortavala series: *8* —- aposkarn quartz metasomatic rocks of the upper carbonate horizon, *9* — altered high-Mg, locally apomagnesian calcareous skarns (upper carbonate horizon), *10* — amphibolites, amphibole, biotite and graphite schists with skarned carbonate rock and apoalumosilicate skarn and skarnoid streaks, *11* — apomagnesian calcareous and altered high-Mg skarns (lower carbonate horizon); *12* — tectonic dislocations; *13* — tungsten and base-metal ore occurrences: a — in quartz-barite-fluorite veins; б — in apomagnesian calcareous skarns; в — in calcareous infiltration skarns and skarnoids; г — in altered high-Mg skarns. Arrows indicate titanite sampling sites.

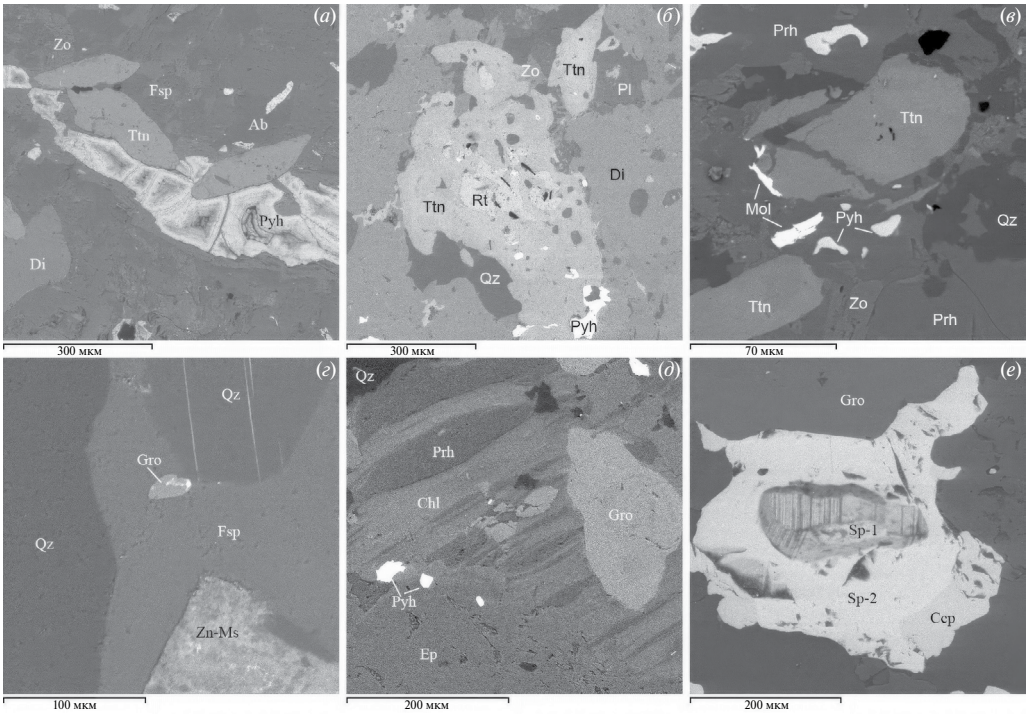

Рис. 3. Характерные формы выделения титанита (*а–в*) и обогащенного Al и F титанита (*г–е*) в измененных скарнах Латвасюрья (*а–в*) и Иокиранта (*г–е*). Изображения в обратно отраженных электронах. Ab — альбит, Ccp — халькопирит, Chl — хлорит, Di — диопсид, Ep — эпидот, Fsp — калиевый полевой шпат, Gro — обогащенный Al и F титанит, Mol — молибденит, Pl — плагиоклаз, Prh — пренит, Pyh — пирротин, Qz — кварц, Rt — рутил, Sp — сфалерит, Ttn — титанит, Zn-Ms — цинксодержащий мусковит, Zo — цоизит.
Fig. 3. Typical modes of separation of titanite (*а–в*) and grothite (*г–е*) in altered skarns from Latvasyrja (*а–в*) and Jokiranta (*г–е*). BSE mages. Ab — albite, Ccp — chalcopyrite, Chl — chlorite, Di — diopside, Ep — epidote, Fsp –K-feldspar, Gro — Al- and F- enriched titanite, Mol — molybdenite, Pl — plagioclase, Prh — prehnite, Pyh — pyrrhotite, Qz — quartz, Rt — rutile, Sp –sphalerite, Ttn — titanite, Zn-Ms — zinc-bearing muscovite, Zo — zoisite.

по хлоритовому геотермометру (Bourdelle et al., 2013) составляет 250—330 °C. Часто находится в ассоциации с пренитом и минералами группы эпидота (рис. 3*в*), тяготея к зонам скаполитизированных скарнов. По составу титанит-I и титанит-II отличаются содержаниями Al, F, Ti (табл. 1).

Иокирантские полиметаллические проявления приурочены к северо-западному обрамлению одноименного гнейсогранитного купола (рис. 2). Полиметаллическое (Pb, Zn) оруденение, сопровождающееся флюоритовой, баритовой и шеелитовой минерализацией, сосредоточено в окварцованных эпидотизированных и амфиболизированных пироксеновых скарнах и серпентинизированных кальцифирах, образованных по карбонатным породам сортавальской серии, а также в более низкотемпературных метасоматитах (содержащих актинолит, хлорит, пренит, серицит, кварц) и в кварцевых жилах. Согласно хлоритовому геотермометру (Bourdelle, 2021) и Ga/Ge сфалеритовому геотермометру (Moller, 1985) завершающая стадия формирования полиметаллического оруденения на Иокирантских проявлениях происходила при температуре 135—190 °C.

Рудоносный скарновый горизонт мощностью 20—70 м прослежен работами Карельской геологической экспедиции по простиранию на 7 км до глубины 150—200 м. В его пределах встречаются гнезда (размером до 1.5×2.0 м) богатых руд с содержанием свинца

и цинка >10 мас.%, вольфрама — до 0.6 мас.%, золота — до 0.25 г/т, а также линзовидно-жильные обособления кварц-флюоритового или баритового состава мощностью до 1 м, в которых сульфиды сосредоточены только в зальбандах. Минеральный состав Иокирантских скарноворудных проявлений менее разнообразен, чем Латвасюрских. Главные рудные минералы– сфалерит, галенит, халькопирит, пирит — представлены здесь несколькими генерациями; при этом поздние генерации обогащены рядом рудных элементов, среди которых наиболее важными в металлогеническом аспекте являются Au, Ag, In. Среди второстепенных рудных минералов наиболее важное генетическое значение имеют самородное серебро, самородный висмут и наложенный титанит, обогащенный Al и F (первая находка в рудных объектах Карелии).

Титанит, обогащенный Al и F, представлен в рудах Иокирантских проявлений отдельными линзовидными зернами размером от 20—30 мкм до 1—2 мм. Данный титанит не является продуктом замещения титансодержащих минералов, а особенности его выделений носят отчетливо наложенный характер. Он образовался после хлорита (рис. 3*д*), халькопирита и сфалерита первой и второй генераций (рис. 3*е*). Местами этот титанит ассоциирует с калиевым полевым шпатом и цинксодержащим мусковитом (рис. 3*г*). Содержания Al_2O_3 в нем варьируют в пределах 5—9 мас.%, F — 0.5—3.5 мас.% (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав (мас.%) титанита из рудных скарнов Латвасюрья и Иокиранты
Table 1. Chemical composition (wt %) of titanite from Latvasyrja and Jokiranta ore skarns

Составляющая	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	29.40	30.99	30.04	29.51	36.51	31.83	32.16	32.40	32.41	32.74
TiO_2	39.65	34.95	35.42	31.47	22.00	31.91	27.97	26.57	28.73	27.68
Al_2O_3	1.22	3.69	4.02	6.52	13.92	5.06	8.08	8.12	8.90	8.99
Fe_2O_3	–	–	0.66	1.92	–	–	–	1.52	–	–
CaO	28.71	28.87	27.99	28.12	28.27	30.12	29.18	29.46	27.56	28.19
F	–	1.50	1.88	1.43	–	0.58	3.14	2.67	3.16	3.26
$-O = F_2$	–	0.63	0.79	0.60	–	0.24	1.32	1.12	1.33	1.37
Сумма	98.98	99.37	99.22	99.37	100.70	99.76	99.21	99.62	99.43	99.49
Коэффициенты в формуле										
Ca	1.00	1.00	0.97	0.97	0.91	1.00	0.97	0.98	0.91	0.92
Ti	0.98	0.85	0.86	0.76	0.50	0.74	0.65	0.62	0.67	0.64
Al	0.05	0.14	0.15	0.25	0.49	0.19	0.30	0.30	0.34	0.32
Fe^{3+}	–	–	0.02	0.05	–	–	–	0.04	–	–
Si	0.97	1.00	0.97	0.95	1.10	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
F		0.15	0.19	0.15		0.06	0.31	0.26	0.31	0.32
OH	0.08	0.04	0.04	0.21	0.32	0.46	0.24	0.33	0.23	0.52
O	4.92	4.81	4.77	4.64	4.68	4.48	4.45	4.41	4.46	4.16
X_{Al}	0.05	0.14	0.15	0.25	0.50	0.20	0.31	0.32	0.33	0.34
$Al+Fe^{3+}$	0.05	0.14	0.17	0.30	0.49	0.19	0.30	0.33	0.32	0.32
$CaTi(SiO_4)$ O	95.42	85.83	85.15	76.51	50.20	80.09	67.84	68.85	66.59	66.25
$CaAl(SiO_4)(OH)$	4.58	–	14.85	13.80	49.80	6.24	32.16	27.56	31.08	32.81
$CaAl(SiO_4)$ F	–	14.17	–	9.69	–	13.67	–	3.59	1.61	0.94

Примечание. 1—5 — титанит Латвасюрья: 1—3 первая генерация, 4, 5 — вторая генерация; 6—10 — титанит Иокиранты. $X_{Al} = Al/(Al+Fe^{3+}+Ti)$. Содержания миналов ($CaTi(SiO_4)$ O, $CaAl(SiO_4)(OH)$, $CaAl(SiO_4)(F)$ выражены в процентах.

Титанит, оловосодержащий титанит и малаяит скарнов Питкярантского рудного района. Питкярантский рудный район расположен на северо-восточном берегу Ладожского озера. Он протягивается примерно на 40 км вдоль северо-западного экзоконтакта Салминского батолита (рис. 4). Залежи медных руд в окрестностях Питкяранты известны с конца XVIII века, а их разработка велась с 1810 г. (Фурман, 1828). В период с 1832 г. по 1904 г. здесь действовало более 50 рудников, добывавших Fe, Cu, Sn, Ag (Trustedt, 1907). За это время было добыто ~500 т олова, ~7000 т меди, ~60 000 т железа, ~11 т серебра, 16 кг золота) (Грендаль, 1896; Trustedt, 1907; Palmunen, 1939).

Скарновые месторождения и проявления Питкярантского рудного района приурочены к юго-западному, полого погружающемуся экзоконтакту Салминского батолита, расположенному в области развития наиболее дифференцированных гранитов рапакиви (рис. 4). Скарны образованы по карбонатным породам питкярантской свиты, обрамляющим ремобилизованные архейские гнейсогранитные купола (рис. 4). Наиболее продуктивными являются известковые апомагнезиальные скарны, вмещающие Fe-Zn и Sn-оруденение. Помимо касситерита, значительная часть олова в этих скарнах сконцентрирована в изоморфной форме в гранатах (Хазов, 1973; Иващенко, 1987, 2016; Ларин и др., 1991), в которых его содержание достигает 2.7 мас.% (Иващенко, 2016). Кроме этого, в рудах встречаются (в незначительном количестве) другие минералы олова — станнин, станноидит, викманит, шенфлисит, стокезит, икерит и малаяит.

Минералы группы титанита в скарнах Питкярантского рудного района распространены гораздо менее, чем в скарнах Латвасюрья и Иокиранты. Они отличаются высокими содержаниями Zn, Cu и, в особенности, Sn.

Титанит рудных (Fe, Zn, Cu, Sn, In) скарнов месторождения Валкеалампи. Месторождение Валкеалампи расположено в юго-восточном обрамлении Питкярантского гнейсогранитного купола (рис. 4). Оно разрабатывалось в XIX в. К настоящему времени сохранился ствол шахты и скарноворудные отвалы с магнетитом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, касситеритом и очень редкими микровыделениями рокезита. Второстепенные рудные минералы представлены борнитом, виттихенитом, висмутом, цинкитом, акантитом, самородным золотом. Среднее содержание Sn в рудах — 0.4 мас.%, Zn и Pb — около 3 мас.%, In в богатых сфалеритовых рудах — 478 г/т. Первичные минералы скарнов — диопсид, флогопит, паргасит, гранат (гроссуляр-андрадит), шпинель (шпинель—ганит) — в различной степени замещены гастингситом, актинолитом, эпидотом, флюоритом, хлоритом и серицитом. Титанит представлен в основном субидиоморфными зернами в слабо измененных паргасит-диопсидовых скарнах (рис. 5*а, б*) и разветвленными ксеноморфными выделениями в существенно амфиболизированных скарнах (рис. 5*в*). По составу титанит преимущественно оловосодержащий (табл. 2). Олово в нем распределено крайне неравномерно. Характерно полосчатое (рис. 5*б*) и пятнистое (рис. 5*в*) распределение обогащенных Sn участков в отдельных зернах титанита. Наиболее высокие концентрации олова (SnO_2 до 10 мас.%) (в пределах четко ограниченных пятен размером до 100 мкм) отмечаются в титаните, который замещает амфибол (рис. 5*в*). Наряду с высокими содержаниями Sn, в составе титанита Валкеалампи установлены повышенные количества Al, Fe и F (табл. 3), что является нетипичным для минералов изоморфной серии титанит–малаяит (Dick, 1980; Александров, Тронева, 2007). Титанит с повышенными содержаниями Al и F образует крупные (размером до >1 мм) однородные выделения, ассоциирующие с Zn-Mg-Fe-шпинелью.

Титанит рудных (Fe, Zn, Cu, Sn, I) скарнов проявления Кулисмайоки. Рудопроявление Кулисмайоки расположено в южной части одноименного гнейсогранитного купола (рис. 4). Оруденение локализовано в магнезиальных и известковых апомагнезиальных скарнах нижнего и верхнего карбонатных горизонтов питкярантской свиты. В результате разведочных работ (канавы, буровые скважины), выполненных Карельской

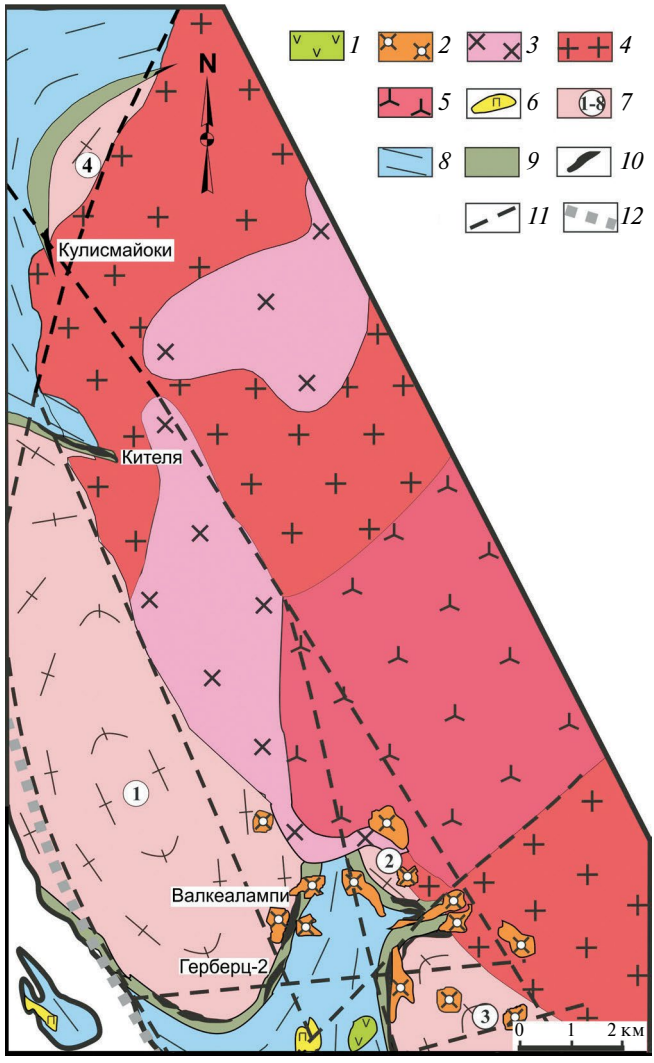

Рис. 4. Схема геологического строения северной и центральной частей Питкярантского рудного района по (Trustedt, 1907; Ларин и др., 1991, с изменениями).
1 — базальты, долериты (салминская свита); *2—5* — граниты Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита: *2* — лейкограниты и литий-фтористые граниты; *3* — мелкозернистые граниты; *4* — среднезернистые, порфировидные биотитовые граниты; *5* — порфировидные амфибол-биотитовые граниты; *6* — керамические пегматиты; *7* — ремобилизованные архейские гнейсогранитные купола (1 — Питкярантский, 2 — Винбергский, 3 — Люпикковский, 4 — Кулисмайокский); *8* — ладожская серия: биотит-кварцевые, кварц-полевошпато-биотитовые и графитсодержащие сланцы; *9* — питкярантская свита: амфиболиты, амфиболовые, графитистые и графитсодержащие сланцы, доломитовые и кальцитовые мраморы и скарны по ним; *10* — скарны, грейзенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты по ним с Fe-Cu-Zn-Sn оруденением; *11* — тектонические нарушения; *12* — проекция на современную эрозионную поверхность границы резкого перегиба кровли Салминского батолита (она же оконтуривает зону распространения скарнов с Fe-Cu-Zn-Sn оруденением). Кителя, Валкеалампи, Герберц-2, Кулисмайоки — месторождения и проявления, в рудах которых обнаружен оловосодержащий титанит и малаяит.
Fig. 4. Scheme showing the geological structure of the northern and central Pitkäranta Mining District (after Trustedt, 1907; Larin et al., 1991, modified).
1 — basalts, dolerites (Salmi suite); *2—5* — granites in the Salmi anorthosite-rapakivi granite batholite: 2 — leucogranites and lithium-fluorine granites; *3* — fine-grained granites; *4* — medium-grained, porphyraceous biotite granites; *5* — porphyraceous amphibole-biotite granites; *6* — ceramic pegmatites; *7* — remobilized Archean

gneissose granite dome (1 — Pitkäranta, 2 — Vinberg, 3 — Lypikko, 4 — Kulismajoki); *8* — Ladoga series: biotite-quartz-feldspar-biotite and graphite-bearing schists; *9* — Pitkäranta suite: amphibolites, amphibole, graphite and graphite-bearing schists, dolomitic and calcitic marbles and skarns derived from them; *10* — skarns, greisenized skarns and low-temperature metasomatic rocks derived from them with Fe-Cu-Zn-Sn mineralization; *11* — tectonic dislocations; *12* — projection on the modern erosion surface of the sharp bend of top of the Salmi Batholith (it also delineates the skarn (with Fe-Cu-Zn-Sn mineralization) distribution area. Kitelä, Valkealampi, Gerbertz-2 and Kulismajoki are deposits and occurrences containing ore with tin-bearing titanite and malayaite.

Таблица 2. Химический состав (мас.%) оловосодержащего титанита и малаяита из рудных скарнов месторождений Кителя, Валкеалампи и проявления Кулисмайоки
Table 2. Chemical composition (wt %) of tin-bearing titanite and malayaite from Valkealampi, Kulismajoki and Kitelä ore skarns

Составляющая	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	32.21	29.80	29.30	31.22	28.64	25.89	29.00	26.23	21.73	21.84
TiO_2	30.87	29.19	26.92	28.72	28.82	19.38	30.30	20.49	1.43	–
SnO_2	1.28	5.78	9.18	5.29	10.93	27.65	5.42	23.43	53.22	54.53
Al_2O_3	6.22	4.30	3.32	4.65	1.88	0.80	3.75	1.72	–	–
Fe_2O_3	1.60	1.65	1.26	2.18	2.51	1.09	3.00	4.05	2.41	2.37
CaO	28.90	28.48	27.88	28.54	26.69	25.59	28.03	23.28	21.69	21.73
F	3.26	0.90	2.44	–	–	–	–	–	–	–
$-O = F_2$	1.37	0.38	1.03	–	–	–	–	–	–	–
Сумма	99.71	99.73	99.28	100.61	99.44	100.41	99.50	99.20	100.48	100.47
Коэффициенты в формуле										
Ca	0.96	1.00	1.00	0.98	0.97	1.00	0.99	0.89	1.00	1.00
Ti	0.72	0.72	0.68	0.70	0.74	0.53	0.75	0.55	0.07	–
Sn	0.02	0.08	0.12	0.07	0.15	0.40	0.07	0.30	0.91	0.93
Al	0.23	0.17	0.13	0.17	0.08	0.03	0.15	0.07	–	–
Fe^{3+}	0.04	0.04	0.03	0.05	0.06	0.03	0.08	0.11	0.08	0.08
Si	1.00	0.98	0.98	1.00	0.98	0.94	0.96	0.94	0.94	0.94
F	0.32	0.09	0.26	–	–	–	–	–	–	–
OH	0.02	0.19	0.13	0.32	0.20	0.32	0.24	0.38	0.16	0.28
O	4.67	4.72	4.61	4.68	4.80	4.68	4.76	4.62	4.84	4.72
X_{Al}	0.24	0.19	0.16	0.19	0.09	0.06	0.16	0.12	0	0
$Al+Fe^{3+}$	0.27	0.21	0.16	0.23	0.14	0.07	0.22	0.18	0.08	0.08
$Sn+Fe^{3+}$	0.06	0.12	0.15	0.12	0.21	0.43	0.15	0.41	0.99	1.01
$CaSn(SiO_4)$ O	1.60	7.58	12.76	6.88	14.45	40.02	6.80	29.21	84.73	92.38
$CaAl(SiO_4)$ F	22.75	9.27	16.91	–	–	–	–	–	–	–
$CaAl(SiO_4)(OH)$	–	7.28	–	24.29	13.58	6.55	21.17	17.50	7.87	7.62
$CaTi(SiO_4)$ O	75.65	75.87	70.33	68.83	71.97	53.43	72.03	53.29	7.40	–

Примечание. 1—3 — Валкеалампи, 4—6 — Кулисмайоки, 7—10 — Кителя. X_{Al} = Al / (Al + Fe^{3+} + Ti). Содержания миналов ($CaSn(SiO_4)$ O, $CaAl(SiO_4)$ F, $CaAl(SiO_4)(OH)$, $CaTi(SiO_4)$ O) выражены в процентах.

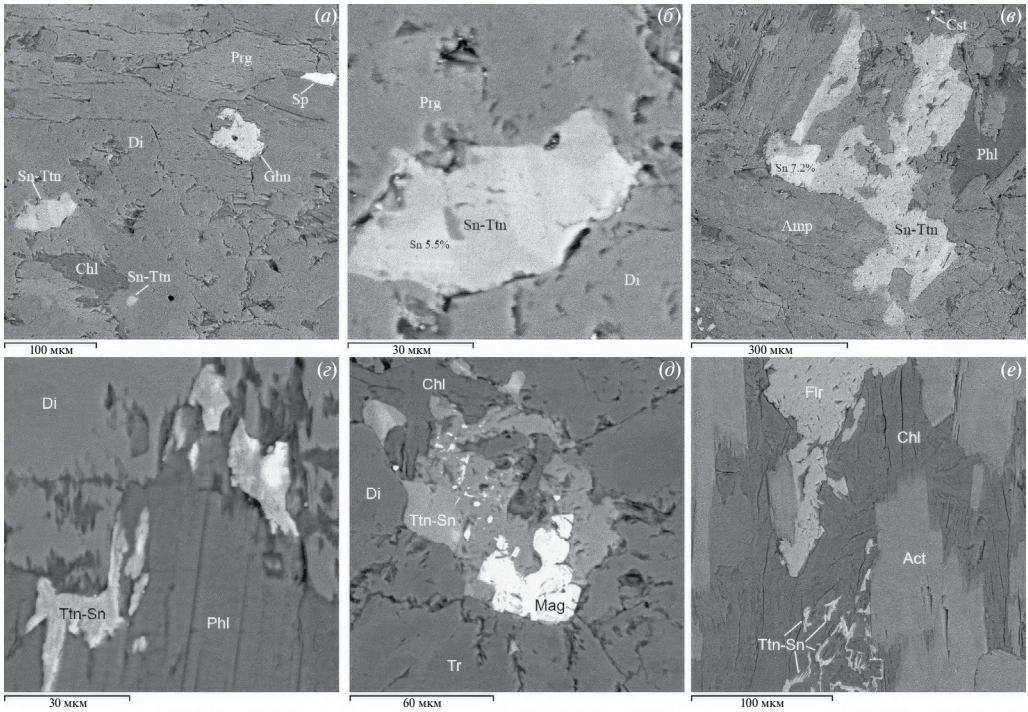

Рис. 5. Характерные формы выделения оловосодержащего титанита в скарновых рудах месторождения Валкеалампи (*а–в*) и проявления Кулисмайоки (*г–е*). Изображения в обратно отраженных электронах. Act — актинолит, Amp — амфибол, Cst — касситерит, Chl — хлорит, Di — диопсид, Flr — флюорит, Ghn — ганит, Mag — магнетит, Phl — флогопит, Prg — паргасит, Ttn-Sn — оловосодержащий титанит, Sp — сфалерит, Tr — тремолит.

Fig. 5. Typical forms of separation of tin-bearing titanite in skarn ores from the Valkealampi deposit (*а–в*) and the Kulismajoki occurrence (*г–е*). BSE images. Act — actinolite, Amp — amphibole, Cst — cassiterite, Chl — chlorite, Di — diopside, Flr — fluorite, Ghn — gahnite, Mag — magnetite, Phl — phlogopite, Prg — pargasite, Ttn-Sn — tin-bearing titanite, Sp — sphalerite, Tr — tremolite.

геологической экспедицией, вскрыты вкрапленные магнетитовые руды (с незначительной примесью сульфидов) в магнезиальных скарнах и цинковые (с Cu, Sn, In) в известковых скарнах. Главные рудные минералы — магнетит, сфалерит, халькопирит, касситерит, пирит, пирротин; второстепенные и редкие — оловосодержащий титанит, галенит, молибденит, шеелит, лёллингит, вестервелдит, никелин, висмут, серебросодержащий пентландит, самородное золото, ильменит, пикроильменит. Среднее содержание Sn в рудах ~0.7 мас.%, Zn — 3 мас.%. Среднее содержание In в сфалерите составляет 0.32 мас.%, максимальное — 1.5 мас.% (Ivashchenko, 2022).

Оловосодержащий титанит встречается преимущественно в измененных (содержащих актинолит, тремолит, хлорит) магнезиальных (образованных диопсидом, флогопитом) скарнах. Часто он образует скопления субидиоморфных и ксеноморфных зерен размером 20—50 мкм в кристаллах флогопита вдоль контактов с зернами диопсида (рис. 5*г*). Распределение Sn в титаните неравномерное. Наиболее обогащенные оловом (SnO_2 до 28 %) участки в имеют вид пятен неправильной формы и прерывистых кайм (рис. 5*г*). Оловосодержащий титанит замещает магнетит (рис. 5*д*) и в свою очередь замещается хлоритом (рис. 5*е*). При этом, как и в титаните месторождения Валкеалампи, в титаните Кулисмайоки отмечаются повышенные содержания глинозема и железа (табл. 2), но не зафиксировано присутствие фтора.

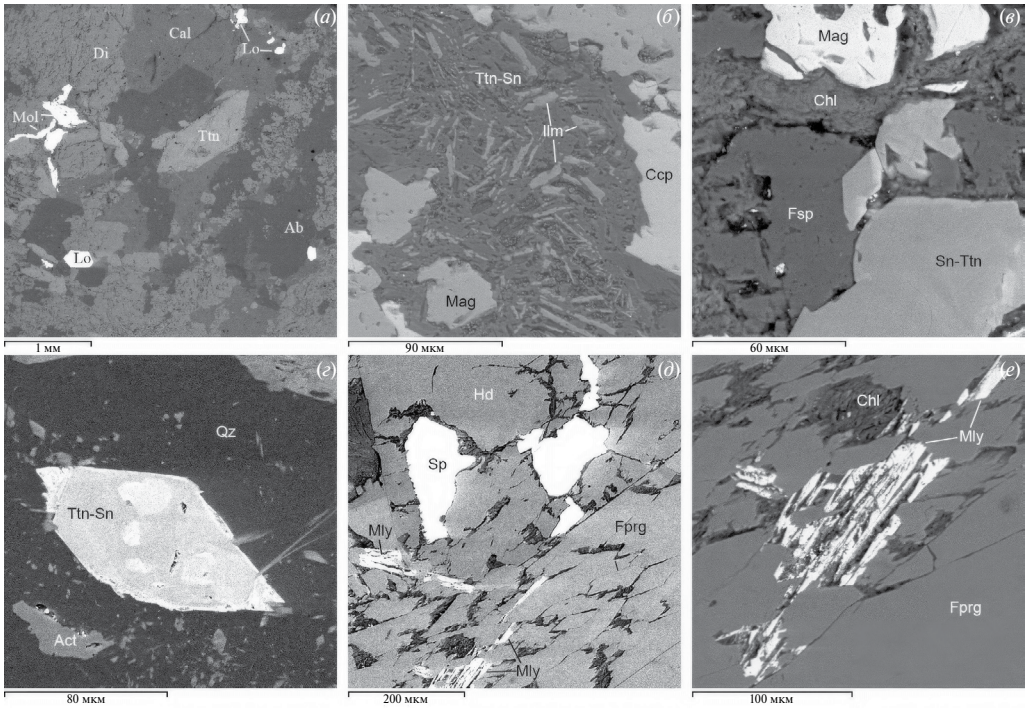

Рис. 6. Характерные формы выделения оловосодержащего титанита (*а–г*) и малаяита (*д*, *е*) в скарновых рудах месторождения Кителя. Изображения в обратно отраженных электронах. Ab — альбит, Act — актинолит, Cal — кальцит, Ccp — халькопирит, Chl — хлорит, Di — диопсид, Fprg — ферропаргасит, Fsp — калиевый полевой шпат, Hd — геденбергит, Ilm — ильменит, Lo — лёллингит, Mag — магнетит, Mly — малаяит, Mol — молибденит, Qz — кварц, Ttn-Sn — оловосодержащий титанит, Sp — сфалерит, Ttn — титанит.
Fig. 6. Typical forms of separation of tin-bearing titanite (*а–г*) and malayaite (*д*, *е*) in skarn ores from the Kitelä deposit. BSE images. Ab — albite, Act — actinolite, Cal — calcite, Ccp — chalcopyrite, Chl — chlorite, Di — diopside, Fprg — ferropargasite, Fsp — K-feldspar, Hd — hedenbergite, Ilm — ilmenite, Lo — löllingite, Mag — magnetite, Mly — malayaite, Mol — molybdenite, Qz — quartz, Ttn-Sn — tin-bearing titanite, Sp — sphalerite, Ttn — titanite.

Оловосодержащий титанит и малаяит рудных (Fe, Zn, Cu, Sn, In) скарнов месторождения Кителя. Месторождение Кителя расположено в северном обрамлении Питкярантского гнейсогранитного купола (рис. 4). В его строении участвуют метаморфические и метасоматически-измененные породы ладожской и сортавальской серий, гнейсограниты и граниты рапакиви. В пределах рудной зоны протяженностью около 2 км (Минерально-сырьевая.., 2005), сложенной известковыми апомагнезиальными скарнами по нижнему карбонатному горизонту питкярантской свиты, оловянное оруденение локализовано преимущественно в пироксен-гранатовых, гранатовых и магнетит-пироксеновых скарнах. Главные рудные минералы — магнетит, сфалерит, касситерит, халькопирит, пирит; второстепенные и редкие — стокезит, малаяит, галенит, пирротин, лёллингит, арсенопирит, борнит, халькозин, станнин, молибденит, шеелит, теллуриды и висмутотеллуриды, минералы серебра. Среднее содержание Sn в рудах ~0.48 мас.%, Zn — 3.77 мас.% (Минерально-.., 2005). Среднее содержание In в сфалерите составляет 0.14 мас.%, максимальное — 0.7 мас.% (Ivashchenko, 2022).

Оловосодержащий титанит и малаяит распространены в пироксен-гранатовых (Александров, Тронева, 2007) и пироксеновых скарнах, а также в их измененных разновидностях — калишпатизированных, альбитизированных (рис. 6*а*), окварцованных и амфиболизированных (рис. 6*г*). Оловосодержащий титанит замещает ильменит

(рис 6*б*) и магнетит в пироксеновых скарнах и в свою очередь замещается более поздней ассоциацией калиевого полевого шпата, гастингсита и хлорита (рис. 6*в*). Собственно малаяит (SnO_2 53—54 %) обнаружен только в измененных (содержащих геденбергит, ферропаргасит, хлорит и флюорит) диопсидовых скарнах (рис. 6*д, е*). Оловосодержащий титанит в большинстве своем представлен идиоморфными и субидиоморфными кристаллами, олово в которых (с содержанием SnO_2 <3 мас.%) распределено равномерно (рис. 6*а, б*), а с более высоким содержанием (SnO_2 до 23 мас.%) — неравномерно в виде пятен и каемок (рис. 6*в, г*). Малаяит встречается в виде удлиненных расщепленных зерен, замещающихся ферропаргаситом и хлоритом (рис. 6*д, е*). Содержания TiO_2 и SnO_2 в титаните варьируют в пределах 20—34 мас.% и 3—24 мас.% соответственно (табл. 2). В малаяите содержание TiO_2 изменяется от 0 до 1.4 %. В большинстве проанализированных оловосодержащем титаните и малаяите определены повышенные содержания Al_2O_3 (до 5.4 мас.%) и Fe_2O_3 (до 3 мас.%) (табл. 2), что в целом для данных минералов не характерно и отмечается исключительно редко (Dick, 1980).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования позволили выявить ряд особенностей изоморфных замещений в минералах группы титанита из докембрийских скарнов Приладожья с различным оруденением (W; Pb, Zn, W; Sn, Fe, Zn, Cu, In), отражающих их генетические связи с гранитоидами определенного геохимического типа. Fe, Al, Sn и F являются главными элементами, входящими изоморфно в структуру титанита (Kowallis et al., 2022, и ссылки в этой работе). По величине отношения Fe/Al магматический титанит (Fe/Al близко к 1 и почти всегда >0.5) отличается от титанита метаморфического и метасоматического происхождения (Fe/Al <0.5) (Kowallis et al., 2022). За некоторым исключением титанит из скарнов Приладожья имеет сходные характеристики. Однако если титанит Латвасюрья и Иокиранты обладает пониженным отношением Fe/Al (<0.25), то у титанита из рудных скарнов Питкярантского рудного района это отношение варьирует в широких пределах. По величине Fe/Al (>1) титанит из месторождения Кителя близок к магматическому титаниту (рис. 7). Вероятно, это является следствием повышенной железистости гранитов рапакиви (биотит и другие темноцветные минералы которых имеют Fe# = Fe/(Fe+Mg) >0.9), связанной с ними редкометалльной минерализации (колумбит-(Fe), синхизит-(Fe) и др.) и скарнового оруденения (Ivashchenko, 2023).

Доминирующий изоморфизм в титаните из скарнов Приладожья — $(Al, Fe)^{3+} + F^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$ (рис. 8) с некоторыми ограничениями для оловосодержащих разновидностей — идентичен установленному в титаните из скарнов других регионов (Franz, Spear, 1985; Giere, 1992; Enami et al., 1993; Markl, Piazolo, 1999; Harlov et al., 2006; Rene, 2008; Scibiorski, Cawood, 2022). Для титанита Латвасюрья и Иокиранты он проявлен более четко (рис. 8*а*), тогда как для оловосодержащего титанита из Питкярантского рудного района такие изоморфные замещения проявлены менее отчетливо (рис. 8*б*), хотя на диаграмму вынесен только титанит с Sn < 0.2 к. ф. Вероятно, сопряженные схемы изоморфизма $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ и $(Al, Fe)^{3+} + F^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$ здесь ограничены.

Содержание Al_2O_3 и величина X_{Al} в титаните Латвасюрья варьируют преимущественно в пределах 3.7—6.5 мас.% и 0.14—0.25 соответственно (табл. 1). В одном анализе (табл. 1, ан. № 5) эти величины достигают значений 13.9 мас.% и 0.50 при полном отсутствии F, что определяет принадлежность данного минерала к изоморфной серии титанит–вюаньяит ($CaAlSiO_4OH$). Остальные анализы, в которых не содержится F, также относятся к этой изоморфной серии. В обогащенном Al и F титаните Иокиранты содержание Al немного выше, чем в алюминий- и фторсодержащем титаните Латвасюрья (Al_2O_3 ~5—9 мас.%, X_{Al} 0.20—0.34), хотя условия образования скарнов близки (500—600 °C, ⩽5 кбар) (Иващенко, 1987; Ладожская.., 2020). Вероятно, состав высокоглиноземистого титанита Приладожья определялся не столько температурой

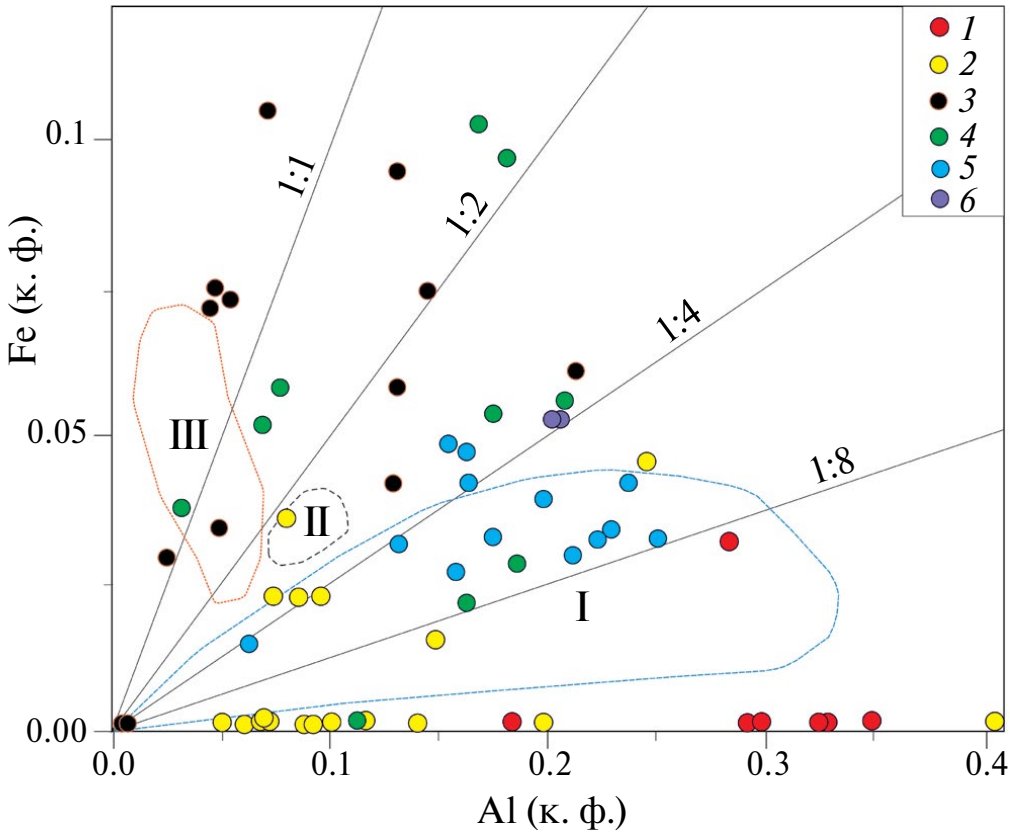

Рис. 7. Диаграмма рассеяния Fe–Al в титаните из рудных скарнов Северного Приладожья.
1—6 — месторождения и проявления: *1* — Иокиранта (Pb, Zn, W); *2* — Латвасюрья (W, Mo, Bi), *3* — Кителя (Sn, Zn, Fe, Cu, In), *4* — Кулисмайокское (Zn, Sn, Fe, Cu, In), *5* — Валкеалампи (Fe, Zn, Cu, Sn, In), *6* — Герберц-2 (Fe, Cu, Zn, Sn, In). I—III — поля титанита по (Kowallis et al., 2022): I — из скарновых месторождений Sn и W России, Австралии, Канады, Саудовской Аравии, Республики Чехия; II — из железорудных скарнов Китая; III — из Fe-Cu-Au скарнов Китая, Австралии.
Fig. 7. Fe versus Al in titanite of ore skarns from the northern Ladoga Lake region.
1—6 — deposits and occurrences: *1* — Jokiranta (Pb, Zn, W); *2* — Latvasyrja (W, Mo, Bi), *3* — Kitelä (Sn, Zn, Fe, Cu, In), *4* — Kulismajoki (Zn, Sn, Fe, Cu, In), *5* — Valkealampi (Fe, Zn, Cu, Sn, In), *6* — Herbertz-2 (Fe, Cu, Zn, Sn, In). I—III — titanite fields after (Kowallis et al., 2022): I — from Sn and W skarn deposits in Russia, Australia, Canada, Saudi Arabia, and the Czech Republic; II — from skarns in China; III — from Fe-Cu-Au skarns in China and Australia.

и давлением, сколько составом пород и флюидов. Важную роль здесь могло играть соотношение H_2O и HF во флюиде (Giere, 1992; Markl, Piazolo, 1999, Rene, 2008; Тарарин и др., 2011, Шарова и др., 2012; Авченко и др., 2012). Согласно показаниям хлоритового и сфалеритового геотермометров завершающая стадия формирования полиметаллического оруденения на Иокирантских проявлениях происходила при температуре 135—190 °С, что значительно ниже температурных условий образования обогащенного Al и F титанита, описанного в литературе (300—500 °С) (Oberti et al., 1991; Enami et al., 1993; Авченко и др., 2007). Титанит Иокиранты развивается в ассоциации с обогащенным цинком мусковитом (ZnO 2—3 мас.%), позже хлорита и сфалерита первой и второй генераций (рис. 3*д, е*), что является одним из свидетельств двухэтапного формирования скарновых рудопроявлений. Другое свидетельство — наблюдаемая

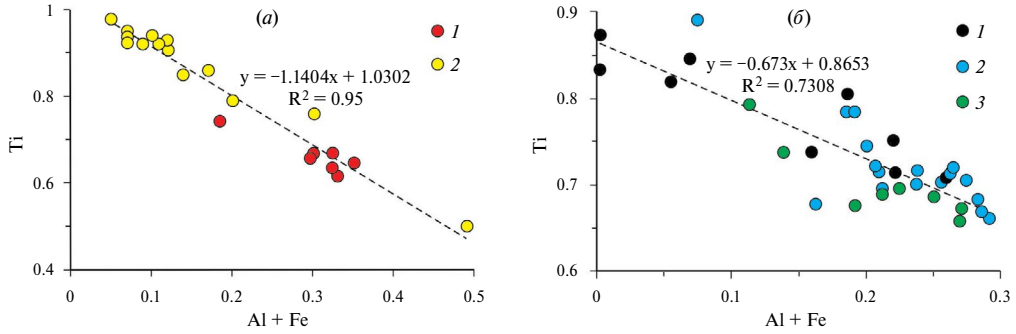

Рис. 8. Диаграммы, демонстрирующие изоморфные замещения в титаните из рудных скарнов Северного Приладожья по схеме $(Al, Fe)^{3+} + (F, OH)^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$.
а — обогащенный Al и F титанит из скарнов Иокиранты (1) и Латвасюрья (2); *б* — оловосодержащий титанит из скарнов Кителя (1), Валкеалампи (2), Кулисмайоки (3). На диаграмму (*б*) нанесен только титанит с Sn <0.2 к. ф.
Fig. 8. Diagrams showing isomorphic substitutions in titanite from ore skarns in the northern Ladoga Lake region based on the scheme $(Al, Fe)^{3+} + (F, OH)^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$.
а — grothite and titanite from Jokiranta (1) and Latvasyrja (2) skarns; *б* — tin-bearing titanite from Kitelä (1), Valkealampi (2) and Kulismajoki (3) skarns. Only tin-bearing titanite with Sn < 0.2 apfu are shown on the diagram (*б*).

в обнажениях перекристаллизация вкрапленного оруденения с образованием прожилков и линзовидно-жильных обособлений, сопровождающихся обильной флюоритовой минерализацией. Согласно палеомагнитным (Mertanen, 2006) и геохронологическим (Балтыбаев и др., 2021) данным практически вся территория Северного Приладожья испытала проявление неоднократной постсвекофеннской эндогенной активности (вплоть до каледонской эпохи ~400 млн лет), температурные параметры которой превышали точку Кюри для магнетита (575 °C). Это не исключает вероятность того, что после образования в свекофеннское время (~1.8 млрд лет) полиметаллического оруденения в обрамлении Иокирантского гнейсогранитного купола был проявлен прогрессивный по температурным условиям процесс, обусловивший образование обогащенного Al и F титанита и потенциально способный к ремобилизации полиметаллических руд.

Содержание Al и величина X_{Al} в титаните из скарнов Питкярантского рудного района существенно ниже, чем в Al- и F-содержащем титаните Латвасюрья и Иокиранты (табл. 1, 2). При этом только в титаните Валкеалампи проявлен изоморфизм по схеме $(Al, Fe)^{3+} + F^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$. Содержание Al в оловосодержащем титаните из скарнов Кителя и Кулисмайоки, в составе которых отсутствует F (табл. 2), по-видимому, связано с вюаньятитовым миналом и изоморфизмом по схеме $(Al, Fe)^{3+} + (OH)^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$. Возможно, эти различия в изоморфных замещениях обусловлены тем, что рудные скарны Валкеалампи находятся в пределах ареала флюидно-термального воздействия Li-F-гранитов, а скарны Кителя и Кулисмайоки — в экзоконтакте биотитовых и сидерофиллитовых гранитов с более низким содержанием фтора (рис. 4). Таким образом, для Al-содержащего титанита из скарнов Приладожья намечается два тренда проявленного изоморфизма: $[(Al, Fe)^{3+} + F^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}]$ и $[(Al, Fe)^{3+} + (OH)^{-} \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}]$ (рис. 9).

Для оловосодержащего титанита наиболее характерен изоморфизм $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ (Takenouchi, 1971; Mulholland, 1984; Александров, Тронева, 2007), проявленный в оловосодержащем титаните и малаяите из скарнов Питкярантского рудного района, в том числе с участием Fe (рис. 10*а*) и Fe+Al (рис. 10*б*).

Малаяит изоструктурен с титанитом и эти две минеральные фазы проявляют полную смесимость при температуре выше 615 °C (Takenouchi 1971). Ранее отмечалось (Александров, Тронева, 2007), что в природе практически отсутствует титанит с содержанием

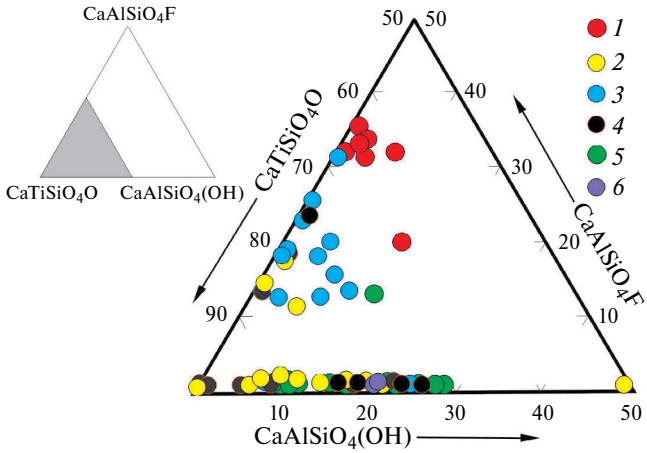

Рис. 9. Титанит из скарнов Приладожья на диаграмме $CaTiSiO_4O$–$CaAlSiO_4F$–$CaAlSiO_4(OH)$ (мол.%).
1, 2 — рудопроявления, связанные с посторогенным гранитами (~1.8 млрд лет): *1* — Иокиранта, *2* — Латвасюрья; *3—6* — месторождения, связанные с анорогенными гранитами Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита (~1.54 млрд лет): *3* — Валкеалампи, *4* — Кителя, *5* — Кулисмайоки, *6* — Клара.
Fig. 9. Titanites in skarns from the Ladoga Lake region on the diagram $CaTiSiO_4O$-$CaAlSiO_4F$-$CaAlSiO_4(OH)$ (mol.%).
1, 2 — ore occurrences associated with post-orogenic granites (~1.8 Ga): *1* — Jokiranta, *2* — Latvasyrja; *3—6* — deposits associated with anorogenic granites from the Salmi anorthosite-rapakivi granite batholite (~1.54 Ga): *3* — Valkealampi, *4* — Kitelä, *5* — Kulismajoki, *6* — Klara.

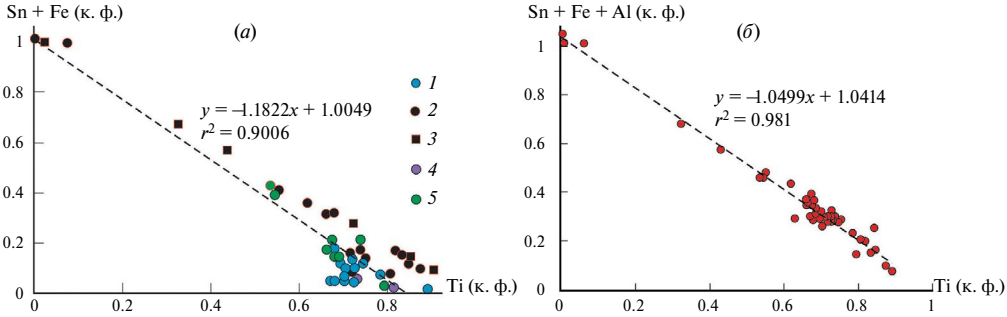

Рис. 10. Диаграммы рассеяния (Sn+Fe)–Ti (*а*) и (Sn+Fe+Al)–Ti (*б*) для оловосодержащего титанита из скарнов Питкярантского рудного района.
1 — Валкеалампи, *2—3* — Кителя: *2* — данные автора, *3* — данные (Александров, 1990), *4* — Герберц-2, *5* — Кулисмайоки.
Fig. 10. (Sn+Fe)–Ti (*а*) and (Sn+Fe+Al)–Ti (*б*) correlations in tin-bearing titanite from Pitkäranta mining district.
1 — Valkealampi, *2—3* — Kitelä: *2* — author's own data, *3* — data (Alexandrov, 1990), *4* — Herbertz-*2*, *5* — Kulismajoki.

минала $CaSnOSiO_4$ от 35 до 75 мол.%. Полученные результаты по минералам изоморфной серии титанит–малаяит из скарнов Приладожья частично подтверждают этот вывод. Однако в скарнах Кителя и Кулисмайоки установлен оловосодержащий титанит с содержанием минала $CaSnOSiO_4$ 40—66 % (рис. 10, табл. 2). В соответствии с исследованиями С. Такенучи (Takenouchi 1971) это может объясняться более высокотемпературными (~560—600 °С) условиями образования оловосодержащего титанита Приладожья по сравнению с другими месторождениями (Александров, Тронева, 2007). Оловосодержащий титанит и малаяит начинали кристаллизоваться в скарнах Приладожья одновременно с гранатом и наиболее ранним изменением скарновых минералов

(амфиболизации), но до образования сульфидов и касситерита. Предшествующей им оловосодержащей минеральной фазой был только гранат — андрадит с изоморфным замещением $2Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$, который, возможно, был источником Sn для последующего образования малаяита, как это предполагается для других месторождений (Mulholland, 1984).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В титаните из скарнов Приладожья проявлен изоморфизм трех типов: $[(Al, Fe)^{3+} + F^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}]$, $[(Al, Fe)^{3+} + (OH)^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}]$, $[Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}]$. В титаните из скарнов с W-Zn-Pb оруденением, образованных в связи с S-гранитами, проявлены изоморфные замещения только двух первых типов. Для титанита рудных (Sn-Cu-Fe-Zn-In) скарнов, связанных с A-гранитами, характерен изоморфизм всех трех типов.

Fe/Al отношение в титаните из скарнов месторождения Кителя (0.5—1.0) соответствует значениям этого отношения для магматического титанита, что, вероятно, является следствием повышенной железистости гранитов рапакиви и связанной с ними постмагматической минерализации.

Разрыв смесимости в изоморфной серии титанит—малаяит (33—75 % минала $CaSnOSiO_4$) (Александров, Тронева, 2007), в оловорудных скарнах Приладожья не находит подтверждения, вероятно, в связи с высокой температурой (~560—600 °C) их образования.

Сопряженный изоморфизм $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ и $(Al, Fe)^{3+} + F^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, проявленный в титаните из оловорудных скарнов, характеризуется ограниченной совместимостью (вероятно, не более 20 % каждого из соответствующих миналов).

Обогащенный алюминием и фтором титанит Приладожья образовался при температуре не более 500 °C; его состав определялся не столько температурой, сколько составом пород и флюидов.

Финансовая поддержка исследований осуществлялась из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН 075-01438-23-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авченко О. В., Вах А. С., Чудненко К. В., Шарова О. И. Физико-химические условия образования Al-F сфена в рудно-метасоматических породах Березитового месторождения // Геохимия. **2012**. № 5. С. 453—469.

Александров С. М. Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 334 с.

Александров С. М., Тронева М. А. Состав, минеральные ассоциации и генезис титанита и малайяита в скарнах // Геохимия. **2007**. № 10. С. 1100—1113.

Балтыбаев Ш. К., Овчинникова Г. В., Кузнецов А. Б., Васильева И.М, Ризванова Н. Г., Алексеев И. А., Кириллова П. А. Два этапа золотосульфидной минерализации в раннепротерозойских габброидах Северного Приладожья // Вест. СПб. Ун-та. Науки о Земле. **2021**. Т. 66. № 3. С. 559—577.

Вах А. С., Авченко О. В., Карабцов А. А., Степанов В. А. Первая находка гротита в золоторудных месторождениях // Доклады РАН. **2009**. Т. 428. № 3. С. 353—357.

Гавриленко В. В., Калиничева Г. И. Геохимия вольфрамового оруденения в областях развития метаморфизма и гранитизации: на примере Северного Приладожья. Л.: Изд-во ЛГУ, **1991**. 248 с.

Грендаль Г. Питкяранта (краткое описание Питкярантского месторождения, рудников, заводов). СПб, **1896**. 50 с.

Иващенко В. И. Скарновое оруденение олова и вольфрама южной части Балтийского щита (минералогия, петрография, генезис). Л.: Наука, **1987**. 240 с.

Иващенко В. И. Минералого-геохимические признаки рудной специализации скарнов Питкярантского рудного района (Южная Карелия, Россия) на редкие и благородные металлы // ЗРМО. **2016**. № 2. С. 74—95.

Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и минерагения). / Отв. ред. Н. В. Шаров. Петрозаводск: КарНЦ РАН, **2020**. 435 с.

Ларин А. М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб, Наука, **2011**. 402 с.

Ларин А. М., Амелин Ю. В., Неймарк Л. А. Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района // Геология рудных месторожд. **1991**. № 6. С. 15—33.

Макарова Г. В. Вольфрамовые рудопроявления Северо-Западного Приладожья Карельской АССР / Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ. **1971**. С. 205—207.

Минерально-сырьевая база Республики Карелия. кн. 1 / Ред. В. П. Михайлов и В. Н. Аминов. Петрозаводск: Изд-во Карелия, **2005**. 278 с.

Перевозникова Е. В., Мирошниченко Н. В. Таусонит и фтор-глиноземистый титанит в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремнистой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геол. **2009**. Т. 28. № 3. С. 101—105.

Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю. и др. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Тр. КарНЦ РАН. **2015**. № 7. С. 54—73.

Тарарин И. А., Бадрединов З. Г., Чубаров В. М., Шарова О. И. Гротит гранатслюдистых кристаллических сланцев шихтинской свиты Срединнокамчатского массива // Доклады Академии Наук. **2011.** Т. 438. № 6. С. 809—812.

Фурман Г. Минералогическое описание некоторой части Старой и Новой Финляндии // Горный журнал. **1828**. Кн. II. С. 3—39.

Хазов Р. А. Геологические особенности оловянного оруденения Северного Приладожья. Л.: Наука, **1973**. 87 с.

Шарова О. И., Чудненко К. В., Авченко О. В., Бадрединов З. Г., Вах А. С. Глинозем-фтористый сфен (титанит) как показатель фтористости флюида // Доклады РАН. **2012**. Т. 442. № 2. С. 250—253.

Variations in Chemical Compositions of Titanite Group Minerals from Ore Skarnes in the Ladoga Lake Region (South Karelia, Russia)

V. I. Ivashchenko*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia
** e-mail: ivashche@krc.karelia.ru*

Titanite, aluminium- and fluorine-enriched titanite, tin-bearing titanite and malayaite from ore skarns in the Ladoga Lake region were studied. Composition of these minerals from skarns with W-Zn-Pb-Bi (Latvasyrja, Jokiranta) and Sn-Zn-Cu-Fe-In (Pitkäranta Mining District) mineralization, related genetically to S-type and A-type granites, was analyzed. For the first time for ore deposits and occurrences in Karelia, there was detected titanite enriched in aluminum (Al_2O_3 5—7 wt%) and fluorine (~3 %). Isomorphic substitutions in titanite from skarns with different metallogenic specialization were considered. It is shown that the following isomorphic schemes are realized for studied titanite: $(Al, Fe)^{3+} + F^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$; $(Al, Fe)^{3+} + (OH)^- \leftrightarrow Ti^{4+} + O^{2-}$, where $Al \geqslant Fe$ (skarns with W-Zn-Pb-Bi mineralization); and $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ (skarns with Sn-Cu-Fe-Zn-In mineralization). The Sn-bearing titanite from Sn-bearing skarns nearly in all cases contains Fe, what it seems due to the high Fe# in rapakivi granites (containing biotite and other mafic minerals with Fe# >0.9) and the associated post-magmatic mineralization (columbite-(Fe), synchysite-(Fe), marmatite). The formation of titanite enriched in aluminum and fluorine was controlled by protolith and fluid compositions rather than temperature and pressure ($\leqslant$500 °C, $\leqslant$5 kbar). Crystallization of this titanite in Jokiranta ore occurrences took place during a post-ore-forming process, potentially capable to the remobilization of base-metals ores.

Keywords: titanite, tin-bearing titanite, malayaite, aluninium- and fluorine-enriched titanite, isomorphism, skarns, rapakivi granites, Pitkäranta Mining District

REFERENCES

Alexandrov S. M. Geochemistry of skarn- and ore formation in dolomites. Moscow: Nauka, **1990**. 334 p. (*in Russian*).

Alexandrov S. M., Troneva M. A. Composition, mineral associations and genesis of titanite and malayite in skarns. *Geochem. Int.* **2007**. N 10. P. 1100—1113.

Avchenko O. V., Vakh A. S., Chudnenko K. V., Sharova O. I. Physico-chemical conditions of formation of Al-F sphene in ore-metasomatic rocks from the a beresite deposit. *Geochem. Int.* **2012**. N 5. P. 453—469.

Baltybaev Sh. K., Ovchinnikova G. V., Kuznetsov A. B., Vasilyeva I. M., Rizvanova N. G., Alekseev I. A., Kirillova P. A. Two stages of gold sulfide ores of early Proterozoic gabbroids in the Northern Ladoga area. *Bull. Saint Petersburg University. Earth Sciences.* **2021**. Vol. 66 (3). P. 559—577 (*in Russian*).

Bourdelle F. Low-temperature chlorite geothermometry and related recent analytical ad- vances: A Review. *Minerals.* **2021**. Vol. 11(2). Paper 130.

Dick L. A. A comparative study of the geology, mineralogy, and condition of formation of contact metasomaticmineral deposits in the Northeastern Canadian Cordillera. PhD thesis. Kingston, Ontario: Queen's University, **1980**. 478 p.

Enami M., Susuki K., Liou J. G., Bird D. K. Al-Fe^{3+} and F-OH substitutions in titanite and constrains on their *P*–*T* dependence. *Eur. J. Miner.* **1993**. Vol. 5. P. 219—231.

Franz G., Spear F. Aluminous titanite (sphene) from the eclogite zome South-Central Tauern Window Austria. *Chem. Geol.* **1985**. Vol. 50. N 1/3. P. 33—46.

Furman G. Mineralogical description of some parts of Old and New Finland. *Gorny zhurnal.* **1828**. Vol. II. P. 3—39 (*in Russian*).

Gavrilenko V. V., Kalinicheva G. I. Geochemistry of tungsten mineralization in metamorphic and granitization provinces: case study of the northern Ladoga Lake region. Leningrad: Leningrad State University, **1991**. 248 p. (*in Russian*).

Giere R. Compositional variation of metasomatic titanite from Adamello (Italy). *Schweiz. Mineral. Petrogr.* **1992**. Vol. 72. P. 167—177.

Gogoi B., Saikia A., Ahmad M. Titanite-centered ocellar texture: A petrological tool to unravel the mechanism enhancing magma mixing. *Periodico di Mineralogia*. **2017**. Vol. 86. P. 245—273.

Grendal G. Pitkäranta (brief description of the Pitkäranta deposit, mines and plants). Saint Petersburg, **1896**. 50 p. (*in Russian*).

Hayden L. A., Watson E. B., Wark D. A. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contrib. Miner. Petrol.* **2008**. Vol. 155. P. 529—540.

Harlov D., Tropper P., Seifert W., Nijland T., Förster H. J. Formation of Al-rich titanite ($CaTiSiO_4O$–$CaAlSiO_4(OH)$) reaction rims on ilmenite in metamorphic rocks as a function of f_{H_2O} and f_{O_2}. *Lithos.* **2006**. Vol. 88. P. 72—84.

Ivashchenko V. I. Skarn mineralization of tin and tungsten in the southern Baltic Shield: mineralogy, petrography and genesis. Leningrad: Nauka, **1987**. 240 p. (*in Russian*).

Ivashchenko V. I. Mineralogo-geochemical indicators of the ore specialization of skarns in the Pitkäranta Ore Province (South Karelia, Russia) for rare and noble metals. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc*). **2016**. N 2. P. 74—95 (*in Russian*).

Ivashchenko V. I. Rare-Metal (In, Bi, Te, Se, Be) Mineralization of skarn ores in the Pitkäranta mining district, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*. **2021**. Vol. 11(2). Paper 124.

Ivashchenko V. I. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Pitkäranta Mining District, Ladoga Karelia, Russia. *J. Geochem. Exploration*. **2022**. Vol. 240. P. 107046.

Ivashchenko V. I. Critical metals mineralization in the late-stage intrusions of Salmi Batholith, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*. **2023.** Vol. 13. Paper 648.

Ivashchenko V. I., Lavrov O. B. Ore deposits and occurrences in the North Ladoga region, Southwest Karelia. In: *Field Trip Guidebook. 12th Quadrennial IAGOD Symposium "Understanding the genesis of ore deposits to meet the demands of the 21st century"*. Moscow: "Science and Our Future" Foundation, **2006**. P. 41—64.

Khazov R.A. Geologicall features of tin mineralization in the northern Ladoga Lake region. Leningrad: Nauka, **1973**. 87 p. (*in Russian*).

Koistinen T. (Ed.) Precambrian basement of the Gulf of Finland and surrounding area 1:100 000. Espoo: Geological Survey of Finland, **1994**.

Kowallis B.J., Christiansen E.H., Dorais M.J., Winkel A., Henze P., Franzen L., Mosher H. Variation of Fe, Al, and F substitution in titanite (sphene). *Geosciences*. **2022.** Vol. 12(6). P. 229.

Larin A.M. Rapakivi granites and associated rocks. Saint Petersburg: Nauka, **2011**. 402 p. (*in Russian*).

Larin A.M., Amelin Y.V., Neimark L.A. Age and genesis of complex skarn ores from the Pitkäranta Ore Province. *Geol. Ore Deposits*. **1991**. N 6. P. 15—33 (*in Russian*).

Makarova G.V. Tungsten ore occurrences in the NW Ladoga Lake region, Karelian ASSR. In: *Mineralogy and geochemistry of tungsten deposits*. Leningrad: Leningrad State University, **1971**. P. 205—207 (*in Russian*).

Markl G., Piazolo S. Stability of high_Al titanite from low_pressure calcsilicates in light of fluid and host_rock composition. *Amer. Miner*. **1999**. Vol. 84. P. 37—47.

McLeod G.W., Dempster T., Faithfull J.W. Deciphering magma-mixing processes using zoned titanite from the Ross of Mull Granite, Scotland. *J. Petrol*. **2011**. Vol. 52. N 1. P. 55—82.

Mertanen S. Palaeo- and Mesoproterozoic dyke swarms in the Lake Ladoga area, NW Russia — palaeomagnetic studies. In: *Dyke Swarms — Time Markers of Crustal Evolution*. Hanski, Mertanen, Ramo & Vuoilo (eds). London: Taylor & Francis Group, **2006**. P. 63—74.

Mineral potential of the Republic of Karelia. Vol. 1. Ed by V.P. Mikhailov and V.N. Aminov. Petrozavodsk: Karelia Publ., **2005**. 278 p. (*in Russian*).

Moller P. Development and application of the Ga/Ge-geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. In: *Monograph Series on Mineral Deposits 25*. Berlin—Stuttgart: Gebruder Borntraeger, **1985**. P. 15—30.

Mulholland I.R. Malayaite and tin-bearing garnet from a skarn at Gumble, NSW, Australia. *Miner Mag*. **1984**. Vol. 48, P. 27—30.

Oberti R., Smith D.C., Rossi G., Caucia F. The crystalchemistry of high_aluminium titanites. *Eur. J. Mineral*. **1991**. Vol. 3. P. 777—792.

Palmunen M.K. Pitkäranta: Pitkä ranta vv. 1934—1938 suoritettujen vuoriteknillisten tutkimustenvalossa. *Geologinen toimikunta. Geoteknillisiä julkaisuja*. **1939**. N 44. 154 p.

Pan L.-C., Hu R.-Z., Bi X.-W., Li C., Wang X.-S., Zhu J.-J. Titanite major and trace element compositions as petrogenetic and metallogenic indicators of Mo ore deposits: Examples from four granite plutons in the southern Yidun arc, SW China. *Amer. Miner*. **2018**. Vol. 103. P. 1417—1434.

Perevoznikova E.V., Miroshnichankoo N.V.. Tausonite and fluorine-alumious titanite in metamorphosed metalliferous sediments of the Triassic Sikhote Alin siliceous formation. *Pacific Geol.* **2009**. Vol. 28. N 3. P. 101—105.

Piccoli P., Candela P. Rivers M. Interpreting magmatic processes from accessory phases: titanite — a small-scale recorder of large-scale processes. *Trans Royal Soc. Edinburgh: Earth Sci*. **2000.** Vol. 91. P. 257—267.

Piuzana D., Castañeda C., Noce C.M., Soares A.C.P., Silva L.C. Titanite crystal chemistry and U-Pb isotopic data: a petrogenetic indicator for precambrian granitoid plutons of the Eastern Brazilian Shield. *Geonomos*. **2008**. Vol. 16(1). P. 29—36.

Proterozoic Ladoga Structure: geology, deep structure and mineralogeny. Ed. N.V. Sharov. Petrozavodsk: KarRC RAS, **2020**. 435 p. (*in Russian*).

René M. Titanite-ilmenite-magnetite phase relations in amphibolites of the Chýnov Area (Bohemian massif, Czech Republic). *Acta Geodyn. Geomater*. **2008**. Vol. 5. N 3 (151). P. 239—246.

Sahama Th.G. On the chemistry of the mineral titanite. *C.R. Soe. Geol. Finlande*. **1946**. N 138. P. 88—120.

Schwartz M.O., Rajah S.S., Askury A.K., Putthapiban P., Djaswadi S. The Southeast Asian Tin Belt. *Earth-Science Reviews*. **1995**. Vol. 38. P. 95—293.

Scibiorski E.A., Cawood P.A. Titanite as a petrogenetic indicator. *Terra Nova*. **2022.** Vol. 34. P. 177—183.

Sharova O.I., Chudnenko K.V., Avchenko O.V., Badredinov Z.G., Vakh A.S. Aliminous-fluorine sphene (titanite) as an indicator of the presence of fluorine in fluid. *Doklady Earth Sci*. **2012**. Vol. 442. N 2. P. 250—253 (*in Russian*).

Sobolev N. V., Shatsky V. S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*. **1990**. Vol. 343. P. 742—746.

Spencer K. J., Hacker B. R., Kylander-Clark A. R. C., Andersen T. B., Cottle J. M., Stearns M. A., Poletti J. E., Seward G. G. E. Campaign-style titanite U–Pb dating by laser-ablation ICP: Implications for crustal flow, phase transformations and titanite closure. *Chem. Geol.* **2013**. Vol. 341. P. 84—101.

Svetov S. A., Stepanova A. V., Chazhengina S. Y. et al. High-precision (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of rock and mineral composition: methods and precision assessment of results. Case study of Early Precambrian mafic complexes. *Bull. KarRC RAS*. **2015**. N 7. P. 54—73 (*in Russian*).

Takenouchi S. Hydrothermal synthesis and consideration of the genesis of malayaite. *Miner. Deposita*. **1971**. Vol. 6. N 2. P. 335—347.

Takenouchi S., Shoji T. The occurrence of malayaite in pyrometasomatic deposits of southwestern Japan. *Mining Geol.* **1969**. Vol. 19. N 2. P. 172—174.

Tararin I. A., Badredinov Z. G., Chubarov V. M., Sharova O. I. Grothite from garnet-mica crystalline schists of the Shikhta suite, Median Kamchatka Massif. *Doklady Earth Sci*. **2011**. Vol. 438. N 6. P. 809—812 (*in Russian*).

Troitzsch U., Ellis D. J. Thermodynamic properties and stability of Al-F-bearing titanite $CaTiOSiO_4$ — $CaAlFSiO_4$. *Contrib. Miner. Petrol*. **2002**. Vol. 142. N 5. P. 543—563.

Tropper P., Manning C. E. The current status of titanite-rutile thermobarometry in ultrahigh_pressure metamorphic rocks: The influence of titanite activity models on phase equilibrium calculations. *Chem. Geol*. **2008**. Vol. 254. P. 123—132.

Tropper P., Manning C. E., Essene E. J. The substitution of Al and F in titanite at high pressure and temperature: Experimental constraints on phase relations and solid solution properties. *J. Petrol*. **2002**. Vol. 43. N 10. P. 1787—1814.

Trüstedt O. Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Helsingfors, Frenckellska tryckeriaktiebolaget. *Bulletin de la commision géologique de Finlande*. **1907**. N 19. 333 p.

Vakh A. C., Avchenko O. V., Karabtsov A. A., Stepanov V. A. First find of grothite in gold deposits. *Doklady Earth Sci*. **2009**. Vol. 428. N 3. P. 353—357 (*in Russian*).

Xu L., Bi X., Hu R. Tang Y., Wang X., Xu Y. LA-ICP-MS mineral chemistry of titanite and the geological implications for exploration of porphyry Cu deposits in the Jinshajiang — Red River alkaline igneous belt, SW China. *Miner Petrol.* **2015**. Vol. 109. P. 181—200.

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА 2024, Ч. CLIII, 3, с. 97–112

РАЗНОВИДНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЮЖНОГО САХАЛИНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2024 г. О. В. Мартиросян[1, *], М. А. Богдасаров[2, **]

[1] Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017, Россия

[2] Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, бул. Космонавтов, 21, Брест, 224016, Белоруссия

** e-mail: mov@ginras.ru*

*** e-mail: bahdasarau@gmail.com*

Поступила в редакцию: 23.12.2023
После доработки: 22.01.2024
Принята к публикации: 14.02.2024

Статья содержит первый современный обзор истории находок ископаемых смол в пределах территории южной части о. Сахалин. На основе малоизвестных фактов и случайных упоминаний, разбросанных в геологической литературе, проведена ревизия и описаны основные местонахождения янтареподобных ископаемых смол. Изучены особенности их молекулярного состава, в том числе, впервые с о. Монерон. Аналитически подтверждено предположение С. С. Савкевича о минералогической не идентичности смол с побережья Охотского моря и бассейна р. Найба. Показано, что смолы представлены не только вязкой разновидностью — румэнитом, но и хрупкими — геданитом и ретинитом, которые не могут быть использованы в промышленности в качестве ювелирного сырья.

Ключевые слова: ископаемые смолы, румэнит, геданит, ретинит, молекулярная структура, инфракрасная спектроскопия, Сахалин
DOI: 10.31857/S0869605524030061, **EDN:** PLIWYS

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые смолы относятся к ценным природным биогенным образованиям, формирующим скопления россыпного класса. Южная часть Сахалина является одним из перспективных смолоносных районов России, где ископаемые смолы связаны преимущественно с палеогеновыми угленосными отложениями. Однако сведения об ископаемых смолах данной территории немногочисленны, приводятся, как правило, в работах палеоботаников и энтомологов (Жерихин, 1978, Длусский, 1988, Rasnitsyn, Quicke, 2002, Szadziewski, Sontag, 2013, Dietrich, Perkovsky, 2019). Специальных работ посвященных изучению химической структуры ископаемых смол Сахалина очень мало, в основном в них представлены спектроскопические данные для смол найденных в окрестностях с. Стародубское (Савкевич 1973, Kosmowska-Ceranowicz, 1999, Kononov et. al., 2016, Макарова и др., 2017, Naglik et.al., 2020) и единичные — в аллювии р. Найба (Kosmowska-Ceranowicz, 1999). Редко приводятся хроматографические (Bechtel et.al., 2016), термические и микроскопические данные (Богдасаров и др., 2008, Golubev, Martirosyan, 2012).

В настоящее время известно, что даже в одном местонахождении могут встречаться несколько разновидностей ископаемых смол и подобное положение вещей уместно ожидать и для местонахождений юга Сахалина. Диагностирование различных видов ископаемых смол с целью выяснения их утилитарного потенциала, является важной задачей, поскольку многие ископаемые смолы могут уступать как по качеству, так и по стоимости такому хорошо известному ювелирно-поделочному камню как янтарь (минералогическое название — сукцинит). Именно поэтому ревизия всех известных находок ископаемых смол на Южном Сахалине, имеет вполне определенное не только научное, но и практическое значение.

Целью работы является изучение молекулярного состава ископаемых смол Сахалина методом инфракрасной спектроскопии как наиболее востребованного при исследовании тонких деталей молекулярного строения смол для их точной диагностики. Также это может позволить вплотную приблизиться к пониманию процессов фоссилизации и последующего метаморфизма смолистого вещества в различных геологических обстановках.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ В РЕГИОНЕ

Об ископаемых смолах древние жители Сахалина знали со времен позднего неолита, используя их для изготовления бусин, подвесок, а также для торговли с японцами о. Хоккайдо (Василевский и др., 2013). Первые письменные сведения об ископаемых смолах на о. Сахалин были получены немецким путешественником Г. А. Эрманом в 1829 г. во время кругосветного путешествия по Северной Азии, Тихому и Атлантическому океану, где на побережье залива Мордвинова по дороге от селения Очехпоко (ныне с. Лесное Корсаковского района) к селению Тунайча в пласте угля им был замечены «частицы янтаря» (Erman, 1848, s. 154).

Во время Амурской экспедиции 1849—1855 гг., под командованием Г. И. Невельского, в 1852 г. группа Н. К. Бошняка (1830—1899) получила сведения от туземцев, что «много вольно изрядного янтаря <...> находится в изобилии около восточного берега Сахалина» (Невельский, 1878, с. 154). 28 сентября 1853 г. другой участник этой экспедиции морской офицер Д. И. Орлов (1806—1859) сообщил, что «около селения Оттоксам (сейчас Фирсово), по берегу, разбросано много угля (по туземному — анаса) и янтаря (кую-реко)» (Невельский, 1878, с. 272).

В 1859—1862 гг. участник Сибирской экспедиции ИРГО геолог П. П. Глен первым сообщил о находках ископаемой смолы в угле на р. Ай. «Пласты угля по р. Ай тем особенно замечательны, что они по всей вероятности означают собою место нахождения янтаря, который мы так часто находим на самом берегу в маленьких кусках (Шмидт, Глен, 1866, с. 118—119). В 1868 г. военный врач и этнограф М. М. Добротворский подтвердил, что из пластов угля «по реке Аю дождями вымывается янтарь, часто встречаемый на берегу близ Найбучи (ныне р. Найба)» (Добротворский, 1870, с. 22). Про «янтарь на реке Ай» упомянул позже М. Венюков (Венюков, 1873, с. 51). В настоящее время в устье р. Ай находится с. Советское.

Вместе с П. П. Гленом в 1860 г. этнографическими изысканиями Южного Сахалина занимался член отдела ИРГО А. Д. Брылкин. Он упомянул, что «получил два куска янтаря, его выбрасывает несколько ниже Мануэ (ныне Арсентьевка) на берег и айны делают из него пуговицы. Этот янтарь дурного качества и попадается только в небольших кусках» (Брылкин, 1864, с. 25).

В 1867 г. И. А. Лопатин изложил результаты изысканий полезных ископаемых на Сахалине за 1867—1869 гг. и сообщил, что на р. Оненай встречается уголь, который «содержит очевидно частицы какой-то горной смолы вроде янтаря» (Лопатин,

1870, с. 58). Река Оненай сливаясь с р. Такой образует р. Найбучи, впадающую в Охотское море. Кроме того, он указал на наличие ископаемой смолы близ селения Сирароко (сейчас Взморье), написав, что «вместе с этими валунами угля находят на морском прибрежье здесь наиболее янтаря, чем где-либо на Сахалине» (Лопатин, 1870, с. 60). Он дополнил свои наблюдения первым кратким описанием: «янтарь здешний имеет цвет отличный от употребляемого в Европе на поделки, а именно от темно-желто-малинового до желтоватого и всегда более или менее прозрачен» (Лопатин, 1870, с. 64).

В руководстве по навигации для мореплавателей, включающем навигационные маршруты для восточного побережья Сибири и о. Сахалина, Гидрографическим управлением США указано, что «янтарь может встречаться в больших количествах вдоль залива Терпения» (Asiatic Pilot, 1918, p. 148).

В 1927 г. Ивасаки Чозо (Iwasaki Chôzô), изучая угли Японии, сравнил ископаемую смолу, найденную в угольных пластах Кудзи (о. Хонсю) с ископаемой смолой, обнаруженную в угле п. Каваками (ныне Синегорск) Южного Сахалина (в то время принадлежавшего Японии по Портсмутскому мирному договору 1905 г. и носившего название Карафуто). По внешнему виду они были очень схожи, но различались по химическим свойствам (последние слаборастворимы в различных растворителях, в отличие от первых — практически нерастворимых). Он предположил, что «в угле Каваками содержится 4 вида ископаемой смолы». Они различаются между собой цветом и прозрачностью (Iwasaki, 1927, p. 20). Все эти ранние записи были довольно кратки и содержали мало информации о самой ископаемой смоле. В течение долгого времени россыпи ископаемых смол юга Сахалина специально не изучались. В 1916 г. было положено начало сбора ископаемой смолы у берегов Охотского моря (Мерцалов, 1916).

Только в 1972 г. ископаемые смолы с восточного побережья, собранные у сел Стародубское и Фирсово, были впервые изучены сотрудниками ВНИГРИ (С. С. Савкевичем) и ПИН АН СССР (В. В. Жерихиным и И. Д. Сукачевой). В этом же году экспедицией ПИН АН СССР ископаемые смолы были собраны в углях Быковского угольного месторождения в береговых обнажениях на р. Красноярке (правый приток р. Найба) у пос. Загорского (Жерихин, 1978). В 1973—1974 гг. были приведены поисково-оценочные работы на ископаемые смолы в районе с. Стародубское, где с 1977 г. осуществляется в небольших масштабах добыча ископаемых смол.

Кроме того, кусочки ископаемой смолы красновато-бурой окраски размером до 5 см встречаются в пластах угля р. Казачка, впадающая в Татарский пролив (Захарова, 1973).

На данный момент на Сахалине проявления ископаемых смол известны преимущественно в центральной и южной части острова. Ископаемые смолы в пляжевых россыпях наблюдаются вдоль юго-восточного побережья (Взморьевская, Фирсовская, Айская, Найбинская, Стародубская, Пасечная, Вязовская, Остромысовская, Луза-Лиственичная) и по юго-западному побережью от Шебунино до мыса Крильон. Включения ископаемых смол в буром и каменном угле встречаются в Онорском, Вахрушевском, Тихоновическом, Макаровском, Угледарском, Лопатинском и Чистоводнинском проявлениях (рис. 1). Из россыпей практическое значение имеют Взморьевская, Найбинская, Стародубская и Фирсовская (Жижин, 1977; Недра Сахалинской области, 2013; Аленичева и др., 2021). На рис. 1 представлена схема размещения находок ископаемых смол в южной части о. Сахалин.

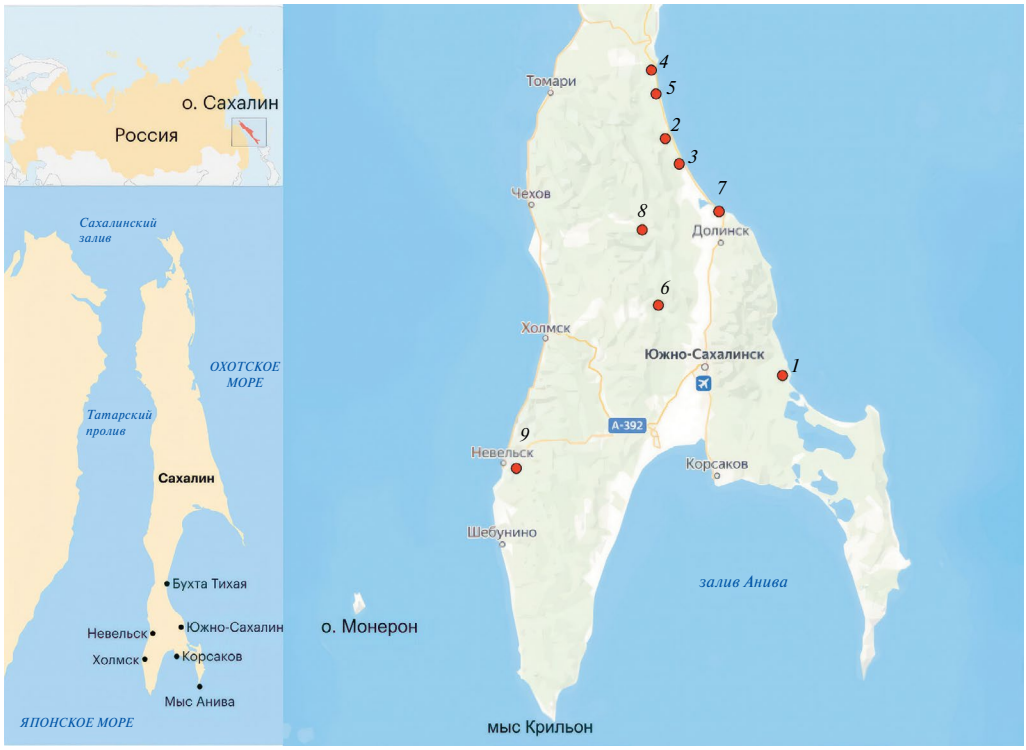

Рис. 1. Места находок ископаемых смол южной части о. Сахалин. 1. Лесное. 2. Фирсово. 3. Арсентьевка. 4. Советское. 5. Взморье. 6. Синегорск. 7. Стародубское. 8. Быковское угольное месторождение. 9. р. Казачка. 10. Онорское. 11. Вахрушевское. 12. Макаровское. 13. Угледарское. 14. Тихоновическое. 15. Лопатинское. 16. Чистоводнинское. 17. Остромысовское.
Fig. 1. Places of finds of fossil resins in the southern part of the Sakhalin Island. 1. Lesnoye. 2. Firsovo. 3. Arsentyevka. 4. Sovetskoye. 5. Vzmorye. 6. Sinegorsk. 7. Starodubskoye. 8. Bykovskoye coal deposit. 9. Kazachka river. 10. Onorskoye. 11. Vakhrushevskoye. 12. Makarovskoye. 13. Ugledarskoye. 14. Tikhonovichkoe. 15. Lopatinskoye. 16. Chistovodninskoye. 17. Ostromysovskoye.

ИЗУЧЕННОСТЬ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ САХАЛИНА

Вопрос **возраста ископаемых смол Сахалина** долгое время оставался спорным. В. В. Жерихин (1978) на основании косвенных данных определял его в широких пределах — от палеоцена (даний, 59—56 млн лет) до среднего эоцена (47—42 млн лет). Г. М. Длусский (1988) условно принял возраст этого янтаря как палеоценовый, этот же возраст был принят и К. Ю. Еськовым (Rasnitsyn, Quicke, 2002). Однако Т. М. Кодрул (1999), основываясь на геологических и палеоботанических данных, убедительно обосновала среднеэоценовый возраст найбутинской свиты, в которой ископаемая смола была найдена *in situ* в тонкополосчатых матовых и блестящих углях на р. Найба. Позднее данный возраст по составу фауны двукрылых был подтвержден другими исследователями (Baranov et al., 2014). Найбутинская свита выделена Е. М. Смеховым (1947) в бассейне р. Найба и фактически является синонимом свиты Найбучи, выделенной в этом же районе японским геологом Каваски в 1934 г.

Переходя к характеристике терригенно-вулканогенных формаций палеогена, вероятнее всего являющихся продуцирующими смолоносными отложениями для россыпей смол, необходимо отметить их значительную фациальную изменчивость, что создает трудности при корреляции разрезов. Типичный разрез отложений этого временного

Рис. 2. Палеогеографическая карта побережья и окрестностей о. Сахалин (эоцен), по данным (Геологические и биотические... 1996) с дополнениями М. А. Богдасарова.
Fig. 2. Paleogeographical map of the coast and surrounding area Sakhalin Islands (Eocene), according to data (Geological and biotic... 1996) with additions by M. A. Bogdasarov.

интервала (эоцен-олигоцен) расположен по р. Китосия (Чкаловка) на п-ове Крильон (рис. 2). В этом разрезе вскрыты отложения краснопольевской, такарадайской и аракайской свит.

Краснопольевская свита (средний эоцен) начинается пудлинговыми глауконитовыми песчаниками мощностью 0.25 м, которые вверх по разрезу сменяются песчаными алевролитами с конкрециями известкового алевролита. Видимая мощность 30 м.

Такарадайская свита (средний — верхний эоцен) состоит из чередования темно-серых песчаников и алевролитов с примесью обуглившегося растительного детрита. Среди них — тонкие прослои плотных известковистых и глауконитовых песчаников. В верхней части доминируют более тонкозернистые темно-серые породы с обильным обуглившимся детритом и известковистыми конкрециями. На контакте с аракайской свитой алевролиты обогащены туфогенным материалом. Мощность 390 м.

Аракайская свита (верхи верхнего эоцена — олигоцен) представлена вулканогенно-осадочными породами: туфами, туффитами, аргиллитами, песчаниками и туфоконгломератами. Преобладают вулканомиктовые песчаники. Нижняя граница свиты проводится по подошве вулканомиктового гравелита мощностью 0.4 м, залегающего на алевролитах такарадайской свиты. Мощность свиты 615 м. В средней части (нижний

олигоцен) развиты более тонкообломочные породы — вулканогенные алевролиты и песчаники с меньшим содержанием вулканогенного материала. В алевролитах — прослои и линзы гравийного и песчаного материала и редкие раковины моллюсков. Верхняя часть (верхний олигоцен) сложена грубозернистыми вулканомиктовыми породами зеленовато-серого цвета с глауконитом, подчиненными прослоями опоковидных аргиллитов и алевролитов.

Особенности нахождения ископаемой смолы. Ископаемые смолы тяготеют к песчано-гравийно-галечным образованиям, содержащим примеси водорослей, обломков раковин, моллюсков, панцирей ежей и крабов, а также обломки угля. Можно предполагать, что вынос ископаемых смол на морское побережье (район с. Стародубское), возможно, осуществляется также по р. Найбе и ее притокам, берущими начало в пределах Лопатинского угольного месторождения. Это предположение основывается на находках единичных мелких зерен (1—2 мм) смол в аллювии р. Найбы. Петрографический анализ углей из Стародубского также подтвердил их идентичность с нижнедуйскими углями Лопатинского месторождения (Жижин, 1977, Жерихин, 1978). Сама Найбинская россыпь является погребной аллювиально-морской.

Вмещающие породы представлены песчано-глинистыми разностями с линзами гравелитов и примесью угольной крошки. Поверхность зерен неровная, часто в угольной оболочке (Жижин, 1977). Разнос ископаемых смол от устьев рек зависит от направления морских течений и может достигать первых десятков километров. По мере удаления от устьев рек происходит фракционирование зерен от крупных до мелких. На морских пляжах наиболее обогащенные смолами слои располагаются в верхней части разреза отложений (Гордина и др., 2002). Ископаемые смолы в россыпях имеют различные цвета — от желтого до коричневого и даже черного.

До сих пор нет единого мнения о **растительном источнике** ископаемых смол Сахалина. Это могли быть как вымершие деревья *Metasequoia sp. (Cupressaceae)* (Bechtel et.al., 2016, Pa´nczak et.al., 2023) или представители семейства таксодиевых *Taxodiaceae* (Богдасаров, 2017, Stach et.al., 2019), так и *Pinaceae* (Kosmowska-Ceranowicz, Pielinska, 2018). Палеоботанические данные показали, что они все доминировали среди хвойных растений найбутинской свиты (Кодрул, 1999). На основании сочетания палеоботанических и энтомологических данных были даны предположения о климате в районе скопления ископаемых смол. Видовой состав растений и насекомых однозначно указывает на обширную заболоченную среду хвойного «янтарного леса» (Baranov et al., 2014). В южной части Сахалина найбутинская флора занимала обширные участки аллювиальных низменностей вдоль побережья, с густой сетью рек и обширными территориями с преобладанием небольших озер и болот (Кодрул, 1999).

Молекулярное и надмолекулярное строение. Ископаемые смолы являются сложными органическими минералоидами, в силу чего существуют значительные трудности при характеристике их структуры. Для понимания того, какие химические группы участвуют в их строении чаще всего применяют ИК-спектроскопию (ИКС). Спектральный анализ в инфракрасном диапазоне является одним из универсальных методов диагностики ископаемых смол.

Ранее с помощью ИКС было показано, что эти смолы Сахалина янтарем (сукцинитом) не являются, а представлены, по мнению многих исследователей, вязкой разновидностью — румэнитом, обладающим высоким утилитарным потенциалом (Савкевич, 1973, 1980, Жерихин, 1978). Однако было замечено (С. С. Савкевич — личное сообщение В. В. Жерихину), что смолы бассейна р. Найба минералогически не идентичны смолам побережья Охотского моря, но до сих пор это не было сопровождено аналитическим обоснованием.

Известно, что ископаемые смолы представляют собой природные полимеры, для которых типичны надмолекулярные структуры (Wang, 1989). Эти структуры определяют

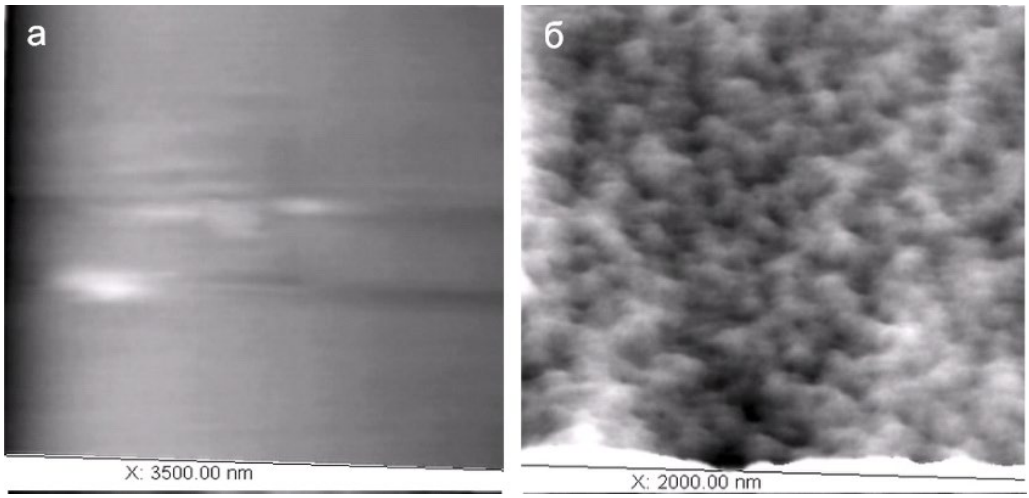

Рис. 3. АСМ-изображения надмолекулярной структуры ископаемых смол юга Сахалина. *а* — ретинит (р. Найба,). Скан 3.5×3.5 мкм^2; *б* — румэнит (р. Найба). Скан 2×2 мкм^2 (Голубев и др., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012).

Fig. 3. AFM images of the supramolecular structure of fossil resins from the south of Sakhalin. *a* — retinitis (Naiba river). Scan 3.5×3.5 μm^2; *b* — rumenite (Naiba river). Scan 2×2 μm^2 (Golubev et al., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012).

ряд физико-химических свойств полимеров. Ранее нами были получены данные по надмолекулярной структуре ископаемых смол с различных местонахождений, в том числе и с р. Найба и близ с. Стародубское при помощи атомно-силовой микроскопии (Богдасаров и др., 2008; Golubev, Martirosyan, 2012). Было показано, что у части ископаемых смол (хрупкие разновидности) признаки надмолекулярного строения выявить не удалось, соответствующие картины получались смазанными, рельеф поверхности не просматривался. При этом у другой части (вязкие разновидности) АСМ-изображения показали наличие скоплений плотно агрегированных округлых частиц диаметром около 80 нм в волокна длиной 300—400 нм (рис. 3). Было сделано предположение, что некоторые диагностические физические свойства ископаемых смол, такие, как вязкость и хрупкость, могут объясняться влиянием надмолекулярного строения. Известно, что из-за сохранения подвижности структурных элементов полимерной молекулы полимеры с рыхлой упаковкой, и особенно с надмолекулярной структурой, обладают способностью пластично деформироваться и имеют относительно малую хрупкость.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются ископаемые смолы из современных пляжных отложений Охотского побережья возле с. Стародубское, Долинский район, недалеко от устья р. Найба, а также из аллювия р. Найба. Впервые изучена ископаемая смола с о. Монерон (рис. 1), находящегося в 43 км от юго-западного побережья Сахалина и входящего в состав Невельского городского округа Сахалинской области России (табл. 1).

Ископаемые смолы обычно имеют размер от 5 до 30 мм, слегка округлые, уплощенные и удлиненные, иногда каплевидные. Многие из них имеют окисленную корку. Прозрачность от совершенной до непрозрачной. Цвет от вишнёвого до светло-желтого (рис. 4). Многие особенности морфологии кусков ископаемой смолы (газовые пузырьки со следами растяжения в каком-либо одном направлении, сплющенная форма, темный цвет) говорят о воздействии значительных температур и давления, видимо связанных

Таблица 1. Ископаемые смолы южной части о. Сахалин
Table 1. Fossil resins of southern part of the Sakhalin Island

Образец	Местонахождение	Цвет	Возраст	Число хрупкости	Химические составляющие	Разновидность
МБ-12	р. Найба	Темно-бурый	Pg_1	–	Лабдановый скелет, не содержит янтарную кислоту	Геданит
МБ-61	р. Найба	Темно-желтый, бастард	Pg_2	–		
МБ-64	Стародубское	Медово-желтый, дымчатый	Pg_2	–		
МБ-60	р. Найба	Светло-желтый, прозрачный	Pg_2	50	Абиетиновый или пимаровый скелет	Ретинит
МБ-22	Стародубское	Темно-бурый	Pg_2	50		
МБ-16	Стародубское	Темно-бурый	Pg_2	–	Лабдановый скелет, содержит янтарную кислоту	Румэнит
МБ-23	р. Найба	Темно-бурый	Pg_1	>200		
МБ-62	Стародубское	Буро-красный, темный, бастард	Pg_2	240		
МБ-63	Стародубское	Светло-красный, прозрачный	Pg_2	240		
ЮБ-25	о. Монерон	Желто-бурый, дымчатый	Pg_2	250		

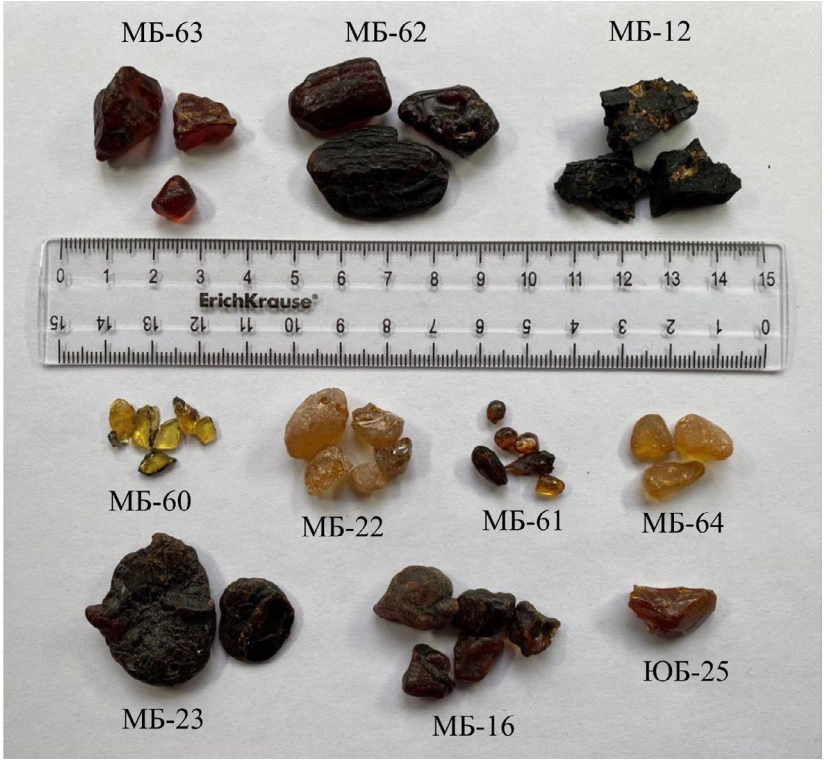

Рис. 4. Образцы ископаемых смол южной части о. Сахалин.
Fig. 4. Samples of fossil resins from southern part of the Sakhalin Island.

с горообразованием на Сахалине (Жерихин, 1978, Савкевич, 1980). Кроме того, инклюзы насекомых в ископаемой смоле Сахалина часто деформированы, сдавлены или скручены (Жерихин, 1978, Длусский, 1988, Rasnitsyn, Quicke, 2002).

Инфракрасную спектроскопию применяли для получения информации об особенностях молекулярного строения смол. Образцы предварительно перетирали с бромидом калия, при помощи пресса изготавливали таблетки, которые исследовали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» фирмы «Люмэкс-Сибирь» (Россия) в диапазоне 4000—500 $см^{-1}$, с разрешением 4 $см^{-1}$, числом сканирований 32. Оптическую плотность полос (D) определяли методом базисных линий по высоте пиков. Оптическая плотность — это безразмерная величина, равная десятичному логарифму отношения потока излучения F_0, падающего на слой вещества, к потоку прошедшего излучения F, ослабленного в результате поглощения и рассеяния: $D = \lg F / F_0$. Интерпретация полученных ИК-спектров проводилась с использованием справочного материала (Kosmowska-Ceranowicz, 2015) и исследований других авторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные изменения в составе функциональных групп были рассчитаны методом базисных линий по оптической плотности полос (D) и представлены в табл. 2. Проведенное исследование показало, что ИК-спектры изученных ископаемых смол имеют тенденцию быть очень похожими в общем виде, отражая терпеноидный состав всех образцов. Они сходны по набору полос в области 3500—1800 $см^{-1}$ (рис. 5). Полосы поглощения в области 3500—3400 $см^{-1}$ являются валентными колебаниями свободной группы — ОН карбоксила и группы –ОН димеров карбоновых кислот, валентные колебания (2750, 2650 $см^{-1}$) связанной группы ОН карбоксила. Полосы при 2935, 2866, 2840 $см^{-1}$ характерны для валентных ассиметричных, симметричных колебаний алифатических $-CH_2$ и $-CH_3$ групп. Полоса при 1458 $см^{-1}$ характерна для полосы деформационных колебаний групп $=CH_2$ находящихся рядом с карбонильной группой, а при 1370 $см^{-1}$ полоса возникает в результате колебаний группы CH_3. Соотношения алифатических групп меняется в зависимости от степени окисленности образца.

Таблица 2. Содержание химических групп в структуре ископаемых смол о. Сахалина
Table 2. Content of chemical groups in molecular composition of fossil resins from Sakhalin Island

Образец	Содержание химических групп в структуре ископаемых смол, волновое число, $см^{-1}$								
	ОН-группы 3490	Алифатические группы	C=O к/ C=O э 1700/1730	C=C аром 1600	C–O к/ C–O э 1250/1160	C–O в спиртах 1085	>C= =CH_2 888	>C=CH в цикле 814	R_1R_2C= =CHR_3 792
Румэнит									
МБ-16	0.20	6.04	0.98/1.68	–	0.90/1.46	–	0.24	0.20	–
МБ-23	0.19	3.11	0.80/0.88	–	0.62/0.84	–	0.26	0.19	–
МБ-62	0.10	5.38	0.78/0.88	–	0.50/0.55	–	0.13	0.10	–
МБ-63	0.10	4.69	0.57/0.66	–	0.37/0.42	–	0.10	0.10	–
ЮБ-25	0.10	4.80	0.52/0.66	–	0.29/0.32	–	0.10	0.07	–
Геданит									
МБ-61	0.18	4.99	1.01/0.86	0.84	0.46/0.50	0.26	0.16	–	0.11
МБ-64	0.24	4.91	0.94/0.75	0.54	0.43/0.43	0.26	0.14	–	0.12
МБ-12	0.35	5.60	1.21/1.12	0.33	0.58/0.60	0.30	0.22	–	0.14
Ретинит									
МБ-60	0.19	4.36	0.47/0.43	0.13	0.25/0.25	–	0.09	–	0.02
МБ-22	0.34	6.69	1.23/0.90	0.23	0.70/0.69	–	0.07	–	0.03

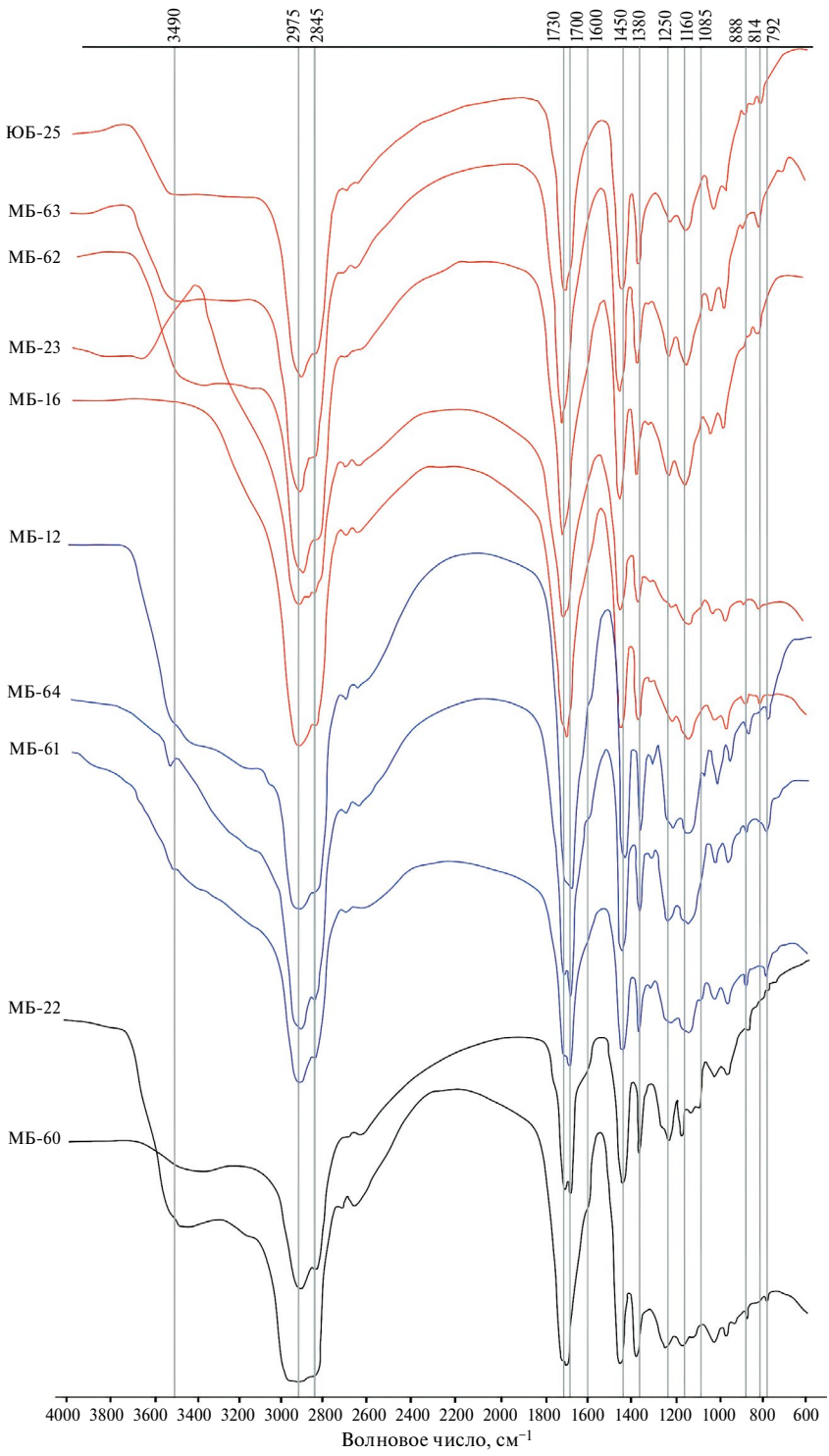

Рис. 5. ИК-спектры ископаемых смол Южного Сахалина.
Fig. 5. IR spectra of fossil resins of Southern Sakhalin.

Для всех образцов наблюдается полоса при 888 $см^{-1}$, обусловленная колебаниями экзоциклической метиленовой связи >C=CH_2. Появление во многих ИК-спектрах полосы в области 1020—1030 $см^{-1}$ объясняется несколькими перекрывающими полосами колебаний связей С–О фенольных гидроксилов. Полосы при 980 и 889 $см^{-1}$ относятся к внеполоскостным деформационные колебаниям связей –ОН и весьма характерны для карбоновых кислот. Несколько полос наблюдающихся в области 800—650 $см^{-1}$ могут быть характерны для групп –СН=СН– тритерпенов. Полоса при 1250 $см^{-1}$, обусловлена поглощением связей С–О карбоновых кислот в сочетании с полосой при 1160 $см^{-1}$, характерной для связей С–О сложных эфиров. Карбонильная полоса расщеплена на две в 1700 $см^{-1}$ (С=О в кислотах) и 1730 $см^{-1}$ (С=О в эфирах).

Полученные спектры обособляются на три группы, отличающиеся интенсивностью полос в области 1800—700 $см^{-1}$ (см. рис. 5). Хорошо обозначились различия для первой группы (МБ-16, 23, 62, 63, ЮБ-25). Для нее характерно наличие групп >C=CH в цикле (полоса при 814 $см^{-1}$). Важной особенностью, которая отличает образцы данной группы от других образцов, является отсутствие полосы при 1600 $см^{-1}$, относящейся к ароматическим соединениям, наблюдающаяся у других изученных смол. Это указывает на то, что при созревании этих смол идут преимущественно процессы полимеризации олефиновых цепочек вместо ароматизации. В их составе преобладающую роль играют группы сложноэфирного характера, а содержание кислотных групп минимально. Так, соотношение полос С–О кислот и эфиров, в пользу последних (1250 <1160 $см^{-1}$). Среди карбонильных полос более интенсивной оказывается полоса валентных колебаний связи С=О в сложноэфирной группировке (1700 <1730 $см^{-1}$). Образованию эфирных групп, видимо, предшествует окисление смоляных кислот. Сравнительно легкая окисляемость смоляных кислот и их последующая циклизация до лактонов и эфиров известна и для смоляных кислот канифоли в кислых средах (Beck et.al., 1964).

Вторая (МБ-61, 64, 12) и третья (МБ-22, 60) группы четко отличаются от первой тем, что имеют полосу поглощения непредельных связей $R_1R_2C{=}CHR_3$ при 792 $см^{-1}$, которая отсутствует у первой. Это поглощение можно отнести к характеристической частоте сопряженной двойной связи вблизи колец гидрофенантреновой системы, характерной для пимаровой кислоты (Alekseeva, Samarina, 1966). Именно наличие ароматических связей характерно для ископаемых смол из второй и третьей группы. Ароматические связи в структуре ископаемой смолы из Стародубское ранее было зафиксированы также с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (Bechtel et al., 2016). Пимаровая кислота обладает сравнительно большой стойкостью по отношению к кислороду (Орлов, Успенский, 1936). Видимо поэтому, для этих видов смол наблюдается преобладание полосы карбонильной группы С=О в кислотной группировке (1700>1730 $см^{-1}$).

Кроме того, для них наблюдается одинаковая интенсивность полос поглощения кислотных и сложноэфирных групп С–О (1250 ≈ 1160 $см^{-1}$). Характерным для ископаемых смол из второй и третьей группы является наличие ароматических связей. Ароматические связи в структуре ископаемой смолы из Стародубское ранее было зафиксированы также с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (Bechtel et al., 2016).

Различие между второй и третьей группами образцов состоит в том, что полосы при 1600, 792 и 888 $см^{-1}$ более слабее для последней. Кроме того, полоса при 1085 $см^{-1}$ (группы С–О в спиртах) наблюдается только у второй группы.

Полученные спектроскопические результаты дают основание провести видовую диагностику изученных разновидностей ископаемых смол Сахалина. Первая группа по спектральным признакам близка к румэниту, вторая группа — к геданиту, а третья — к ретиниту.

Известно, что эти разновидности смол имеют разную химическую составляющую. Геданит состоит, главным образом, из полимеров и сополимеров дитерпеновых

карбоновых кислот лабданового типа, янтарную кислоту не содержит, что и придает ему свойство хрупкости (Anderson et al., 1992). Ретинит относится к семейству смол, которые не имеют полимерной структуры (Streibl et al., 1976) и обладает трициклическим углеродным скелетом дитерпеновых карбоновых кислот, таких как абиетиновая, изопимаровая и пимаровая. Румэнит обладает лабдановым скелетом, но в отличие от геданита содержит янтарную кислоту (Anderson et al., 1992), что делает эту смолу вязкой и поэтому представляет интерес для ювелирной промышленности.

Поскольку геданит и ретинит (хрупкие ископаемые смолы) залегают совместно с углем, можно предположить, что они образовались при фоссилизации живицы в анаэробной среде заболоченных почв и торфяников (что подтверждается видовым составом растений и насекомых, которые указывают на обширную заболоченную среду хвойного леса того времени на Сахалине), претерпев преобразования, обусловленные химизмом вмещающего угольного пласта. Наличие ароматических связей на ИК-спектрах показывает, что изменения исходной живицы хрупких образцов смол происходили в условиях отличных от таковых вязких смол. Процесс ароматизации был важной частью процесса созревания хрупких смол.

Румэнит (вязкая ископаемая смола) на начальном этапе образовывался в процессе захоронения и окисления живицы в аэробной среде, о чем говорит преобладающая роль групп сложноэфирного характера. Присутствие янтарной кислоты в структуре румэнита, также следует приписать окислительным процессам. Как было показано нами ранее в эксперименте по нагреванию сукцинита (Мартиросян, Богдасаров, 2014), с целью подтверждения гипотезы С. С. Савкевича (1980) и других авторов (Stout et.al., 2000) о том, что румэнит представляет собой продукт термической эволюции сукцинита, на ИК-спектрах нагретых образцов сукцинита, мы, действительно, наблюдали полосы характерные для ИК-спектров румэнита, в том числе появление группы >C=CH в цикле, образовавшейся, возможно, за счет дегидрогенизации двойных экзоциклических связей $>C=CH_2$, поскольку интенсивность последней снижается, по сравнению с исходным образцом сукцинита. Еще П. Х. Дамс предполагал, что румэнит мог образоваться при сильном прогреве вмещающих отложений перекрывающими их лавовыми потоками (Dahms, 1901). Следовательно, уже после фоссилизации ископаемой смолы катагенетические процессы действительно могли играть важную роль при образовании румэнита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный выше обзор находок ископаемых смол убедительно показывает достаточно широкое их распространение на Южном Сахалине. Приведенные результаты инфракрасной спектроскопии подтверждают предположение С. С. Савкевича о том, что ископаемые смолы, найденные в бассейне р. Найба и смолы морского побережья Охотского моря не идентичны. Показано, что помимо румэнита (имеющего высокий утилитарный потенциал) на данной территории встречаются хрупкие смолы, такие как ретинит и геданит. Причем все они могут встречаться как в пойме р. Найба, так и на морском побережье, куда попадают в результате вымывания с территории Лопатинского угольного месторождения.

Совместное нахождение вязких и хрупких смол служит подтверждением гипотезы о том, что их происхождение связано не столько с различиями в исходном материале живицы и/или видовой принадлежностью растений, сколько с геологической историей, а именно с особенностями процесса фоссилизации на стадиях диагенеза, катагенеза и гипергенеза.

Проведенное исследование распространения ископаемых смол позволяет определить направление поисков их промышленных скоплений помимо уже известных

Взморьевской, Найбинской, Стародубской и Фирсовской россыпей. Поскольку в данном регионе содержится несколько видов сырья, то промышленной оценке смолоносности должна предшествовать работа по диагностике сырья, которая позволит получить важную информацию о возможности их полноценного использования в различных отраслях хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аленичева А. А., Лызганов А. В., Чумаков Л. М. и др. Полезные ископаемые. Драгоценные и поделочные камни. Янтарь. // Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:1 000 000 (третье поколение). Сер. Дальневосточная. Лист L-(53), 54. Южно-Сахалинск. Объясн. записка. СПб: ВСЕГЕИ, **2021**. С. 297—299.

Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. Брест: БрГУ, **2017**. 216 с.

Богдасаров М. А., Бушнев Д. А., Голубев Е. А., Ковалева О. В., Шанина С. Н. Янтарь и янтареподобные ископаемые смолы Евразии: Ч. 1—2. // Изв. вузов. Геология и разведка, **2008**: Ч. 1: Инфракрасная спектрометрия, дифференциальный термический анализ. № 4. С. 23—30; Ч. 2: Пиролитическая газовая хроматография, хромато- масс-спектрометрия, аминокислотный анализ, электронная и атомно-силовая микроскопия. № 5. С. 27—32.

Брылкин А. Д. Письма с Сахалина // Зап. Сиб. отд. ИРГО. **1864**. Кн. 7. С. 5—50.

Василевский А. А. Грищенко В. А., Пашенцев П. А. и др. Раскопки памятников I тыс. до. н. э. на острове Сахалин в 2013 году // Проблемы археологии, этнографии, антропологии Сибири и сопредельных территорий. Новосибирск: Изд-во Ин-та археологии и этнографии СО РАН, **2013**. С. 191—194.

Венюков М. И. Опыт военного обозрения Русских границ в Азии. СПб: Тип. В. Безобразова и К°, **1873**. 580 с.

Геологические и биотические события позднего эоцена — раннего олигоцена на территории бывшего СССР. Часть 1: Региональная геология верхнего эоцена и нижнего олигоцена. М.: ГЕОС, **1996**. 489 с.

Гордина Р. Н., Макарова Н. С., Разорителева Т. С. и др. Полезные ископаемые Сахалинской области. Южно-Сахалинск: Сахалинское книжное издательство, **2002**. 120 с.

Длусский Г. М. Муравьи сахалинского янтаря (палеоцен?) // Палеонтологический журнал. **1988**. № 1. С. 50—61.

Добротворский М. М. Южная часть острова Сахалин // Изв. Сиб. отд. РГО. **1870**. Т. 1. № 2/3. С. 18—34.

Жерихин В. В. Развитие и смена меловых и кайнозойских фаунистических комплексов. М.: Наука, **1978**. 198 с.

Жижин А. Д. Современные прибрежно-морские россыпи янтаря на восточном побережье Сахалина // Литология и полезные ископаемые. **1977**. № 2. С. 133—137.

Захарова М. А. Литология палеогеновых отложений Сахалина и условия их образования. Новосибирск: Наука, **1973**. 108 с.

Кодрул Т. М. Фитостратиграфия палеогена Южного Сахалина. М.: Наука, **1999**. 150 с.

Лопатин И. А. Рапорт горного инженера Лопатина к г. генерал-губернатору Восточной Сибири // Горный журнал. **1870**. № 10. С. 47—71.

Макарова Е. Ю., Маслова Е. Е., Марек Я. Исследование ископаемых смол и янтарей // Георесурсы. **2017**. Спецвыпуск. Ч. 2. С. 249—255.

Мартиросян О. В., Богдасаров М. А. Ископаемые смолы: диагностика, классификация и структурные преобразования в условиях термального воздействия // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2014**. № 4. С. 10—15.

Мерцалов Г. В. Горная и горнорудная промышленность в 1915 г. // Известия ЦВПК. **1916.** № 46 с. 3—4.

Невельский Г. И. Подвиги русских морских офицеров на крайнем востоке России 1849—1855. Приамурский и Приуссурийский край: посмертные записки адмирала Невельского. СПб: Русская скоропечатня (Л. С. Нахимова), **1878**. 424 с.

Недра Сахалинской области. Южно-Сахалинск: ООО Изд-во «Сахалин-Приамурские ведомости», **2013**. 120 с.

Савкевич С. С. Состояние изученности и перспективы янтареносности СССР // Советская геология. **1973**. № 5. С. 48—55.

Савкевич С. С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол // Самоцветы. Л.: Наука, **1980**. С. 17—28.

Смехов Е. М. Геологическое строение Сахалина // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1947**. № 1. С. 115—122.

Шмидт Ф. Б., Глен П. П. Труды Сибирской экспедиции Императорского Русского Географического общества. 1864—1886: Исторические отчеты о физико-географических исследованиях. СПб: Тип. В. Безобразова и К°, **1866**. 119 с.

Varieties of Fossil Resins of South Sakhalin and Their Molecular Composition

O. V. Martirosyan[a,*] and M. A. Bogdasarov[b,]**

[a] Geological Institute RAS, Moscow, Russia
[b] Pushkin Brest State Uneversity, Brest, Republic of Belarus
** e-mail: mov@ginras.ru*
*** e-mail: bahdasarau@gmail.com*

This article provides the first up-to-date overview of the history of fossil resin finds in the southern part of Sakhalin Island. On the base of little-known facts and casual references scattered in geological literature, main locations of the amber-like fossil resins are reviewed and described. Peculiarities of their molecular composition were studied, and, for the first time, it has been done for resins from Moneron Island. The assumption of S. S. Savkevich about mineralogical non-identity of resins from the coast of the Sea of Okhotsk and the Naiba river basin was analytically confirmed. It is shown that the resins are represented not only by a ductile variety — rumenite, but also by brittle ones — gedanite and retinite, which can't be used as jewelry raw materials.

Keywords: fossil resins, rumenite, gedanite, retinite, infrared spectroscopy, Sakhalin Island

REFERENCES

Alekseeva I. A., Samarina L. A. The question of the chemical structure of amber. *Chemistry of Natural Compounds*. **1966**. V. 2. N 6. P. 351—356.

Alenicheva A. A., Lyzganov A. V., Chumakov L. M. et al. Mineral resources. Precious and ornamental stones. Amber. In: *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:1 000 000 (third generation). Ser. Far Eastern. Sheet L-(53), 54. Yuzhno-Sakhalinsk*. Explanatory note. Saint Petersburg: VSEGEI, **2021**. P. 297—299 (*in Russian*).

Anderson K. B., Winans R. E., Botto R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere — II. Identification, classification and nomenclature of resinites. *Organic Geochem*. **1992**. Vol. 18(6). P. 829—841 (*in Russian*).

Asiatic pilot: East coast of Siberia, Sakhalin Island and Chosen. Washington: Govt. Print. Off U. S., **1918**. Vol. 1. 412 p. (*in Russian*).

Baranov V., Andersen T., Perkovsky E. E. Orthoclads from Eocene amber from Sakhalin (Diptera: Chironomidae, Orthocladiinae). *Insect Syst. Evol*. **2014**. Vol. 46. N 4. P. 359—378.

Bechtel A., Chekryzhov I. Y., Nechaev V. P., Kononov V. V. Hydrocarbon Composition of Russian Amber from the Voznovo Lignite Deposit and Sakhalin Island. *Int. J. Coal. Geol.* **2016**. Vol. 167. P. 176—183.

Beck C. W., Wilbur E., Meret S. Infrared spectra and the origin of amber. *Nature*. **1964**. Vol. 201. P. 256—257.

Bogdasarov M. A. Amber and other fossil resins of Eurasia. Brest: BrSU, **2017**. 216 p. (*in Russian*).

Bogdasarov M. A., Bushnev D. A., Golubev E. A., Kovaleva O. V., Shanina S. N. Amber and amber-like fossil resins of Eurasia: Ch. 1—2. *Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor.* **2008**: Ch. 1: Infrared spectrometry, differential thermal analysis. N4. P. 23—30; Ch. 2: Pyrolytic gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, amino acid analysis, electron and atomic force microscopy. N 5. P. 27—32 (*in Russian*).

Brylkin A. D. Letters from Sakhalin. *Zapiski Siberian Branch IRGO.* **1864**. Vol. 7. P. 5—50. (*in Russian*).

Dahms P. Mineralogische Untersuchungen uber Bernstein. 8. Ein beitrag zur Constitutionsfrage des bernshteins. In: *Schriften der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig, Neue Folge*. Bd. 10. H 2. Danzig, **1901**. S. 243—257.

Dietrich C. H., Perkovsky E. E. First record of Cicadellidae (Insecta, Hemiptera, Auchenorrhyncha) from Eocene Sakhalinian amber. *ZooKeys*. **2019**. Vol. 886. P. 127—134.

Dlussky G. M. Ants of Sakhalin amber (Paleocene?). *Paleontol. J.* **1988**. N 1. P. 50—61 (*in Russian*).

Dobrotvorsky M. M. Southern part of Sakhalin Island. *Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor.* **1870**. Vol. 1. N 2—3. P. 18—34 (*in Russian*).

Erman A. Reise um die Erde durch Nord-Asien und die beiden Oceane in den Jahren 1828, 1829 und 1830. Berlin. **1848**. Bd. 3. 591 p.

Geological and Biotic Events of the Late Eocene-Early Oligocene in the Former USSR. Part 1: Regional Geology of the Upper Eocene and Lower Oligocene. Moscow: GEOS, **1996**. 489 p. (*in Russian*).

Golubev Y. A., Martirosyan O. V. The structure of the natural fossil resins of North Eurasia according to IR– spectroscopy and microscopic data. *Phys. Chem. Minerals*. **2012**. Vol. 39. N 3. P. 247—258.

Gordina R. N., Makarova N. S., Razoriteleva T. S. et al. Mineral resources of the Sakhalin Oblast. Yuzhno-Sakhalinsk: Sakhalin Book Publishing House, **2002**. 120 p. (*in Russian*).

Iwasaki Chôzô. The *Coal* and the Amber of Kuji. In: *Technology Reports of the Tohoku Imperial University*. **1927**. Vol. 6. N 3. P. 23—28.

Kodrul T. M. Phytostratigraphy of the Palaeogene of Southern Sakhalin. Moscow: Nauka, **1999**. 150 p. (*in Russian*).

Kononov V. V., Smyshlyaeva O. P., Zelenski M. E. Structural Features and Composition of Amber from Placers on the East Coast of Sakhalin Island. In: *Biogenic — Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems, Lecture Notes in Earth System Science*s. Springer International Publishing Switzerland, **2016**. P. 97—107.

Kosmowska-Ceranowicz B. Atlas widm w podczerwieni żywic kopalnych świata, subfosylnych i niektórych imitacji bursztynu [Infrared spectra atlas of fossil resins, subfossil resins and selected imitations of amber] / In: *Widma IR żywic świata. Charakterystyka ich holotypó [ATLAS Infrared spectra of the World's resins. Holotype Characteristics]*. Warszawa: Wyd. PAN Muzeum Ziemi, **2015**. P. 5—210.

Kosmowska-Ceranowicz B., Pielińska A. Infrared spectra of amber and other resins — results of research by Vladas Katinas. In: *International symposium «Amberif 2018»*. Book of abstract. **2018**. P. 124—128.

Kosmowska-Ceranowicz B. Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS). *Estudios del Museo de ciencias naturals de Alava*. **1999**. Vol. 14. N 2. P. 73—117.

Lopatin I. A. Report of Mining Engineer Lopatin to the Governor-General of Eastern Siberia. *Mining J.* **1870**. N 10. P. 47—71 (*in Russian*).

Makarova E. Yu., Maslova E. E., Marek Ya. Investigation of fossil resins and amber. *Georesources*. **2017**. Special issue. Pt. 2. P. 249—255 (*in Russian*).

Martirosyan O. V., Bogdasarov M. A. Fossil resins: diagnostics, classification and structural transformations under thermal influence. *Vestnik IG Komi SC Ural Branch of RAS*. **2014**. N 4. P. 10—15 (*in Russian*).

Mertsalov G. V. Mining and mining industry in 1915. *Proc. TsVPK*. **1916**. N 46. P. 3—4 (*in Russian*).

Naglik B., Mroczkowska-Szersze´M, Duma´nska-Słowik M. et.al. Fossil resins — constraints from portable and laboratory Near-infrared Raman Spectrometers. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Paper 104.

Nevelskiy G. I. Feats of Russian naval officers in the extreme east of Russia 1849—1855. Priamursky and Pri-Ussuriysky region: posthumous notes of Admiral Nevelsky. Saint Petersburg: Russkaya Skoroprintnya (L. S. Nakhimova), **1878**. 424 p. (*in Russian*).

Pa´nczak J., Kosakowski P., Zakrzewski A. Biomarkers in fossil resins and their palaeoecological significance. *Earth-Science Reviews*. **2023**. Vol. 242 (104455).

Rasnitsyn A. P., Quicke D. L.J. History of Insects., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, **2002**. 517 p.

Savkevich S. S. New in mineralogical study of amber and some other fossil resins. In: *Samotsveti*. Leningrad: Nauka, **1980**. P. 17—28 (*in Russian)*.

Savkevich S. S. State of the study and prospects of amberisation of the USSR. *Soviet Geology*. **1973**. N 5. P. 48—55 (*in Russian*).

Schmidt F. B., Glen P. P. Proceedings of the Siberian Expedition of the Imperial Russian Geographical Society. 1864—1886: Historical reports on physico-geographical researches. St. Petersburg: V. Bezobrazov and Co, **1866**. 119 p. (*in Russian*).

Smekhov E. M. Geological structure of Sakhalin. *Proc. USSR Acad. Sci. Ser. Geol*. **1947**. N 1. P. 115—122 (*in Russian*).

Subsoil of the Sakhalin Region. Yuzhno-Sakhalinsk: Sakhalin-Priamurskie vedomosti, **2013**. 120 p. (*in Russian*).

Stach P., Martinkutė G., Šinkūnas P. et.al. An attempt to correlate the physical properties of fossil and subfossil resins with their age and geographic location. *J. Polymer Engin*. **2019**. Vol. 39. P. 716—728.

Stout E. C., Beck C. W., Anderson K. B. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber*). Phys. Chem. Miner.* **2000**. N 27. P. 665—678.

Szadziewski R, Sontag E. A new species of *Forcipomyia* from Paleocene Sakhalin amber (Diptera: Ceratopogonidae). *Polish J. Entomol.* **2013**. Vol. 82. P. 59—62.

Vasilevskiy A. A. Grishchenko V. A., Pashentsev P. A. et al. Excavations of monuments of the I millennium BC on Sakhalin Island in 2013. In: *Problems of archaeology, ethnography, anthropology of Siberia and adjacent territories.* Novosibirsk: Inst. Archeology and Ethnography SB RAS, **2013**. P. 191—194 (*in Russian*).

Venyukov M. I. Experience of military review of the Russian borders in Asia. Saint Petersburg: V. Bezobrazov and Co, **1873**. 580 p. (*in Russian*).

Wang H.A Mineralogical study of amber from Xixia region, Henan Province. *Acta Mineralogica Sinica*. **1989**. N 9(4). P. 338—344.

Zakharova M. A. Lithology of Paleogene sediments of Sakhalin and conditions of their formation. Novosibirsk: Nauka, **1973**. 108 p. (*in Russian*).

Zherikhin V. V. Development and change of Cretaceous and Cenozoic faunal complexes. Moscow: Nauka, **1978**. 198 p. (*in Russian*).

Zhizhin A. D. Modern coastal-marine placers of amber on the eastern coast of Sakhalin. *Lithol. Miner. Res.* **1977**. N 2. P. 133—137. (*in Russian*).