Часть 7. АКТУАЛЬНЫЕ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Е. В. Белогуб

Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе bel@mineralogy.ru

Современные методы количественного минералогического анализа

В основе разработки технологий обогащения и переработки руд и неметаллического сырья, наряду с химическим, лежит минералогический анализ. В отличие от задач, связанных с выяснением генезиса руд, технологическая минералогия базируется на анализе усредненных представительных проб и количественном подходе. К сожалению, последняя справочная литература, посвященная методам минералогическая..., 1990; Джонс, 1991]. С тех пор аналитические методы значительно усовершенствовались, в основном, за счет широкого внедрения компьютерных анализаторов изображения и методов микрогеохимического картирования. Бурно развиваются методы рентгеновской томографии. Цель данного обзора – знакомство с современными подходами технологической минералогии и областями их применения.

Основные задачи минералогического анализа для оценки руд связаны с прогнозом поведения сырья при рудоподготовке и обогащении и выяснением распределения полезных компонентов между минералами-концентраторами. В связи с этим, задачи минералогических методов можно разбить на три группы: 1) анализ размеров и формы выделения минералов; 2) количественное определение минерального состава руд; 3) выяснение баланса компонентов, распределенных между различными минеральными формами. Решение этих задач предваряет идентификация минералов.

Для **определения размеров и формы выделений** минералов применяются прямые методы измерений на макроскопическом уровне и с использованием оптических микроскопов. Для тонкодисперсных материалов применяются косвенные методы оценки размеров кристаллитов при помощи рентгеноструктурных и химических методов.

Оптико-микроскопическое определение морфологии минералов сводится к определению линейных и площадных размеров плоских сечений в шлифах и аншлифах природных образцов. Определенные этим методом размеры будут заведомо меньше истинных. Представительность морфологического анализа зависит от текстурно-структурной вариабельности руд и количества проанализированных образцов. Применяются ручные и компьютерные методы. В настоящее время существует множество анализаторов изображения. Наиболее доступным является программный пакет ImageTool. Специальные программные продукты разработаны производителями оптических микроскопов (Karl Zeiss, Olympus и др.). Из специализированных продуктов, предназначенных для обогатительных фабрик, в России наиболее популярны комплексы SIAMS (www.siams.com), адаптированные для решения материаловедческих и минералого-технологических задач. Ручные методы значительно более трудоемки, но компьютерный анализ зависит от качества изготовления препарата, а повышение его качества требует активного вмешательства аналитика.

Как при ручном, так и при компьютерном анализе используются следующие морфологические характеристики. Длина большой оси (amax) – длина самой длинной линии, которую можно провести на объекте. *Длина малой оси* (amin) – длина самой короткой линии, которую можно провести на объекте перпендикулярно большой оси. Плошадь (S) – при ручной работе измерения проволятся при помощи палеток. в настоящее время плошаль и описанные лалее параметры измеряются исключительно в цифровом режиме. Среди измеряемых параметров важен *периметр* (Perimeter, P). Расчетные характеристики включают в себя удлиненность – отношение длин большой и малой осей amin/amax: коэффициент равен 1. если объект изометричный: приближенность к кругу (Roundness), компактность (Compactness) и ферет-диаметр (Feret diameter). Приближенность к кругу рассчитывается как $4\pi S/P^2$ и варьирует от 0 до 1 (для круга). Ферет-диаметр – диаметр круга, имеющего ту же площадь, что и объект, и рассчитывается как $\sqrt{(4S/\pi)}$. Компактность (Compactness) рассчитывается как $\sqrt{(4S/\pi)/a_{max}}$, характеризует приближенность к кругу и варьирует от 0 до 1 (круг). Морфологические характеристики применяются для оптимизации схем дробления и прогноза поведения руды в гидрометаллургических процессах.

Отойти от исследования плоских сечений позволяет интенсивно развивающийся метод рентгеновской микротомографии (X-Ray Tomography). Принцип работы заключается в получении последовательных срезов – изображений образца в соответствии с рентгеновской плотностью составляющих образец минералов и последующем компьютерном анализе этих изображений. Метод позволяет индивидуализировать частички размером около 10 мкм, выявить особенности их поверхности. Однако пока метод не находит широкого применения из-за высоких требований к компьютерам и длительности эксперимента, а в конечном итоге – из-за стоимости анализа.

При анализе минеральных смесей, содержащих частицы менее 1–5 мкм, применяется оценка степени кристалличности и размеров кристаллитов по форме дифракционного максимума на рентгенограммах. Соответствующие опции присутствуют в программных пакетах практически всех современных рентгеновских дифрактометров (Phillips, Brucker, Shimadzu).

Для количественного минералогического анализа используются визуальномакроскопические, оптико-микроскопические, электронно-микроскопические, рентгенфлюоресцентные, рентгеноструктурные методы. Количественный минералогический анализ выполняется только для представительных усредненных проб, соответственно, производится в препаратах, изготовленных из дробленого материала.

Традиционный метод количественного анализа – разделение руды (сырья) на мономинеральные фракции с контролем их чистоты и их взвешивание. Подход оправдывается в случае, если разделение (или выделение интересующих минералов) можно реализовать по физическим свойствам – плотности, магнитности, электропроводности и т.п. Оценка минеральных включений в этом случае требует проведения дополнительных работ.

Также традиционно применяются приближенно-количественный метод минералогического анализа тяжелых концентратов при помощи бинокулярного микроскопа, аналогичный анализу шлихов. Анализ проводится статистическим методом – путем подсчета зерен каждого минерала в гранулометрических фракциях. Качество анализа зависит от квалификации и аккуратности аналитика. Метод трудоемок. Точность метода различна для разных концентраций минералов и зависит от количества просмотренных зерен в соответствии с формулой $\delta = 0.67 \sqrt{(A(100 - A)/n)}$, где A – содержание минерала (%), n – количество зерен.

Оптико-микроскопические методы позволяют одновременно определить количество минерала, оценить его размеры и выявить включения. Применяются как ручные, так и компьютерные методы анализа. Ручной количественно-минералогический анализ может быть статистическим (аналогично шлиховому методу, основан на подсчете количества зерен минералов, является приближенно-количественным и требует гранулометрической однородности препарата); линейным (измеряются суммарные линейные размеры каждого минерала в пределах препарата или части препарата, возможно измерение по максимальной длине или в серии параллельных сечений); площадным (при помощи палеток измеряется суммарная площадь сечений каждого минерала). Компьютерные методы позволяют значительно ускорить анализ. Ограничения при использовании компьютерных методов связаны с качеством полировки препарата, а также сложностью разделения минералов по оптической плотности и диагностики нерудных минералов.

Наиболее прогрессивными для количественного анализа руд на сегодня являются методы, основанные на анализе изображения полированного препарата в характеристических лучах элементов. Самый распространенный программный продукт – QEMSCAN к СЭМ фирмы Phillips. Пакет содержит базу данных минералов и может быть адаптирован к конкретным рудам. Применение ограничено размером зерен – выделения менее 10 мкм и тесные тонкозернистые сростки не идентифицируются в качестве различных минералов. Есть сложности в работе с изоморфноемкими минералами и минералами с близким химическим составом. Точность метода зависит от возможности разделения минералов, а вероятность обнаружения редких минералов и их количественной оценки – от количества проанализированных зерен.

Для работы с тонкодисперсными рудами и сырьем (бокситы, глины) предпочтительно применение рентгеноструктурного полнопрофильного анализа методом Ритвельда. Метод основан на подборе оптимальной теоретической дифрактограммы минеральной смеси с наименьшим отклонением от экспериментальной. Программные пакеты к современным дифрактометрам, как правило, содержат опции количественной оценки. Существуют специализированные программы с более широкими возможностями, такие как QUANTA (бесплатный продукт для научных и образовательных целей), SIROQUANT и другие, которые позволяют оценить количество не только кристаллических, но и рентгеноаморфной составляющих и ввести поправки на текстурирование. Точность метода уступает точности оптико-микроскопических и микрогеохимических методов, но может быть значительно улучшена для однотипных проб с контролем более точными методами РКФА, таких как методы внутреннего эталона, добавки исследуемого вещества.

Определение баланса полезного компонента между минеральными фазами особенно важно для компонентов, которые присутствуют в виде изоморфной примеси или микровростков собственных минералов в рудо- или породообразующих. Для решения этой задачи выполняются химические анализы монофракций минералов, фазовый химический анализ путем стадиального растворения минералов-носителей искомого компонента. При сравнительно высоких содержаниях эффективно применение картирования в характеристических лучах при помощи рентгенофлюоресцентных анализаторов (Shimadzu, Horiba, Phillips и др.) и СЭМ (Phillips, Jeol, Tescan и др.). Высокочувствительный современный метод, используемый для определения содержаний рассеянных элементов – ИСП-МС с лазерной абляцией вещества. Локальность метода – до 30 мкм и ниже. Методические сложности связаны со сложностью изготовления эталонов. Метод пока не получил широкого распространения как количественный из-за высокой стоимости.

Для проверки результатов количественного минералогического анализа применяют пересчет данных химического анализа на номинальный минеральный состав с учетом имеющихся данных о составе изоморфноемких соединений.

Данный обзор был бы невозможен без участия автора в конференции MEI'12 (www.min-eng.com), организованной Б. Уилсом (г. Кардифф, Великобритания), которому автор искренне признателен. Информация о программных пакетах для КРФА предоставлена П. В. Хворовым, консультации о компьютерных анализаторах изображения – К. А. Новоселовым.

> **В. Н. Огородников, Ю. А. Поленов, А. Н. Савичев** Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург FGG.GL@m.ursmu.ru

Поведение редких металлов и редкоземельных элементов в кианитовых рудах Кольского полуострова и Урала

С докембрием связана значительная масса редкоземельных руд в пегматитах, щелочных, редкометальных гранитах и карбонатитах с высокими концентрациями редких и редкоземельных минералов (P3M). На верхний протерозой приходится главный докембрийский максимум P3M в крупных месторождениях различных типов, в том числе и кианитовых. В фанерозойских структурах аналогичные месторождения размещаются в докембрийских блоках в тесных пространственных и генетических связях с наиболее глубинными субмантийными расплавами субщелочных гранитоидов и карбонатитов. Эти ассоциации, как известно, структурно приурочены к зонам длительно развивающихся глубинных разломов рифтогенной природы, где широко развиты месторождения кианитовых кварцитов [Беляев и др., 1996; Огородников и др., 2007; Коротеев и др., 2010].

В настоящее время выделено две группы продуктивных метаморфогеннометасоматических пород, обогащенных высокоглиноземистыми минералами: 1) стратифицированные горизонты в толще плагиогнейсов раннего архея и протерозоя, широко проявленные в Карелии и на Кольском п-ове (свита Кейв) – глиноземистая (кианитовая) формация щитов и древних платформ (метаморфогенный, кейвский тип) и 2) нестратифицированные метасоматические породы, слагающие внутренние и внешние шовные зоны гнейсовых блоков, полифациальных метаморфических комплексов андалузит-силлиманитового и кианит-силлиманитового термодинамических типов – глиноземистая формация складчатых поясов (гидротермально-метасоматический, уральский тип) [Коротеев и др., 2011; Огородников и др., 2012].

Для большинства зональных метаморфических комплексов Кольского полуострова, Карелии, Сибири кианит- и силлиманитсодержащие породы слагают определенные зоны метаморфизма и развиваются по постархейским пелитовым толщам.



Рис. 1. Поведение средних содержаний элементов (а) и РЗЭ, нормированных к хондриту, (б) во вмещающих породах месторождений кианита Кейв и Урала

Зоны обогащения высокоглиноземистыми минералами приурочены к шовным зонам с активным проявлением метасоматоза и окварцевания, с образованием метаморфогенного, метаморфогенно-метасоматического и метасоматического типов оруденения. При изучении генезиса месторождений неметаллических полезных ископаемых чаще всего не анализируется поведение рудных, редкометальных, редкоземельных, благородных и радиоактивных элементов. Эти элементы, находясь в виде изоморфных или механических примесей в этих минералах, характеризуют ультраметаморфические, магматические, постмагматические и гидротермальных процессы, которые происходили от докембрия до фанерозоя.

Таблица

Эле-	Кей	і́вы	Ур	ал	Эле-	Кей	і́вы	Урал		
менты	Хср	σ	Хср	σ	менты	Хср	σ	Хср	σ	
Li	47.98	50.08	1.14	1.22	Cs	4.27	3.98	0.67	1.05	
Be	1.76	1.51	0.67	0.57	Ba	285.08	242.38	157.28	189.27	
Sc	12.54	6.78	12.01	11.03	La	37.73	27.42	10.54	8.8	
Ti	4008.62	3076.77	1961.28	2601.05	Ce	75.09	55.12	23.2	19.09	
V	140.73	102.41	104.86	83.62	Pr	9.2	6.54	3.01	2.57	
Cr	275.55	592.38	296.27	456.47	Nd	33.97	23.75	12.36	10.43	
Mn	666.79	525.04	413	525.82	Sm	5.92	3.79	2.66	1.95	
Со	23.51	30.01	17.12	27.61	Eu	1.24	0.62	0.62	0.51	
Ni	132.02	290.48	112.16	167.01	Gd	6.27	3.53	2.6	1.88	
Cu	11.93	7.55	49.26	64.76	Tb	0.68	0.31	0.43	0.31	
Zn	56.29	31.23	40.05	48.24	Dv	3.58	1.46	2.65	1.95	
Ga	18.59	9.16	7.51	6.96	Но	0.65	0.25	0.55	0.42	
Ge	1.93	1.11	7.24	6.77	Er	1.71	0.71	1.52	1.18	
Rb	53.53	45.59	29.52	45.05	Tm	0.25	0.12	0.22	0.17	
Sr	62.11	58.34	83.2	132.65	Yb	1.72	0.91	1.36	1.09	
Y	12.32	4.49	17.28	17.85	Lu	0.27	0.16	0.21	0.17	
Zr	181.5	225.98	34.37	31.22	Hf	5.48	6.47	1.06	0.94	
Nb	9.86	6.75	2.1	2.27	Та	0.82	0.62	0.11	0.19	
Мо	0.54	0.49	5.53	7.4	W	1.37	1.87	0.86	0.75	
Ag	0.54	0.32	0.02	0.02	Tl	0.7	0.71	0.14	0.16	
Cd	0.05	0.05	0.17	0.24	Pb	13.62	10.96	26.49	46.4	
Sn	4.32	3.14	0.64	0.58	Bi	1.01	1.98	0.2	0.21	
Sb	0.28	0.33	0.52	1.05	Th	11.94	10.6	2.71	1.45	
Те	0.04	0.04	0.13	0.08	U	2.71	2.53	2.92	1.41	

Статистические параметры содержаний редких, редкоземельных, благородных и радиоактивных элементов во вмешающих породах Кейв и Урада (г/т)



Рис. 2. Поведение среднестатистических содержаний (Хср) редких и редкоземельных элементов (1 – метаморфогенные, 2 – метасоматические, 3 – оторочки кварцевых жил, 4 – порфиробластические кианиты зон перекристаллизации) (а) и РЗЭ, нормированных к хондриту, (б) в кианитах разных морфогенетических типов Кейв и Урала.

Большие Кейвы – уникальная провинция высокоглиноземистых кристаллических сланцев докембрия на Кольском полуострове [Бельков, 1963; Лутц, 1967; Войтеховский, 2010]. Уральские месторождения кианита размещаются в гнейсовых толщах докембрийского возраста и весьма схожи с месторождениями свиты Кейв, но уступают им по масштабам [Коротеев и др., 2011; Огородников и др., 2012].

Вмещающие породы кианитовых месторождений Кейв и Урала были проанализированы методом ICP MS на приборе ELAN 9000 DRC-е. Среднестатистические значения содержаний редких, редкоземельных, благородных и радиоактивных элементов приведены в таблице. Из таблицы видно, что вмещающие породы Кольского полуострова по Li, Be, Ti, Rb, Zr, Nb, Sn, Ba, La, TR (Се-группы), Hf, Ta, Bi, Th количественно превосходят породы Урала. Сопоставление распределения РЗЭ в породах, вмещающих кианитовые месторождения кейвской серии и уральских месторождений, показало, что они имеют однотипную направленность, но в породах Кольского полуострова количество РЗЭ выше (рис. 1). Это обусловлено более масштабными процессами метаморфизма, ультраметаморфизма, широкого развития процессов щелочного магматизма и карбонатитов, создающих редкоземельную специализацию докембрия по отношению к фанерозою.

Выделенные разновидности кианитов были проанализированы методом ICP MS. Установлено, что наиболее высокие содержания РЭ и РЗЭ характерны для метаморфогенных руд и наибольший разброс значений характерен для редкоземельных элементов (рис. 2).

Факторный анализ, выполненный в программе STATISTICA-7 (метод главных компонент с варимаксным вращением) по всей совокупной выборке кианитов Кольского полуострова (кейвская серия) и Урала, показал, что наиболее значимый фактор-1 характеризует метаморфогенный тип кианитов, образующихся в докембрийских породах с широким развитием щелочных магматических плутонов, с которыми связана редкоземельная минерализация:

$$Y$$
, La , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu , Th , U

Фактор-1 – 13.09

Фактор-2 характеризует обстановку внедрения щелочных и субщелочных гранитоидов, пегматитов (Li-Be направленности), сопровождаемых процессами альбитизации, грейзенизации, мусковитизации и формирования метаморфогенно-метасоматических кианитов, представленных радиально-лучистыми, тонко-призматическими разностями:

Li, Be, Na, Sc, Mn, Co, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, Tl

_

Фактор-2 – 7.9

Фактор-3 характеризует развитие гидротермально-метасоматических процессов, сопровождаемых формированием метасоматических кианитовых кварцитов с кианитом игольчатого облика, образующим радиально-лучистые агрегаты, отложением сульфидов, циркона, тантало-ниобатов и урановой минерализации:

$$Cu, Zr, Nb, Ag, Sn, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, U$$

Фактор-3 – 7.32

Фактор-4 характеризует зоны переотложения сидерофильных элементов в зонах кислотного выщелачивания, интенсивной мусковитизации (фукситизации) и

перекристаллизации кианитов с образованием хорошо окристаллизованных, крупнопорфиробластовых кристаллов кианита, большим количеством включений гематита и игольчатого рутила, от которых сложно избавиться при обогащении:

Ti, V, Cr, Mn, Co, Ga, Ge

Фактор-4 – 3.8

Фактор-5 характеризует позднюю стадию образования метасоматического игольчатого кианита, претерпевшего активное расщепление, с образованием сферолитов и конкреций и осаждением висмута, молибдена и теллуридов:

Фактор-5 – 2.64

Факторный анализ показал, что наиболее значимые преобразования пород сопровождаются, прежде всего, резкими изменениями в поведении РЗЭ.

Результаты химических анализов говорят о том, что в конкреционной кианитовой руде содержание РЗЭ может варьировать от 0.04 до 0.18 %. В пересчете на прогнозные ресурсы кианитовых руд до глубины 100 м это дает 11.7 млн т.

Содержание Sc, Zr, Hf, Th в кианитовой руде метаморфогенно-метасоматического типа составляет в сумме 0.23–0.25 %, что позволяет оценить их ресурсы в кейвских сланцах в 27–29 млн т. и рассматривать их как новую потенциальную базу редких элементов. Дальнейшие исследования позволят определить минеральные фазы и оценить реальный выход редких элементов при комплексном обогащении кианитовой руды [Войтеховский, 2010].

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований № 14-23-24-27 Президиума РАН и Интеграционного проекта «Развитие минеральносырьевой базы России», руководитель проекта академик РАН В. А. Коротеев. Частичное финансирование осуществлялось по госбюджетной теме 5.4667.2011(Г-3 УГГУ) «Исследование генетических типов месторождений группы кианита», руководитель профессор В. Н. Огородников.

Литература

Бельков И. В. Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 136 с.

Беляев К. Д., Ганеев И. Г., Чайка В. И., Чернов В. Д. Рудные ресурсы и их размещение по геоэпохам. Редкие металлы: тантал, ниобий, скандий, редкие земли, цирконий, гафний. Справочное пособие. М.: Недра, 1996. 176 с.

Войтеховский Ю. Л. Кианитовые сланцы Б. Кейв – стратегический ресурс России // Проблемы освоения кианитовых месторождений Кольского полуострова, Карелии и Урала. Апатиты, ГИ КНЦ РАН, 2010.

Каменева Е. Е., Скамницкая Л. С., Щипцов В. В. Букчина О. В. Особенности вещественного состава и технологические свойства кианитовых руд Хизоваарского месторождения // Обогащение руд, 2003. № 6. С. 17–21.

Коротеев В. А., Огородников В. Н., Сазонов В. Н., Поленов Ю. А. Минерагения шовных зон Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. 416 с.

Коротеев В. А., Огородников В. Н., Войтеховский Ю. Л. и др. Небокситовое алюминиевое сырье России. Екатеринбург: УрО РАН, 2011, 227 с.

Лутц Б. Г., Минеев Д. А. Парагенетический анализ, геохимия и минералогия метаморфических пород Уфалейского массива на Урале // Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М.: Наука, 1967. С. 59–104. Огородников В. Н., Сазонов В. Н., Поленов Ю. А. Минерагения шовных зон Урала. Уфалейский гнейсово-амфиболитовый комплекс (Южный Урал). Екатеринбург: Изд-во ИГГ УрО РАН-УГГУ, 2007. 187 с.

Огородников В. Н., Коротеев В. А., Войтеховский Ю. Л. и др. Кианитовые руды России. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 334 с.

Щищов В. В., Скамницкая Л. С., Бубнова Т. П., Данилевская Д. А. Роль геологических, минералогических и технологических исследований Института геологии КарНЦ РАН в оценке потенциала минерально-сырьевой базы Республики Карелия // Сб. научн. тр. «Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы. Петрозаводск, 2010. С. 37-55

> *А. И. Белковский* Институт минералогии УрО РАН, г. Muacc belkovskiy@yandex.ru

Жильный кварц «кыштымского» типа: минералогия, генезис

Изучение кварцево-жильных образований различных метаморфических комплексов Урала позволило выделить два типа жильного кварца – тонко-мелкозернистый «уфалейский» и среднезернистый «кыштымский» [Вертушков и др., 1970]. Было также установлено, что жилы «кыштымского» типа распространены исключительно в барических метаморфитах, образующих позднепалеозойскую (300–290 млн лет) шовную зону по восточному обрамлению Уфалейского метаморфического блока, входящего в состав Центрально-Уральского поднятия [Белковский, 2004]. Поисковыми работами 1957–1965 гг. было выявлено несколько жильных полей такого кварца (Маукское, Центральное, Агардяшское), позднее получивших название Кыштымского месторождения гранулированного кварца. Жилы выполняют открытые полости в апоэклогитовых амфиболитах и гранат-слюдяно-кварцевых бластомилонитах. Морфологически это плитообразные или линзовидные тела, размер которых по простиранию составляет 120–150 и до 160 м, мощность – от 5–6 до 0.5 м, выклинивание тупое или клиновидное.

Жилы, залегающие в амфиболитах, сопровождаются цоизитовыми, парагонитовыми, карбонатитовыми, хлоритовыми, альбитовыми или доломитовыми оторочками. Структура кварца гранобластовая, мозаичная, текстура грубо полосчатая или массивная. В среднезернистой жильной массе постоянно отмечаются реликты гигантозернистого прозрачного ($a_0 = 4.9125$; $c_0 = 5.4042$; $c_0/a_0 = 1.10005$ A; $V_0 = 112.943$ A³) и молочно-белого ($a_0 = 4.9124$; $c_0 = 5.4045$; $c_0/a_0 = 1.10005$ A; $V_0 = 112.943$ A³) кварца [Белковский, 1964; 2009], что позволило отнести продукты рекристаллизации к гидротермально-метаморфогенным образованиям [Белковский, 2004]. Кварц «кыштымского» типа характеризуется минимальными объемами элементарной ячейки (V_0 = 112.923–112.930 A³), что связано с удалением из него части структурных примесей в процессе грануляции исходного гигантозернистого протолита. Содержание ОНалюминиевых дефектов в «кыштымском» кварце находится на уровне лучших сортов горного хрусталя [Якшин и др., 1976], количество винтовых дислокаций в нем также незначительное (микроскоп ЭВМ–100), коэффициент светопропускания его (T, %) крайне высокий (80-85 %) [Емлин и др., 1988], что соответствует характеристикам особо чистого кварца.

В кварцевых жилах «кыштымского» типа автором установлено 53 минеральных вида: β -халькозин, пирротин гекс., ковеллин, миллерит, пирит, молибденит-2H и -3R, марказит, арсеносульванит, халькопирит, борнит, гематит, титангематит, α -кварц, рутил, псиломелан, ильменит, гетит, лепидокрокит, гранат (альмандин, альмандин-Са, альмандин-Мп), титанит, цоизит, цоизит-(Cr), клиноцоизит, эпидот, дравит, магнезио-фойтит, алюминочермакит, магнезиогорнблендит, арфведсонит, мусковит-2M₁, ферримусковит-2M₁, парагонит 2M₁, парагонит-(Cr) 2M₁, парагонит-(Ca) 2M₁, маргарит 2M₁, флогопит 1M₁, биотит-1M, гидробиотит 1M+1Md, рипидолит, олигоклаз, олигоклаз-альбит, альбит, микроклин, кальцит, железистый доломит, малахит, халькофиллит, апатит-(F, Y).

С 1959 по 1980 гг. на Кыштымском месторождении отработаны наиболее крупные жилы гранулированного кварца и к концу 80-х годов прошлого столетия этот тип полезного ископаемого перестал быть объектом промышленной эксплуатации.

Литература

Белковский А. И. Прецизионные определения параметров элементарной ячейки и температуры α–β превращения кварцев некоторых месторождений Среднего и Южного Урала // ДАН СССР. 1964. Т. 151, № 1. С. 111–113.

Белковский А. И. Кыштымское месторождение прозрачного жильного кварца: геодинамическая «возрастная» позиция и генезис кварцевых жил (Средний Урал) // Мат-лы междунар. семинара «Кварц. Кремнезем». Сыктывкар, 2004. С. 189–191.

Белковский А. И. Рентгенография прозрачного кварца Урала // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2009. С. 21–25.

Вертушков Г. Н., Борисков Ф. Ф., Емлин Э. Ф. и др. Месторождения жильного кварца в пределах Уфалейского мигматитового комплекса, метаморфические структуры жильного кварца и гранитизация кварцевых жил // Жильный кварц восточного склона Урала. Ч. П. Тр. Свердл. горн. ин-та, вып. 66. Свердловск: Изд. СГИ, 1970. С. 44–103.

Емлин Э. Ф., Синкевич Г. А., Якшин В. И. Жильный кварц Урала в науке и технике // Свердловск: Средне-Уральское книжное издательство, 1988. 270 с.

Якшин В. И., Корнилов Ю. Б., Синкевич Г. А. Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК спектроскопии // Записки ВМО. 1976. Ч. 105. Вып. 1. С. 100–102.

Л. Я. Кабанова Институт минералогии УрО РАН Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Muacce kablar@mineralogy.ru

Мигматиты Ильменогорского комплекса (Южный Урал)

В пределах Ильменогорского комплекса на Южном Урале широким распространением пользуются интенсивно деформированные породы, приуроченные к западному и восточному контактам Ильменогорского щелочного массива. Среди них особое положение занимают гранитоидные бластомилониты, для которых, по мнению А. И. Русина, щелочные породы, фениты, гранитоиды, гнейсы, разнообразные сланцы и амфиболиты служили субстратом, испытавшим метаморфические преобразования в условиях хрупко-пластической деформации [Русин и др., 2006]. Значительно раньше ряд исследователей [Иванов, Дудина, 1978; Иванов и др., 1978; Левин и др., 1997], отмечали присутствие зон милонитизации, вызванных воздействием динамометаморфизма на вмещающие породы массива, и указывали на присутствие в них полевошпатовых мигматитов, теневых гранитных мигматитов и пегматитов. Ни в одной из указанных работ результаты детальных минералого-петрографических исследований таких смешанных пород не приводится. В одной из последних публикаций детально описаны мигматиты из западного контакта Ильменогорского массива [Кориневский, 2010]. В данной работе изложены результаты петрографического изучения послойного мигматита, приведены данные химического состава породообразующих и акцессорных минералов. Автор предполагает, что исходной породой для мигматитов был аркозовый песчаник.

Летом 2012 г. нами были отобраны образцы мигматитов из пород восточного контакта Ильменогорского щелочного комплекса, в полосе с юга на север, на участках, расположенных друг от друга на расстоянии 3.5–4.0 км. Проведено петрографическое изучение пород, выявлены их микроструктурные и текстурные особенности, исследованы типоморфные и акцессорные минералы. Химический анализ пород выполнен М. Н. Маляренок в Южно-Уральском центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья. Рентгеноструктурный анализ минералов проведен Т. М. Рябухиной в лаборатории комплексного анализа минерального сырья Института минералогии. Содержания некоторых элементов (группы железа, рассеянных и некоторых редкометальных элементов) определены Е. Д. Зенович методом рентгенофлюоресцентного анализа. Прозрачные шлифы (64) изучались на микроскопе Axiolab.

Мигматиты состоят из метаморфизованных вмещающих пород и вещества, находившегося во время мигматитообразования в подвижном состоянии. Подвижное вещество представлено жилами и линзами пегматитов, аплитов и гранитоидов, но при тонком распределении оно может быть представлено отдельными минералами, входящими в состав перекристаллизованного и химически измененного субстрата. По условиям генезиса мигматиты разделяются на три группы: 1) инъекционномагматические, 2) метасоматические и 3) инъекционно-метасоматические [Методическое..., 1957].

В соответствии с существующей генетической классификацией нами выделены мигматиты первой и второй групп в пределах полосы восточного контакта Ильменогорского щелочного массива. Они обнаружены во всех изученных участках, но различаются морфологическими и структурно-текстурными особенностями, количественно-минералогическим составом типоморфных и акцессорных минералов. Оба вида встречены в наиболее удаленном юго-восточном участке в районе научнопроизводственной базы Ильменского заповедника. Здесь обнажены послойные и теневые мигматиты с амфиболитовым субстратом.

Инъекционно-магматические мигматиты в обнажении характеризуются резкими границами с вмещающими породами, отчетливо проявленной полосчатой текстурой, гранитным составом лейкократовых слоев, представленных аплитовидными гранитами и пегматитами. Структура гранитов – гипидиоморфнозернистая или аллотриоморфнозернистая. Мощность гранитных и пегматитовых слоев колеблется от 0.1–0.5 мм до 2–3, редко 5 см. Часто в послойных мигматитах контакты между жилами и субстратом подчеркиваются развитием на границах тонких каемок

темноцветных минералов, представленных биотитом или железистым флогопитом. Характерным признаком магматического происхожления мигматитов является первично зональный плагиоклаз. Акцессорные минералы представлены цирконом и апатитом. Местами наблюлается последовательность в образовании мигматитов обоих типов. Граниты в мигматитах первого типа катаклазированы и местами милонитизированы в результате интенсивного линаметаморфизма. В них отмечается присутствие метасоматических мигматитов с гранобластовой структурой. Послойные мигматиты часто переходят в теневые мигматиты, в которых почти не улавливается различие межлу привнесенным материалом и субстратом. Эти мигматиты в результате изменения близки по составу к гранитам и содержат теневидные полосы или пятна, более темные и менее однородные, чем гранит. Жильный материал в теневых мигматитах не имеет определенной формы, и разновидности этих мигматитов выделяются только по форме реликтов, разделяясь на полосчатые и пятнистые. Характерной особенностью теневых мигматитов является преобладающий гранитный материал. в котором сохраняются мелкие линзы или разобщенные ксеноморфные зерна обыкновенной роговой обманки, часто замещенной биотитом или флогопитом.

Метасоматический тип мигматитов послойного и теневого вида характеризуется преобладанием калиевого полевого шпата, который представлен пертитизированым ортоклазом или микроклином и плагиоклазом, часто – антипертитом. Полевые шпаты часто образуют порфиробласты, рассеянные по всей породе или приуроченные к определенным направлениям, развиваясь по трещинам и зонам рассланцевания. Кварц наблюдается в нескольких генерациях и характеризуется разной формой зерен. Характерной чертой метасоматических мигматитов является отсутствие следов течения гранитного материала и большое количество структур замещения. Именно с мигматитами метасоматического типа связаны редкоземельные минералы – эшинит, пирохлор, фергюсонит, титанит. Вторичные минералы представлены эпидотом, цоизитом, клинохлором, нонтронитом.

Севернее в приконтактовой полосе интенсивно развиты щелочные метасоматиты – фениты и фенитизированные породы. Мощность зоны фенитизации колеблется от 500 до 1500 м. Примером образования таких пород является «фенитовая горка – копь 65». Здесь среди фенитизированных сиенито-гнейсов обнаружены послойные и птигматитовые мигматиты метасоматического типа, сложенные пертитизированным калиевым полевым шпатом, плагиоклазом и эгирин-авгитом. Акцессорные минералы представлены титанитом, пирохлором и цирконом.

По мере удаления от контакта фенитизация проявляется слабее (район копей 57, 58, 60). Здесь преобладают метасоматические мигматиты, представленные послойными, линзовидно-послойными, теневыми и ветвистыми разностями. Субстратом для них служат амфиболиты, сиенито-гнейсы и гранито-гнейсы. В случае, если вмещающая порода представлена пироксеновым амфиболитом, отчетливо проявляются структуры замещения. Амфибол часто замещается биотитом, содержит включения циркона, ильменита и титаномагнетита, обычно гематитизирован, отличается повышенным содержанием титанита, иногда апатита. Мигматиты в сиенито-гнейсовом и гранитогнейсовом субстрате характеризуются замещением биотита мусковитом и присутствием среди акцессорных минералов, помимо циркона, апатита и титанита, рутила и эшинита.

Интересный и сложный характер взаимоотношений мигматитов магматического и метасоматического типа, образующих разные морфологические виды, наблюдается в копи 60. В ее стенках вскрыты послойные, линзовидно-послойные, порфиробластические, теневые и ветвистые мигматиты в амфиболитовом и сиенитогнейсовом субстрате. Отчетливо проявлены различные структуры замещения. Отмечаются типичные метасоматические проявления – мирмекиты, симплектиты. Типоморфные минералы мигматитов в гранито-гнейсах и сиенито-гнейсах представлены переменным содержанием калиевого полевого шпата (микроклина и ортоклаза, часто пертитизированного), плагиоклаза (встречается антипертит), кварца и слюды (биотит и мусковит). Акцессорные минералы наблюдаются в виде идиоморфных, иногда скелетных, кристаллов и зерен титанита, апатита, циркона, флюорита, пирохлора, эшинита. В амфиболитовом субстрате, наряду с перечисленными выше минералами, встречаются танталит и колумбит, монацит, дендриты марганца и игольчатые мелкие зерна гаусманита. Марганцевые дендриты часто приурочены к трещинам спайности в полевых шпатах.

В участках, наиболее приближенных к контакту (Черемшанский бугор), в естественных обнажениях и стенках копей обнажается большинство разновидностей пород, слагающих экзоконтактовую зону миаскитовой интрузии [Белогуб, Баженов, 1997].

Здесь преобладают метасоматические мигматиты, среди которых наиболее часто встречаются теневые, отмечаются послойные, линзовидно-послойные, очковопослойные и порфиробластические мигматиты. В сиенито-гнейсовом и гранитогнейсовом фенитизированном субстрате в мигматитах процессы метасоматического замещения широко проявлены. Биотиты в сиенито-гнейсах замещаются щелочным амфиболом – рибекитом, микроклин и ортоклаз содержит не только сингенитичные пертиты распада, но и пертиты замешения. Акцессорные минералы представлены титанитом, монанитом, нирконом, апатитом, пирохлором, энцинитом, ортитом, Часто встречаются сростки сфена и апатита, сфена и монацита, наблюдаются включения циркона в сфене, сфена в апатите. Пирохлор наблюдается не только в виде идиоморфных кристаллов и зерен неправильной формы, но и в колломорфных выделениях. Отмечается большое количество вторичных минералов, представленных эпидотом, цоизитом, лейкоксеном, встречаются цеолиты, в том числе, обогашенные марганцем. В амфиболитах роговая обманка часто замещена биотитом. Обычно на границе «мигмы» и вмещающего субстрата отмечаются скопления титанита и апатита, редкоземельные минералы приурочены к полевым шпатам. Они представлены эшинитом, чевкинитом, монацитом, пирохлором.

Особенности рудного минералообразования отмечены в районе копи 15. Вмещающие породы здесь представлены фенитизированными амфиболитами, гранито-гнейсами, кварцитами и силлиманит-мусковитовыми гнейсами. Мигматиты метасоматического типа представлены послойно-линзовидными, линзовидно-очковыми, теневыми и порфиробластовыми разностями. Местами выясняется характер взаимоотношений субстрата и «мигмы». В кварцитах наблюдаются прослои мигматита мощностью от 0.1–1.0 мм до 1–5 см, содержащие скопления биотита в краевых частях, к которым тяготеет ассоциация ильменита, циркона и монацита, местами с эшинитом. В переслаивающихся слоях кварцита и гранито-гнейса местами наблюдается мигматит, который проникает в оба слоя. Мигматит характеризуется мелко- и среднезернистой аплитовидной структурой, сложен (%) плагиоклазом (40–45), ортоклаз-пертитом (25–30), кварцем (15–20), биотитом, флогопитом, мусковитом (3– 5) и акцессорными минералами (5–7). Во вмещающих слоях формируются порфиробласты микроклин-пертита и антипертита. К ним приурочены типичные метасоматические минералы – эпидот и цоизит. В участках с повышенным содержанием биотита местами значительно увеличивается количество акцессорных минералов, которые в аплитовидном граните представлены титанитом, а в биотитовых слойках – цирконом, пирохлором, молибденитом. Включения молибденита отмечены как в кварцевых жилках и линзах, так и в мигме, где он местами замещен повеллитом, который образует полные и неполные псевдоморфозы и отличается в шлифе желтой окраской. Кроме указанных минералов встречаются монацит, эшинит, фергюсонит. В слоях гранитного состава местами встречаются более поздние безрудные жилки и линзы кварцевого состава.

Мигматиты из района Черемшанского бугра относятся к породам среднего и кислого состава умеренно-щелочного и щелочного геохимического ряда (табл.). Мигматиты из 15 копи отличаются повышенным содержанием кремнезема, что связано с интенсивным окварцеванием. Щелочной лейкократовый гранит из 60 копи имеет калиево-натриевый тип щелочности.

Таблица

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	64.45	61.31	60.69	73.05	71.60	71.94	61.57	91.70	80.82	69.24
TiO ₂	0.05	0.26	0.85	0.30	0.30	0.41	0.06	0.07	0.50	0.34
Al_2O_3	18.48	21.99	13.92	13.41	14.49	14.20	21.16	3.94	8.71	15.10
Fe ₂ O ₃	0.88	0.66	3.94	0.89	0.70	0.42	0.28	0.33	1.33	1.00
FeO	0.56	1.23	1.77	1.74	1.50	1.89	0.62	0.30	1.21	2.75
MnO	0.04	0.07	0.15	0.02	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.05
MgO	0.09	0.25	3.12	0.44	0.90	0.58	0.05	0.05	0.26	1.02
CaO	0.72	2.48	1.84	1.54	1.62	1.83	0.51	0.42	0.72	1.06
Na ₂ O	4.12	8.06	5.98	3.50	3.70	3.74	4.64	1.04	2.62	2.75
K ₂ O	10.18	1.62	6.80	4.68	4.16	4.10	10.24	2.13	3.50	5.62
H_2O^-	0.20	0.32	0.12	0.20	0.18	0.10	0.14	0.12	0.10	0.16
П.п.п.	0.10	1.16	0.30	0.12	0.22	0.14	0.28	0.10	0.10	0.60
P_2O_5	0.09	0.10	0.33	0.15	0.15	0.18	0.07	0.07	0.16	0.09
Сумма	99.86	99.51	99.81	100.04	99.54	99.74	99.63	100.17	100.07	99.78

Химический состав мигматитов (мас. %)

Примечание. Черемшанский бугор: 1, 7 – щелочной кварцевый сиенит, 2, 3 – щелочной сиенит, 4–6 – микроклин-альбитовый лейкогранит. Копь 15: 8, 9 – окварцованный лейкогранит. Копь 60: 10 – щелочной микроклин-альбитовый лейкогранит.

Таким образом, петрографическое изучение смешанных пород из восточной контактовой зоны миаскитового массива, структурно-текстурные особенности, минералогический и химический состав позволяют выделить здесь мигматиты инъекционно-магматического и метасоматического типа. Рудная минерализация обусловлена процессами метасоматоза и связана с мигматитами метасоматического типа.

Литература

Белогуб Е. В., Баженов А. Г. Ильменские горы – путешествие в минералогический рай. СПб.: СПбГУ, 1997. 60 с.

Иванов Б. Н., Дудина Р. С. Исследование полевых шпатов гранитных мигматитов и фенитов Центральной полосы Ильменогорского комплекса // Магматизм и метаморфизм ультраосновных и щелочных пород Урала. Свердловск, 1978. С. 97–100.

Иванов Б. Н., Баженов А. Г., Кутепова Л. А. и др. Амфибол-пироксенсодержащие фениты и сиениты Центральной щелочной полосы в северной части Ильменских гор // Петрография ультраосновных и щелочных пород Урала. Свердловск, 1978. С. 86–96.

Левин В. Я., Роненсон Б. М., Самков В. С. и др. Щелочно-карбонатитовые комплексы Урала. Екатеринбург, 1997. 274 с.

Методическое руководство по геологическому картированию метаморфических комплексов. М.: Недра, 1957. 451 с.

Русин А. И., Краснобаев А. А., Вализер П. М. Геология и минералогия Ильменогорского комплекса: ситуация и проблемы // Геология Ильменских гор: ситуация, проблемы. Миасс: ИГЗ УрО РАН, 2006. С. 3–19.

С. Ю. Степанов¹, В. Л. Уголков² ¹ – Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург Stepanov-1@yandex.ru ² – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург ugolkov@isc.nw.ru

Новые данные по минералогии и петрографии ультраосновных пегматитов Нижнетагильского массива, Средний Урал (научный руководитель В. Г. Лазаренков)

Среди дунитов Нижнетагильского массива были впервые описаны гигантозернистые разновидности с индивидами оливина, достигающими размеров 20 см; эти разновидности выделены как дунитовые пегматиты [Виноградская, 1954]. Позже в дунитах были найдены полости крупного размера с уникальной минерализацией, названные О. К. Ивановым камерными пегматитами [Иванов, 1986]. Во многом тема ультрамафических пегматитов раскрыта в работах О. К. Иванова, однако с использованием современных аналитических возможностей устанавливаются некоторые ранее необнаруженные особенности минералогии и петрографии этих образований.

Нижнетагильский массив входит в Платиноносный пояс Урала и залегает в нижней части вулканогенного разреза Тагильской зоны Тагило-Магнитогорской мегазоны. Массив сложен ультраосновными породами и имеет площадь около 50 км². Он находится в Свердловской области в 35 км к юго-западу от г. Нижний Тагил и характеризуется зональным строением. Оно выражается в том, что центральная часть массива сложена дунитами с участками, представленными его гигантозернистыми или пегматоидными разновидностями, а периферия – клинопироксенитами.

В центральной части дунитового ядра массива вскрыты крупнозернистые пегматиты, размер зерен оливина в которых составляет 0.8–1.2 см. В крупнозернистых дунитах Старого дунитового карьера было обнаружено несколько вертикальных полос 1.5–2 м шириной. Центральные части их сложены зернами оливина с размерами 5–12 ? 4–8 ? 2–5 см [Виноградская, 1954]. В краевых частях пегматитовых тел размер зерен постепенно уменьшается до 6–8 мм, но в этой массе встречаются вкрапленники крупных кристаллов размером 3–4 см по удлинению, которые по мере удаления от центральной части тела уменьшаются в размерах, а затем исчезают.

Первым наиболее характерным отличием гигантозернистых дунитов от мелкои среднезернистых дунитов по структурно-текстурным особенностям является характер огранения индивидов оливина. Если в обычных дунитах зерна оливина имеют ровные границы, то в пегматитах – извилистые, которые могут представлять поверхности совместного роста. Вкрапленный в гигантозернистых дунитах хромшпинелид обычно имеет размер 0.7–1.2 мм, иногда до 2 см, и ровные границы, что не характерно для этого минерала в других типах дунитов Нижнетагильского массива. В дунитовых пегматитах отмечаются различные скопления хромшпинелида в виде шлиров, прожилков различной густоты и массивных жил мощностью 5–7 см (рис. 1а, см. вкладку, с. 162). По сравнению с обычными дунитами, рудные тела в пегматитах характеризуются большим размером зерен хромита и повышенным содержанием граната и хлорита (иногда до 3–4 %). В этих рудных телах часто обнаруживаются кристаллы или зерна минералов платины (рис. 1б), достигающие в редких случаях размеров в несколько миллиметров.

Главной отличительной особенностью дунитовых пегматитов от других типов дунитов является наличие миароловых пустот. Миаролы в дунитах были отмечены еще в работах А. Н. Заварицкого [1928]. Г. М. Виноградская [1954] указывает, что миаролы располагаются в осевых частях пегматитовых жил, где они имеют размер 4–5 см, однако при изучении пород Старого дунитового карьера полости размером 2.7–4.9 мм были обнаружены и в краевых частях жил. Часть полостей имеет изометричную форму, их стенки выполнены кристаллами оливина размером 0.7–0.9 мм по удлинению (редко >1.2 мм) с гранями {100}, {010}, {111}, {101} (рис. 1в). Центральная часть полости может быть заполнена либо криптокристаллическим офитом, либо гранатом и, реже, хлоритом. Гранат в полости совершенно ксеноморфен по отношению к оливину и образует зернистый агрегат из индивидов размером 0.3–0.7 мм (рис. 1г). Если пространство полости не полностью занято агрегатом граната, то минерал встречается в виде кристаллов. Хлорит редок и обычно заполняет все пространство полости, оставшееся после кристаллизации оливина, образуя либо монокристаллы, либо агрегаты из нескольких индивидов.

Примером камерных пегматитов, выделенных О. К. Ивановым [1986] в породах Нижнетагильского массива, является минерализованная полость, залегающая на западном склоне г. Ипатовой в правом борту долины р. Чауж. Вмещающими породами для полости являются слабосерпентинизированные среднезернистые дуниты (размер зерен 0.6–1.1 мм). Степень серпентинизации дунитов возрастает по мере приближения к полости, а на расстоянии 10–15 см порода представляет собой аподунитовый серпентинит с полным замещением оливина серпентином. Ее центральная часть сложена криптокристаллическим серпентином, а на стенках развиваются крупные кристаллы оливина, замещенные серпентином, и хлорита (рис. 1ж). В нижней части полости находится тонкий прослой мелких идиоморфных кристаллов хроммагнетита.

В ходе исследований нами были отмечены некоторые особенности строения минералов или их морфологии. К примеру, для кристаллов хроммагнетита в отраженном свете отмечается зональное строение (рис. 1д). Хлорит, на гранях пинакоида

которого видны равносторонние треугольники, закономерно нарастает на крупные кристаллы оливина, замещенные серпентином (рис. 1е). Кристаллы слюды ориентированы перпендикулярно граням оливина и, скорее всего, представляют собой эпитаксические нарастания.

В полости отмечаются три морфологических типа серпентинов. Первый – это псевдоморфозы хризотила по оливину дунитов, вмещающих полость. Они являются агрегатами тонкоигольчатого или волокнистого хризотила (рис. 1з) с ориентировкой волокон в трех направлениях. Предполагаемый размер замещенных зерен оливина по удлинению составлял 0.9–1.3 мм, в поперечнике – 0.4–0.5 мм. Второй – это хризотил, замещающий крупные кристаллы оливина в полости. Внутренняя структура псевдоморфоз аналогична замещенным оливинам аподунитового серпентина. Третий тип – это хризотил, слагающий центральную часть полости, со столь малым размером индивидов, что в шлифе эта масса при скрещенных николях совершенно изотропна.

Все морфологические типы серпентина были изучены при помощи комплексного термического анализа на приборе STA 429 CD (NETZSCH), сопряженном с квадрупольным масспектрометром QMS 403 Aeolos. Образцы теряют воду от 600 до 740 °C. Наименьшая потеря воды (9 %) установлена для серпентина, развившегося по оливину дунитов. Хризотил, заместивший кристаллы оливина в полости, теряет 12 % (рис. 2а). Хризотил в центральной части полости и замещающий крупные индивиды оливина теряет воду один раз (рис. 2б). Серпентин, замещающий оливин вмещающих дунитов, теряет воду дважды, что связано с разным положением H₂O в структуре минерала.



При температуре 820– 830 °С из серпентинов образуется форстерит, и этот процесс для разных морфологических типов хризотила происходит по-разному, о чем свидетельствует скачкообразное изменение энтальпии (рис. 26). Для хризотила из центральной части полости отмечается наибольший скачок. Наибольшее изменение энтальпии происходит у хризотила, развившегося по оливинам вмещающих дунитов. Промежуточное положе-

Рис. 2. Графики изменения массы образцов при нагревании (а) и изменения энтальпии при нагревании (б).

 1 – хризотил, заместивший оливин вмещающего дунита; 2 – хризотил, развившийся по крупным кристаллам оливина в полости; 3 – криптокристаллический хризотил. ние на графике занимает изменение энтальпии хризотила, заместившего кристаллы оливина полости. Было установлено, что величина изменения теплосолержания напрямую зависит от наличия примеси NiO в хризотиле. Наличие никеля в кристаллической решетке серпентина всех морфологических типов указывает на близость минералообразующих систем, в которых происходил рост минерала. Учитывая, что возможность никеля встраиваться в кристаллическую решетку напрямую зависит от температуры образования оливина, можно наблюлать логичную закономерность, выраженную в обогашении никелем серпентинов, развивающихся по высокотемпературным оливинам лунитов, относительно серпентинов, заместивших кристаллы оливина в полости и имеющих температуры образования ниже, чем минерал во вмешающих породах. Содержание никеля в хризотиле низкое, поэтому превращение его в форстерит происходит без сильных, скачкообразных изменений. Учитывая образование этого типа серпентина непосредственно из растворов без замешения оливина, можно сделать вывод, что минералообразующая система на заключительном этапе своего развития содержала никель, главным концентратором которого является оливин.

Литература

Виноградская Г. М. Дунит-пегматиты ультраосновной формации на Урале // Доклады АН СССР. 1954. Т. 97. № 5. С. 899–902.

Заварицкий А. Н. Коренные месторождения платины на Урале. М., 1928. 56 с.

Иванов О. К. Концентрически-зональные пироксенит-дунитовые массивы Урала: (Минералогия, петрология, генезис). Екатеринбург: Уральский университет, 1997. 488 с.

Иванов О. К. Ультрамафические пегматиты пироксенит-дунитовых массивов Платиноносного пояса Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 58 с.

Иванов О. К. Миаролитовые дуниты в концентрически-зональных ультрамафических массивах Урала // Доклады АН СССР. 1988. С. 91–96.

Пушкарев Е. В., Аникина Е. В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение Нижнетагильского типа на Урале: Структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса. // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.

> *Я. А. Матвеев, С. Ю. Степанов, А. М. Гайфутдинова* Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург matweewian@yandex.ru

Хроммагнетит аллювиальных и элювиальных отложений Нижнетагильского массива (Средний Урал) (научный руководитель В. Г. Лазаренков)

Нижнетагильский массив является одним из крупнейших платиноносных массивов в Платиноносном поясе Урала. Его называют эталонным по платиновой минерализации, приуроченной именно к хромитам [Заварицкий, 1928]. При этом сравнительно недавно исследователи обратили внимание на то, как ведут себя хромиты в процессе выветривания. Так, было обнаружено замещение хромитов магнетитом в виде каемок [Лазаренков и др., 2009], но находки зерен нацело замещенных и преобразованных в хроммагнетит ранее не отмечались.

Целью данной работы явился сравнительный анализ состава хроммагнетита из аллювиальных и элювиальных отложений Нижнетагильского массива. Основная задача заключалась в выделении характерных особенностей хроммагнетита по его химическому составу. Пробы хроммагнетита отбирались из шлихов (аллювий) и протолочек (элювий), а затем сортировались с помощью магнита и вручную под бинокуляром. Из мономинеральной фракции зерен хроммагнетита изготавливался аншлиф, который был изучен на микроанализаторе CamScan MV 2300 (ФГУП ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург, аналитик В. Ф. Сапега). Результаты обработаны в программе Statistica 8.0.

В шлиховой пробе зерна хроммагнетита неотличимы от октаэдрических зерен магнетита, поэтому не могут быть отделены от последнего достаточно надежно. Магнитная фракция из аллювия и элювия содержит три вида зерен: 1) бурые, покрытые оксидными пленками, хорошо окатанные или сплющенные зерна магнетита; 2) коричнево-бурые октаэдрические и слабо окатанные зерна, по всей видимости, состоящие из лимонита или гетита; 3) черные октаэдрические зерна и их обломки, грани которых имеют сильный смоляной блеск. Последний тип содержит в своем составе хроммагнетит, для которого были получены содержания основных петрогенных компонентов (табл.).

Из таблицы видно, что обе группы имеют сходные содержания всех элементов, что позволяет обрабатывать данные единым массивом: высокое содержание FeO при относительно низких концентрациях Cr₂O₃ и практически полном отсутствии Al₂O₃, незначительное содержание MgO во всех пробах. Значимое количество в двух пробах (a1-1 и 4-1) SiO₂ можно объяснить присутствием мелкодисперсной примеси силикатного минерала – при дальнейшей обработке данных они были исключены.

Согласно полученным анализам, на диаграмме Н. В. Павлова [1979] все зерна попали в поле, соответствующее хроммагнетиту. При этом концентрации основных компонентов варьируют в широких пределах, что может свидетельствовать о происхождении хроммагнетита в процессе метасоматического преобразования хромита с неравномерным замещением хрома и алюминия железом. В пользу этого говорит и присутствие магния, а также его неравномерное распределение. В свою очередь коэффициенты вариации для Cr_2O_3 и FeO* соответствуют равномерному распределению, следовательно, результаты вписываются в один непрерывный тренд.

Корреляционный анализ позволил установить сильную обратную связь Cr_2O_3 и FeO* (коэффициент корреляции = -0.93), а также среднюю обратную связь FeO* и MgO (коэффициент корреляции = -0.73). Таким образом, трехвалентное и двухвалентное железо замещает хром и магний соответственно. Это можно сопоставить с данными, полученными для различных типов хромитов коренных пород [Пушкарев и др., 2007], где авторы отмечают зональность хромитов в рудных телах, связанную именно с замещением магния и алюминия железом. В данном случае предположение подтверждается факторных нагрузок, оксиды хрома и магния под действием первого фактора выносятся (коэффициенты: -0.921 и -0.85 соответственно), а железа – значительно накапливаются (коэффициент: 0.91). Как показывают другие исследования, эта закономерность может наблюдаться и в коренных хромшпинелидах, а смещение тренда составов к Cr – Al, Fe³⁺ может считаться характерным для зональных массивов, подобных Нижнетагильскому [Чащухин и др., 2007].

Таблица

	Анализ	MgO	Al_2O_3	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO*
	6-1	6.33	-	0.45	0.52	43.08	48.85
	4-3	4.77	_	0.73	0.53	42.56	51.4
	5-4	4.82	_	0.46	0.64	41.32	52.77
	4-5	4.49	_	0.57	0.31	40.65	53.4
	4-4	1.47	1.45	0.61	_	39.81	56.66
	2-5	2.94	_	_	0.41	38.87	56.52
	6-5	_	4.07	_	0.42	38.72	56.8
ий	2-4	4.59	-	_	0.45	38.25	56.1
ЮВ	1-1	4.04	5.95	_	0.35	37.94	51.73
Б	6-4	4.05	_	0.37	0.38	37.76	56.91
	2-1	3.52	_	-	0.39	37.58	58.52
	4-1	6.7	_	3.01	0.37	37.18	52.74
	1-4	2.58	3.87	_	0.43	31.3	61.82
	1-2	0.83	0.74	_	0.24	29.91	68.29
	2-6	1.49	_	_	0.33	26.59	70.72
	5-1	2.04	_	0.47	0.53	25.97	70.44
	Среднее	3.42	1.01	0.42	0.39	36.72	57.73
	a1-1	7.24	6.63	9.06	0.47	47.14	29.47
	a2-2	6.21	_	-	0.35	46.6	46.83
зий	a5-2	4.13	5.5	-	0.29	38.96	51.11
QI	a4-5	3.98	-	-	0.49	38.81	56.83
E €	a6-1	4.21	5.77	-	0.45	36.52	53.05
~	a5-1	2.94	5.64	-	0.61	25.18	65.63
	Среднее	3.87	2.19	0.83	0.41	35.78	56.74
	Общее среднее	3.79	1.80	0.72	0.41	37.30	55.75
	Коэф. вариации	48.44	146.22	144.69	34.83	16.12	12.07

Химический состав хроммагнетита из аллювиальных и элювиальных отложений Нижнетагильского массива, мас. %

 Π римечание. Данные отсортированы по снижению содержания $Cr_2O_3.~FeO^*-$ суммарное железо.

Факторные нагрузки хорошо проиллюстрированы на диаграмме, на которой данные разделяются на четыре поля (рис.). Стоит отметить, что имеется, как минимум, три основные группы хроммагнетитов: 1) хромистый – содержание Cr_2O_3 значительно превосходит содержание FeO* и варьирует от 38 до 43 мас. %; 2) железистый – разделяется на две группы по содержанию Al_2O_3 , практически сходных по концентрации FeO* (56–71 мас. %), и 3) алюмосодержащий – небольшая группа, в которой содержание Al_2O_3 достигает наибольших значений (6 мас. %). Анализы хроммагнетита из аллювия и элювия не распались на отдельные группы, а оказались в совместных ореолах, что лишний раз подтверждает схожесть их химического состава.

Таким образом, в отличие от предыдущих работ, в которых описывается развитие хроммагнетита по хромиту [Лазаренков и др., 2009], нами наблюдались значительные концентрации самостоятельных зерен хроммагнетита. Неравномерность химического состава, в частности, вариации содержаний Cr_2O_3 и FeO*, привела к разделению образцов хроммагнетитов на три основные группы и свидетельствует об



Рис. Факторная диаграмма составов хроммагнетита из аллювиальных и элювиальных отложений Нижнетагильского массива.

Номера проб соответствуют данным в табл. 1.

их происхождении из коренных пород. Это позволяет объяснить действие первого фактора из факторного анализа, который может отображать метасоматическое изменение хромита. Хроммагнетит из аллювиальных и элювиальных отложений демонстрирует сходный химический состав, следовательно, его образование происходило в сходных условиях.

Литература

Заварицкий А. Н. Коренные месторождения платины на Урале // Материалы по общей и прикладной геологии. Л., 1928. Вып. 108. 56 с.

Лазаренков В. Г., Таловина И. В., Воронцова Н. И. Платиноиды, золото и серебро в гипергенных никелевых месторождениях. СПб.: СПбГУ, 2009.

Павлов Н. В., Григорьева И. И., Гришина Н. В. Образование и генетические типы хромитовых месторождений геосинклинальных областей // Условия образования магматических рудных месторождений. М.: Наука, 1979. С. 65–79.

Пушкарев Е. В., Аникина Е. В., Гарути Дж., Заккарини Ф. Хром-платиновое оруденение Нижнетагильского типа на Урале: структурно-вещественная характеристика и проблема генезиса // Литосфера. 2007. № 3. С. 28–65.

Чащухин И. С., Вотяков С. Л., Щапова Ю. Л. Кристаллохимия шпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2007. 310 с. С. Ю. Степанов¹, А. А. Рассолов¹, В. Л. Уголков²

¹ – Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург Stepanov-1@yandex.ru ² – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

Геологическая характеристика Перовскитовых копей и исследование крупных кристаллов перовскита, Южный Урал (научный руководитель А. И. Глазов)

Часть кристаллов, на основе которых производились исследования, была обнаружена на территории небольшого проявления скарновых минералов вблизи д. Медведевка, около 20 км к западу от г. Златоуст, Челябинская обл. Проявление вскрыто 20 шурфами и канавами глубиной до 2.5 м и длиной до 5 м. За территорией западного склона Чувашских гор, на которой располагаются выработки, закрепилось название Перовскитовых копей, которые являются уникальным проявлением крупных кристаллов перовскита [Еремев, 1899; Мушкетов, 1877].

Для сравнения были изучены массивные прожилковые среднезернистые агрегаты перовскита из Ахматовской копи в Ильменском государственном заповеднике. Первый образец представлен небольшими зернами рудного минерала сиреневого цвета, слагающими прожилок в везувиан-гранатовых породах второй выработки копи. Второй представляет собой прожилок магнетит-перовскитового состава в кальцит-хлоритовых породах первой выработки копи.

Все копи имеют пространственную связь с Кусинско-Копанской габбровой интрузией, прорывающей толщу мраморов Саткинской свиты [Мясников, 1954]. Выработки разбросаны вдоль узкой полосы, ориентированной субмеридионально на расстоянии около 18 км. На территории копей выделяются два участка по особенностям геологического строения.

Первый участок в южной части разработок представляет собой серию жил хлоритовых и серпентин-хлоритовых пород в среднезернистом мраморе мощностью от 0.2 до 1.5 м (рис. 1а). В краевых частях жилы преобладает серпентин, слагающий 70-85 % породы. В центральной части жилы в породе возрастает количество хлорита: через хлорит-серпентиновую разность она переходит к серпентин-хлоритовой и хлоритовой. Наиболее часто в хлоритовых, реже в серпентиновых породах наблюдаются прожилки кальпита с размером инливилов до 10-12 см. По мере приближения к контакту с кальцитом в хлоритовых породах возрастает количество кальцита, достигая нередко 20-25 %. Среди хлоритовых, реже - серпентиновых, пород можно наблюдать небольшие прожилки, выполненные агрегатом магнетита и перовскита при участии клинохлора. Обычно на контакте хлоритовой породы с массой, сложенной гигантскими индивидами кальцита, наблюдаются кристаллы свободного роста хлорита, перовскита, магнетита, диопсида. Здесь перовскит образует кубические кристаллы с комбинационной штриховкой на гранях. В редких случаях в хлоритовых телах наблюдаются параллельно-шестоватые агрегаты II рода, сложенные хлоритом и пироксеном, которые говорят о росте минералов одновременно с раскрытием трещины, в которой происходит кристаллизация. В этих прожилках перовскит представлен кристаллами размером до 2 см с габитусными формами {111}, {540} и {230}.



Рис. 1. Схема геологического строения южного (а) и северного (б) участков копи перовскитсодержащих жил на Перовскитовых копях.

1 – почвенный слой; 2 – суглинки с гальками кварцитов; 3 – красно-коричневые глины; 4 – вмещающие мелкозернистые мрамора; 5 – выветрелые мрамора; 6 – серпентиниты; 7 – серпентин-хлоритовые породы; 8 – хлоритовые породы; 9 – грубозернистые кальцитовые породы; 10 – выветрелая часть кальцитового тела; 11 – перовскит-магнетитовые прожилки; крупные кристаллы хлорита, магнетита и перовскита в полостях, заполненных кальцитом (12) и глиной (13); 14 – диопсид-хлоритовые жилы с перовскитом и магнетитом; 15 – крупные кристаллы магнетита и перовскита в глинах.

Второй участок копи характеризуется развитием карстовых процессов (рис. 1б). Тела серпентиновых, серпентин-хлоритовых и хлоритовых пород залегают в слое красно-коричневой вязкой глины мощностью до 0.5 м, которая залегает на мраморном плотике и распространяется вниз по склону горы на расстояние до 25 м от жилы, перекрывающемся небольшим прослоем серо-коричневых глин с обломками, гальками и, редко, валунами кварцитов. Особенности геологического строения этих тел сходны с ранее описанными, однако трещины в породах выполнены не кальцитом, а заполнены глиной, обогащенной отдельными крупными кристаллами перовскита и магнетита.

На Перовскитовых копях было обнаружено свыше 50 кристаллов перовскита размером более 1.5 см; наиболее крупные индивиды достигали размеров 5–6 см. На основании габитусных форм можно выделить три морфологических типа кристаллов: 1) кубические, 2) с развитием формы {111} и 3) гранями тетрагексаэдра.

Для полостей в хлоритовых породах наиболее характерны кубические кристаллы (рис. 2a, см. вкладку, с. 163) перовскита с хорошо выраженной комбинационной штриховкой в парагенезисе с клинохлором и магнетитом, очень редко диопсидом. При гониометрических наблюдениях были определены грани с небольшим площадным развитием следующих простых форм: {110}, {111}, {221}, {230}, {112}. Комбинационная штриховка на гранях (рис. 2е) представляет обычно переход от куба к тетрагексаэдру с символом {430}, реже с символом {540}. Особенностью строения таких образований в шлифах является наличие совершенно изотропного центра кристалла, а в краевых частях с комбинационной штриховкой – развитие полисинтетического двойникования перовскита, при этом часть двойников имеет слабое двупреломление и небольшой угол погасания. В редких случаях двойникование наблюдается в центральных частях кристаллов. Для перовскита, помимо собственных ростовых элементов огранения, отмечаются поверхности одновременного роста, прежде всего, с магнетитом, реже хлоритом и кальцитом. На нескольких кубических кристаллах обнаружены закономерные нарастания хлорита на перовскит с классической ступенчатой индукционной поверхностью (рис. 2д).

В хлорит-диопсидовых прожилках (рис. 2г) или полостях хлоритовых пород, выполненных этими минералами, встречаются кристаллы двух морфологических типов. Наиболее распространены октаэдрические кристаллы (рис. 2б) размером до 8 мм с гранями простых форм {110}, {100}, {210}, {112} и {234}. Реже встречаются кристаллы с габитусной формой {540} и {230} размером до 2 см (рис. 2в) со слабо развитыми другими простыми формами, обычно представленными {100} и {111}. Внутреннее строение как октаэдрических, так и тетрагексаэдрических кристаллов однородное, без двойникования. Для перовскита этих морфологических типов были зафиксированы поверхности одновременного роста с диопсидом, магнетитом и кальцитом.

При микрозондовых исследованиях выявлено практически полное соответствие минерала его формуле CaTiO₃ независимо от морфологических типов. В некоторых случаях отмечена незначительная примесь железа (<0.67 мас. % при среднем значении 0.37 мас. %). Перовскит сиреневого цвета из прожилка в везувиангранатовых породах Ахматовской копи и кристаллы третьего морфологического типа из Перовскитовых копей лишены примесей. Стоит отметить отсутствие зональности и вариации состава минерала в зависимости от кристаллографических направлений, а также сходство химического состава индивидов в полисинтетических и обычных двойниках.

Для кристаллов трех морфологических типов были проведены исследования полиморфных переходов при помощи дилатометра DII 402 С (NETZSCH) в интервале температур от 40 до 900 °C. На графике изменения коэффициента термического расширения устанавливаются некоторые незначительные отличия во внутреннем строении для образцов разных морфологических типов. В интервале температур 520–560 °C на всех кривых, полученных с разных кристаллов, отмечается незначительное скачкообразное изменение коэффициента термического расширения, которое интерпретируется неоднозначно. Отсутствие явных полиморфных переходов может свидетельствовать либо о крайне незначительных изменениях объема при перестроении кристаллической структуры, либо о том, что перовскит имеет устойчивую кристаллическую решетку. С учетом огранения кристаллов простыми формами кубической сингонии можно предполагать наличие пространственной решетки с F или I ячейкой Браве.

Парагенетические ассоциации, особенности огранки кристаллов перовскита и их генетические взаимоотношения с другими минералами позволяют разделить перовскитовую минерализацию на две ассоциации. К первой относятся более высокотемпературные минералы с габитусными формами {111} и {540}. Они характеризуются отсутствием комбинационной штриховки на гранях, однородным внутренним строением и имеют поверхности одновременного роста с диопсидом и магнетитом. Вторая ассоциация представлена кристаллами с преобладанием простой формы {100}. Для них характерно наличие комбинационной штриховки на гранях, развитие как обычного двойникования, так и полисинтетического, и поверхностей одновременного роста с клинохлором и кальцитом. Зависимость химического состава от морфологии или парагенетических ассоциаций отсутствует. Положение граней простых форм кристаллов с углами, характерными для кубической сингонии, и отсутствие явных полиморфных переходов при нагревании свидетельствуют о соответствии кристаллической структуры минерала симметрии кубической сингонии, но подтверждение этого факта требует более детальных исследований.

Литература

Еремев П. В. Перовскит из Чувашской горы в Златоустовском округе на Урале // Записки Российского минералогического общества. 1899. Ч. 36. Вып. 1. С. 1117.

Мушкетов И. В. Материалы для изучения геогностического строения и рудных богатств Златоустовского горного округа в Южном Урале. СПб.: Типография императорской академии наук, 1877. 231 с.

Мясников В. С. Минеральные копи Шишимских и Назямских гор // Минералогия Урала. Т. 1. М.: АН СССР, 1954. С. 250–268.

Д. А. Артемьев, С. А. Садыков, Н. Н. Анкушева Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе artemyev@mineralogy.ru

Условия формирования и источники вещества гидротермальных карбонатов в скарнах и обрамлении Круглогорской синформы (Южный Урал)

Введение. Круглогорская синформа залегает в серпентинитовом меланже Главного Уральского разлома, с одной стороны ограничиваясь Таловско-Кемпирсайским, а с другой – Узынкырским поясами ультрабазитов [Жилин и др., 1974ф]. Эта структура выполнена круглогорской вулканогенно-осадочной толщей, отнесенной к отложениям карамалыташской свиты [Артюшкова, 2009]. С запада и востока зона Главного Уральского разлома ограничена карбонатными и вулканогенно-осадочными отложениями карбона, относимыми к зилаирской и березовской свитам. В пределах синформы локализовано Круглогорское золото-железорудное месторождение, а на ее южном продолжении – золоторудные залежи Мечниковской и Архангельской площадей [Жилин и др., 1974ф].

Среди рудоносных зон этих месторождений определяющее значение имеют карбонатные толщи и карбонатсодержащие породы различного генезиса. Наиболее значительно представлены мраморизованные раннедевонские известняки среди вулканитов круглогорской толщи. Карбонатные прожилки и гнезда выделены в магнетитовых и сульфидно-магнетитовых рудах, локализованных в скарнах Круглогорского месторождения. Также известняки карбонового возраста известны на западной и восточной частях круглогорской синформы, где вдоль их контактов с серпентинитами развиты многочисленные золоторудные месторождения, связанные с карбонатсодержащими лиственитами и тальк-карбонатными породами.

Целью работы явилось установление условий и источников вещества карбонатов при формировании карбонатсодержащих пород в рудовмещающих комплексах круглогорской синформы и ее периферии. Объектами исследования явились карбонатные породы различного генезиса Круглогорского рудного поля в центральной части синформы, связанные со скарнами, и Архангельского золоторудной площади на ее юго-западном продолжении.

Методы исследований. Изотопный состав углерода исследовался на массспектрометре Delta^{plus}Advantage. При измерении изотопных отношений использовались стандарты МАГАТЭ NBS-19 и NBS-18. Среднеквадратичное отклонение измерений внутреннего стандарта равно 0.55 ‰, PDB. Для исследований использовался элементный анализатор EA Flash1112, метод – online.

Флюидные включения изучались стандартными методами криометрии и термометрии [Борисенко, 1977; Реддер, 1987]. Микротермометрические исследования проводились в микрокриотермокамере THMSG-600 LINKAM, на микроскопе OLYMPUS с объективом 50^{x} (миасский филиал ЮУрГУ). Управляющее программное обеспечение LinkSys V-2.39. Точность измерений $\pm 1^{\circ}$ С. Концентрации солей в растворе оценивались по температуре плавления льда в пересчете на систему H₂O-NaCl по данным [Bodnar, Vityk, 1994]. Фазовый состав солевых систем определялся по данным [Борисенко, 1977]. Температуры гомогенизации включений приняты за минимальные температуры процесса минералоообразования [Реддер, 1987].

Характеристика проб. На Круглогорском рудном поле были отобраны осадочные, гидротермальные и метасоматические карбонаты из рудовмещающих зон. Осадочные карбонаты представлены микрозернистым белым кальцитом в прослоях и гнездах мощностью до 2–3 см в базальтах круглогорской толщи (обр. 51/105) и микрокристаллическим рыхлым кальцитом из обломков размером до 5–7 см в андезибазальтовых лавокластитах круглогорской толщи (обр. Кр-5). Карбонаты метасоматического генезиса представлены мраморовидными породами из глубинных скарновых зон месторождения (обр. 21/648a, б). В них выделяется два типа кальцита: участки, представленные таблитчато-удлиненными кристаллами размером от 0.4 до 2 мм с флюидными включениями и участки, сложенные темным слабопрозрачным кальцитом изометричной формы с размером зерен от 0.02 до 0.2 мм (рис. 1а, см. вкладку, с. 163). Карбонаты гидротермального генезиса представлены гнездами и прожилками белого кальцита мощностью до 7–8 мм в магнетитовых и сульфидномагнетитовых рудах Круглогорского месторождения (обр. 113/19, С113/45) (рис. 16).

На периферии круглогорской синформы были отобраны карбонаты на золоторудных месторождениях Мурашкина гора и Телегинское из гидротермальнометасоматических тальк-карбонатных пород и лиственитов по серпентинитам. Образцы МГ-11 (Телегинское) и МГ-103 (Мурашкина гора) представлены желтоватым анкеритом с размером зерен до 0.3–0.5 мм в зеленом пятнистом листвените. Образцы МГ-10 и МГ-43 из тальк-карбонатных пород вышеупомянутых месторождений представлены скрытокристаллическим магнезитом с размером зерен до 0.1 мм.

Результаты исследований. Полученные данные изотопных отношений углерода из осадочных, гидротермальных и метасоматических пород Круглогорского рудного поля показывают значения от -2.9 до +1.1 δ^{13} C ‰, VPDB (табл.), что соот-

№ п/п	Образец	δ ¹³ C ‰, VPDB	Тип карбонатов
1	C113/45	+0.1	Кальцит белый из гнезд в магнетитовых рудах
2	51/105	-2.9	Кальцит белый из известняка в прослоях среди базальтовых лавокластитов
3	Кр-5	+1.3	Кальцит серый из обломков известняков в базальте
4	21/648-1	+0.6	Кальцит белый из мраморов в скарновой зоне
5	21/648-2	+1.1	Кальцит белый из мраморов в скарновой зоне
6	МΓ-10	-8.0	Магнезит с тальком из тальк-карбонатного метасоматита
7	MΓ-11	-5.9	Анкерит серовато-желтый из лиственита
8	МГ-103	-6.2	Анкерит серовато-желтый из лиственита

Изотопный состав углерода из карбонатных и карбонатсодержащих пород круглогорской синформы

ветствует значениям карбонатов, формировавшихся из морской воды (разброс -2.5...+2.5 δ^{13} C ‰, VPDB) [Фор, 1989]. Значения отношений изотопов углерода гидротермальных и метасоматических карбонатов в рудах и рудовмещающих зонах также укладываются в этот интервал, что указывает на их перекристаллизацию и переотложение из первично-осадочных карбонатов рудного поля без значительного привноса магматической компоненты.

Температуры гомогенизации флюидных включений в кальците из гнезд в магнетитовых и сульфидно-магнетитовых рудах, который имеет признаки совместного роста с магнетитом (C113/19a, б), составляют 153–192 °C (43 опр.), в гидротермальном кальците из мраморизованных известняков (21/648a, б) – 202–241 °C (35 опр.) (рис. 2). Соленость флюида составила 3.3–6.5 мас. % NaCl-экв. Наблюдается прямая зависимость между температурами гомогенизации и соленостью растворов. Среди растворенных солей во флюидных включениях гидротермальных кальцитов преобладающими оказываются гидрокарбонаты, карбонаты и сульфаты Na, наряду с NaCl, что указывает на растворение гидротермальными растворами сульфидов и первично-осадочных карбонатов при мраморизации и отложении кальцита. С увеличением глубины растет температура и соленость растворов, приводивших к отложению кальцита.

В отличие от центральной части синформы со скарновыми зонами, на периферии в гидротермально-метасоматических золоторудных месторождениях, изотопный состав углерода гидротермальных карбонатов колеблется от –5.9 до –8.0 δ^{13} C ‰, VPDB. Это характерно для гидротермального флюида с преобладанием магматической составляющей (около –7 δ^{13} C ‰, VPDB) [Фор, 1989] и указывает на формирование карбонатов в этих метасоматитах при участии гидротермального флюида магматического происхождения.

Заключение. Мрамора, широко развитые в скарновой зоне Круглогорского месторождения, имеют в своей структуре помимо метасоматического компонента (полиэдры перекристаллизации), также гидротермальный (удлиненные таблитчатые кристаллы), и формировались при частичном переотложении и перекристаллизации ранне-среднедевонских известняков.



Рис. 2. Соотношение температур гомогенизации (T_{гом}, °C) флюидных включений и концентраций солей в растворах (C, мас. % NaCl-экв.) в гидротермальном кальците из рудных зон Круглогорского месторождения.

• - обр. 113/19а, б, ♦ - обр. 21/648а, б.

Формирование гидротермальных карбонатов в рудно-магматической системе Круглогорского месторождения связано с растворением и переотложением карбонатного вещества морского генезиса, широко развитого на рудном поле. Этим они отличаются от золоторудных гидротермальных систем на периферии круглогорской синформы с месторождениями березит-лиственитовой формации, где отлагающиеся карбонаты в метасоматических породах связаны с магматической составляющей гидротермального флюида.

Температуры отложения гидротермальных карбонатов в скарновой зоне Круглогорского месторождения прямо коррелируют с глубиной отложения и соленостью растворов, что говорит об остывании флюида ближе к поверхности и смешении его с морской водой.

Авторы благодарят за помощь и ценные советы профессора В. В. Зайкова. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-05-31483 мол а и гранта для молодых ученых УрО РАН.

Литература

Артюшкова О. В. Биостратиграфия по конодонтам вулканогенно-осадочных отложений девона Магнитогорской мегазоны Южного Урала // Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2009. 41 с.

Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–28.

Жилин И. В., Плохих Н. А., Яковенко Л. И., Мурдит З. М. Составление прогнозной карты на железные руды масштаба 1:50 000 по северной части Круглогорской железорудной зоны. Челябинск, 1974ф. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах: в 2-х т. Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 560 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.

Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignana-Siena, 1994. P. 117–130.

В. К. Герасимов Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск gerasimov@danet.in

Эволюция состава граната и турмалина в пегматитах Туркестанского пояса, Кыргызстан (научный руководитель С. И. Коноваленко)

Работами многих исследователей гранитных пегматитов установлено, что в процессе эволюции гранит-пегматитовых систем химический состав сквозных породообразующих и второстепенных минералов жил закономерно меняется, отражая накопление одних и убывание других химических элементов в системе по мере ее развития [Загорский и др., 1997]. Автор попытался выявить эту тенденцию в одном из зональных пегматитовых полей Кыргызстана, входящем в состав Туркестанского пояса.

Рассматриваемый пегматитовый пояс приурочен к крупному субширотному антиклинорию одноименного хребта на юге Средней Азии. Пространственно и генетически герцинские пегматиты пояса связаны с нижнепермскими гранитами каравшинского комплекса [Котельников, 1987]. Их крупные тела площадью до 100 км² имеют пластообразную форму, более мелкие по размерам – штоко- и дайкообразны. Граниты прорывают песчано-глинистые отложения силура и среднего карбона, метаморфизованные до уровня эпидот-амфиболитовой фации регионального метаморфизма. Вблизи интрузий метаморфизм возрастает вплоть до появления гнейсов и инъекционных гранито-гнейсов. Формирование гранитов комплекса было двухфазным. Первую главную фазу представляют порфировидные, часто гнейсовидные биотитовые граниты, адамеллиты и гранодиориты. Вторую дополнительную – мелкозернистые, обычно гнейсовидные лейкократовые и аплитовидные гранат-турмалиновые граниты с участками грейзенизации. Завершают становление породы жильной серии, представленные аплитами и пегматитами, включая их редкометальные разности. Пегматитовые жильные зоны, как правило, залегают в кристаллических сланцах за пределами интрузий и окаймляют выходы гранитных массивов. Гораздо реже пегматитовые жилы встречаются в самих гранитах, прорывая в этом случае адамеллиты и гранодиориты первой фазы и только иногда грейзенизированные лейкограниты. Общее число пегматитовых жил пояса насчитывает несколько тысяч. Обособленные поля слагают десятки и сотни тел. отдельные проявления могут представлять даже единичные тела. Форма пегматитов чаще всего жильная. Мощность жил колеблется от дециметров до 25 м, а протяженность по простиранию составляет десятки и сотни метров, в редких случаях несколько километров. В жильных зонах жилы располагаются кулисами или образуют четковидные серии. В сланцах они обычно выполняют полости отслаивания, согласные со сланцеватостью, приобретая плитообразную,

седловидную или более сложную форму, характеризуемую присутствием раздувов, пережимов и апофиз [Котельников, 1987].

Среди пегматитов пояса установлены жилы плагиоклаз-микроклинового, микроклинового, микроклин-альбитового, сподумен-микроклин-альбитового, сподумен-альбитового и альбитового парагенетического типа по Н. А. Солодову [1971]. При этом внугригранитные пегматиты всегда представлены только ранними безрудными жилами плагиоклаз-микроклинового состава, тогда как отжатые в идеальном случае формируют весь ряд, начиная с плагиоклаз-микроклиновых и заканчивая альбитовыми. В конкретных полях, однако, набор парагенетических типов жил чаще всего ограничен несколькими и даже одним.

Целью данных исследований являлось изучение эволюции состава граната и турмалина из жил, обнажающихся в верховьях р. Кара-Су. Жилы ранней генерации представляют пегматиты, залегающие в грейзенизированных гнейсоватых гранитах второй дополнительной фазы каравшинского комплекса. Они формируют тела мошностью от нескольких сантиметров до первых метров и протяженностью 5–50 метров. Пегматиты занимают резко секущее положение относительно ориентировки гнейсоватости гранитов и имеют с последними довольно постепенные переходы. Внутреннее строение жил неяснозональное. Обычно они сложены средне-крупнозернистым агрегатом кварца и калиевого полевого шпата с небольшим количеством кислого плагиоклаза, мусковита, граната и турмалина. Размер выделений минералов увеличивается от зальбандов к центру от миллиметров до нескольких сантиметров, структура жил в этом же направлении меняется от гранитной до мелкоблоковой. Преобладающей минеральной фазой является серый полупрозрачный кварц характерного гранулированного облика. Он слагает матрицу пегматита (местами до 50 % объема) и отчетливо ксеноморфен относительно всех остальных минералов. Калишпат второй по распространенности минерал в жилах. В центральной мелкоблоковой зоне его выделения белого и светло-серого цвета достигают размера 10-12 см в поперечнике. Кислый плагиоклаз (№ 8–12) заметно уступает по распространенности и кварцу, и калишпату и развит преимущественно в краевых зонах.

Из второстепенных минералов в жилах присутствуют мусковит, гранат и турмалин. Турмалин распространен наиболее широко. Он образует конусовидные призматические кристаллы черного цвета размером до 15 см по удлинению. В призальбандовых частях тел кристаллы обычно имеют директивную ориентировку, однако, к центру она утрачивается и становится хаотичной. Нередко наблюдаются радиально-лучистые сростки (турмалиновые солнца). Гранат уступает по распространенности турмалину. Его выделения коричнево-красного цвета размером до 1–1.5 см могут быть как ксеноморфными, так и идиоморфными. В последнем случае кристаллы представлены тетрагонтриоктаэдрами (211) с грубой комбинационной штриховкой на гранях. Черный турмалин и красный гранат в качестве второстепенных минералов постоянно присутствуют и в пегматитовых жилах, залегающих за пределами гранитных массивов в сланцах. Особенно они характерны для начальных типов парагенетического ряда: плагиоклаз-микроклинового, микроклинового и микроклин-альбитового. Размеры, морфология и парагенезис их сходны с таковыми у рассмотренных выше внутригранитных жил.

Автором с помощью микрозонда исследован состав граната и турмалина внутригранитных плагиоклаз-микроклиновых пегматитов, а также отжатых микроклиновых, микроклин-альбитовых и сподумен-микроклин-альбитовых (табл.).

Таблица

Химический состан	з турмалина	и граната	пегматитов
Туркест	анского поя	са (мас. %)

Компоненты		Турмалин			Гранат	
помпоненты	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	32.06	33.79	37.02	35.69	36.82	35.92
TiO ₂	0.67	0.55	0.17	_	0.02	0.04
Al_2O_3	30.60	35.41	38.32	20.40	20.80	20.67
FeO	11.43	10.63	8.73	25.98	31.88	23.97
MnO	0.27	0.16	0.17	17.09	9.93	19.35
ZnO	-	0.02	1.06	—	-	-
MgO	1.51	3.20	0.05	0.43	1.07	0.18
CaO	0.11	0.16	0.08	0.41	0.59	0.12
Na ₂ O	1.55	1.91	2.30	_	-	_
K ₂ O	0.06	0.05	0.02	_	-	—
Σ	78.26	85.88	87.92	100.00	101.11	100.25
	Крі	исталлохимич	еские формул	ны минералов		
$(Na_{0.56}\square_{0.41}Ca_{0.0}$	$_{12}K_{0.01})_{1.00}(Fe^{2+})_{1.00}$	1.78Al _{0.67} Mg _{0.42}	$_{2}Ti_{0.09}Mn_{0.01})_{3.0}$	$_{00}Al_{6.00}[(Si_{5.96}A)]$	$Al_{0.04})_{6.00}O_{18.00}$	×
×(BO ₃) ₃ (OH _{3.58} 0	$(3_{0.42})_{4.00}$					(1)
$(Na_{0.62}\square_{0.34}Ca_{0.0}$	$_{13}K_{0.01})_{1.00}(Fe^{2+})$	1.49Mg _{0.77} Al _{0.65}	5Ti _{0.07} Mn _{0.02}) _{3.0}	$_{00}Al_{6.00}[(Si_{5.66}A)]$	$Al_{0.34})_{6.00}O_{18.00}$	×
×(BO ₃) ₃ (OH _{3.88} 0	$(O_{0.12})_{4.00}$					(2)
$(Na_{0.72}\square_{0.27}Ca_{0.0})$	$_{01})_{1.00}(Al_{1.32}Fe^{2})$	$^{+}_{1.18}\text{Li}_{0.32}\text{Zn}_{0.13}$	Mn _{0.02} Ti _{0.02} Mg	g _{0.01}) _{3.00} Al _{6.00} [S	Si _{6.00} O _{18.60}]×	
×(BO ₃) ₃ (OH _{3.38} 0	$(O_{0.62})_{4.00}$					(3)
$(Fe^{2+}_{1.75}Mn_{1.20}Mn_{$	[g0.05Ca0.04)3.04	$(Al_{1.95}Fe^{2+}_{0.05})_{2}$	2.00[(Si _{2.96} Al _{0.04}	$)_{3.00}O_{12.00}]$		(4)
$(\mathrm{Fe}^{2+}_{2.17}\mathrm{Mn}_{0.68}\mathrm{Mn}_{0.6$	$(g_{0.13}Ca_{0.05})_{3.03}$	Al _{1.99} [Si _{2.99} O ₁₂	.00]			(5)
$(Fe^{2+}_{1.66}Mn_{1.35}Mn_{$	$[g_{0,02}Ca_{0,01})_{3,044}$	Al _{2 01} [Si _{2 97} O ₁₂	ം			(6)

Примечание. 1 – турмалин из плагиоклаз-микроклиновых внутригранитных пегматитов; 2 – турмалин из микроклиновых пегматитов кристаллических сланцев; 3 – турмалин из клевеландитовой зоны отжатых сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов; 4 – гранат из плагиоклаз-микроклиновых внутригранитных пегматитов; 5 – гранат из микроклиновых пегматитов, залегающих в кристаллических сланцах; 6 – гранат из отжатых микроклин-альбитовых пегматитов.

Расчет кристаллохимических формул минералов проведен по стандартным методикам [Булах, 1967] и осуществлялся для турмалина по катионам, а для граната – по кислороду.

Приведенные данные показывают, что состав черного турмалина пегматитов, традиционно относимого к шерлу, на самом деле является гораздо более сложным. Пересчет его на миналы в соответствии с существующими в настоящее время представлениями о классификации минералов группы турмалина [Hawthorne, Henry, 1999], дает от 4 до 6 условных молекул. Хотя в каждом из проанализированных турмалинов шерловый минал доминирует, однако, наряду с ним, в больших объемах (от 35 до 63 %) получаются иные расчетные миналы. Обращает на себя внимание постоянный дефицит щелочей в первой структурной позиции всех изученных турмалинов, свидетельствующий о присутствии в их составе щелочно-деффектных миналов. Дефицит щелочей особенно велик в турмалине, возникшем на стадии кислотного выщелачивания, из интенсивно грейзенизированных внутригранитных жил и почти исчезает у минерала, ассоциирующего с клевеландитом из сподуменмикроклин-альбитовых жил в сланцах. Ранний турмалин внутригранитных пегматитов и жил ближнего экзоконтакта, удаленных от контакта с гранитами жил поздних парагенетических типов (микроклин-альбитового и сподумен-микроклин-альбитового), обогащен Fe и Mg, количество которых в черном турмалине постепенно сближается на фоне роста Zn и особенно Al. Последний связан преимущественно с оленитовым миналом в слабо минерализованных внегранитных пегматитах поля, как и в жилах других провинций [Афонина и др., 1990], в то время как в черном турмалине сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов уже появляется расчетный литий, обязанный присутствию в его составе эльбаитового минала.

Вариации состава граната связаны с колебаниями содержаний Fe и Mn. Внутригранитные жилы и жилы ближнего экзоконтакта содержат заметное преобладание альмандинового минала. В более удаленных от контакта жилах гранат по составу ближе к спессартину.

Таким образом, выполненные исследования свидетельствуют о том, что особенности состава граната и турмалина пегматитов Туркестанского пояса типоморфны и могут быть использованы при поисках и оценке жил, несущих редкометальную минерализацию

Литература

Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 144 с.

Котельников В. И. Геологическая карта Туркестанского, Алайского и Ферганского хребта с прилегающими территориями (Южный Тянь-Шань). Масштаб 1:500 000. Объяснительная записка. Л., 1987. 96 с.

Редкометальные пегматиты / В. Е. Загорский, В. М. Макагон, Б. М. Шмакин и др. Т. 2. Гранитные пегматиты. Новосибирск: Наука, 1997. 285 с.

Солодов Н. А. Научные основы перспективной оценки редкометальных пегматитов. М.: Наука, 1971. 252 с.

Турмалин (рентгенография и типоморфизм) / Г. Г. Афонина, В. М. Макагон, Л. А. Богданова, Л. Д. Зорина. Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.

Hawthorne F. C., Henry D. J. Classification of the minerals of the tourmaline group // European Journal of Mineralogy. 1999. № 11. P. 201–215.

А. М. Санжиев, Р. А. Бадмацыренова Геологический институт СО РАН, г. Улан-Удэ brose@gin.bscnet.ru

Мезозойский внутриплитный вулканизм Чикой-Хилокской рифтогенной впадины Западного Забайкалья и связанное с ним флюоритовое оруденение

(научный руководитель член-корр. РАН И. В. Гордиенко)

Территория Западного Забайкалья в позднемезозойское время подверглась активным тектономагматическим процессам с формированием многочисленных внутриконтинентальных рифтогенных межгорных впадин, выполненных продуктами внутриплитного вулканизма. Чикой-Хилокская рифтогенная впадина (ЧХВ) является одной из крупных мезозойских континентальных структур Забайкалья. Впадина протягивается в субширотном направлении более чем на 150 км вдоль среднего течения р. Хилок. На севере она ограничена выступом Заганского хребта, а на юге – поднятиями западной части Малханского хребта, сложенными докембрийскими и палеозойскими породами. В формировании современной структуры Чикой-Хилокской впадины большую роль сыграли бортовые рифтогенные разломы, а также внутренние горстообразные поднятия, подготовившие формирование многочисленных надвигов в посленижнемеловое время [Гордиенко и др., 1999; Иванов и др., 2000].

Позднемезозойские вулканиты, выполняющие впадину, обнажены преимущественно на ее крыльях и относятся к хилокской свите нижнего мела. Ядро впадины сложено терригенными, нередко угленосными отложениями гусиноозерской серии нижнего мела. Вулканогенные образования представлены серией потоков и покровов (до 10) мощностью 3–15 м, нередко разделенных прослоями терригенных пород (конгломератов, песчаников, алевролитов). Суммарная мощность отложений колеблется от 400 до 1500 м.

Краевая часть ЧХВ отличается блоковым тектоническим строением и широким проявлением эпитермальной флюоритовой минерализации, процессами окварцевания и каолинизации пород [Очиров и др., 1965; Булнаев, 1976]. Флюоритовые рудопроявления приурочены к зонам глубинных и региональных разломов, ограничивающих цепи мезозойских межгорных впадин. К ним относится Новоникольское рудопроявление флюорита, расположенное в среднем течении р. Хилок, в 2–3 км западу от одноименного поселка (рис.) [Булнаев, 1976]. Рудопроявления флюоритовой формации обнаруживают тесную связь с областью мезозойской активизации, в частности, с ее внутренней зоной, где соответствующие тектонические и магматические процессы были наиболее интенсивны.

По составу среди вулканитов выделяются трахибазальты и трахидолеритобазальты. Трахибазальты – самые распространенные породы в составе хилокской свиты. Среди них выделяются афировые, порфировые, мелко-, средне-, крупнолейстовые, плагиоклаз-пироксеновые разновидности. Во вкрапленниках преобладает плагиоклаз (An₂₀₋₃₀), реже пироксен (авгит). Основная масса сложена микролитами плагиоклаза, часто с оторочками калиевого полевого шпата, а также клинопироксеном, магнетитом, фторапатитом, титаномагнетитом, хлоритизированным стеклом. Трахидолеритобазальты слагают преимущественно центральные части потоков лав, а также субвулканические тела и отличаются от трахибазальтов более высокой степенью раскристаллизации минералов.

Породы Оборской и Шанагинской вулкано-тектонической структуры соответствуют субщелочной высокоглиноземистой калинатровой вулканической серии трахибазальт-шошонит-латитового ряда, которая образовалась из исходной магмы щелочно-базальтового состава. Повышенная щелочность пород обусловлена высоким содержанием K_2O , количество которого здесь достигает 3 %. Величина коэффициента агпаитности более одного свидетельствует об отсутствии типичных щелочных разновидностей. Низкая магнезиальность пород (35–43), невысокие содержания Ni, Co и Cr позволяют рассматривать вулканиты как продукты дифференциации базальтовой магмы. Отношение Ni/Co < 2 указывает на принадлежность расплавов к продуктам малоглубинной дифференциации мантийных магм в промежуточном очаге [Когарко, 1973]. Выполненные пересчеты составов вулканитов по системе CIPW указывают, что они принадлежат преимущественно к Ne (3.7–7.7 %)–Hy (0.9–14.3 %)-



Рис. Схема геологического строения Чикой-Хилокской рифтогенной впадины.

F – Новоникольское флюоритовое рудопроявление. 1 – долерито-базальты: а) потоки, б) субвулканические тела; 2 – трахибазальты-трахиты: а) потоки, б) субвулканические тела; 3 – маркирующие горизонты молассовых отложений мела: а) фангломераты, б) валунные конгломераты; 4 – базальный горизонт: дезинтегрированные породы фундамента, переходящие в фангломераты; 5) гранитные интрузии: а) бичурского (PZ₃), б) кунулейского (PZ₃k) комплексов; 6) метаморфические породы и гранитоиды нижнего палеозоя (PZ₁k).

нормативных разностям [Бадмацыренова и др., 2013]. Геохимические характеристики пород ЧХВ соответствуют особенностям позднемезозойского внутриплитного магматизма рифтовых зон [Иванов и др., 2000].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-05-31204).

Литература

Булнаев К. Б. Флюоритовые месторождения Западного Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1976. 128 с.

Гордиенко И. В., Баянов В. Д., Климук В. С. и др. Состав и возраст (Ar/Ar) вулканогенных пород Чикой-Хилокской рифтогенной впадины в Забайкалье // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 4. С. 583–591.

Иванов В. Г., Ярмолюк В. В., Антипин В. С. и др. Внутриконтинентальный магматизм как индикатор процессов образования Байкальской рифтовой зоны // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 4. С. 557–563.

Когарко Л. Н. Отношение Ni/Co – индикатор мантийного происхождение магм // Геохимия. 1973. № 10. С. 53–71.

Кононова В. А., Келлер Й., Первов В. А. Континентальный базальтовый вулканизм и геодинамическая эволюция Байкало-Монгольского региона // Петрология. 1993. Т. 1. № 2. С. 152–179.

Очиров Ц. О., Булнаев К. Б., Доржиев В. С. и др. Развитие мезозойских структур Западного Забайкалья. Улан-Удэ: Бурятское книжное издательство, 1965. 208 с.

А. С. Романова Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск asr@lenta.ru

Рассеянное углеродистое вещество руд месторождения Сухой Лог, Сибирь (Научный руководитель д. г.-м. н. А. М. Спиридонов)

Генезис стратиформного золото-сульфидного месторождения Сухой Лог в углеродсодержащих карбонатно-терригенных осадочных породах, а также его связь с углеродистым веществом вмещающей толщи всегда вызывали повышенный интерес исследователей. В предлагаемых материалах приведены результаты изучения нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) месторождения золота Сухой Лог с целью выявления его генетической связи с золоторудной минерализацией.

Основная масса рассеянного углеродистого вещества (РУВ) углистых сланцев из руд месторождения Сухой Лог представлена в виде НУВ, который является неструктурированным графитоподобным веществом, возникшим в процессах катагено-метаморфогенных преобразований морских осадков докембрия. Изучение связей УВ с золотом является одним из аспектов черносланцевой проблемы золоторудных месторождений, включая месторождение Сухой Лог. Для этой цели была поставлена экспериментальная работа по дифференциации УВ, связанного с минерализацией руд месторождения.

Из исходных сланцев последовательно выделялось НУВ слюдистой фракции, т.е. легкая фракция, всплывающая в водной среде (НУВ свободное). Далее порода обрабатывалась кислотами: соляной (НУВ карбонатное), плавиковой (НУВ силикатное), азотной (НУВ сульфидное) и остаточное (остаток от породы) [Развозжаева, 1983]. Таким способом, НУВ руд разделено на ряд фракций: «свободное», карбонатное и т.д. (рис. 1). Выделенное НУВ анализировалась на золото методом атомноабсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопий (табл.). В данной работе рассмотрена сульфидная фракция НУВ, выделявшаяся после растворения пиритов. Эта фракция является самой углеродистой и одной из самых золотоносных по сравнению с продуктами этого ряда дифференциации НУВ.

Таблица

Осадок	C _{opr} ,	НУ	В	Кислый фильтрат	Бумажный фильтр	Взвесь
	Mac. 70	П-П	АЭА	ЭАА, мкг/л	ПП	ПП
Отмучивание	19,7	81.3 60		0.14	0.6	< 0.03
Выщелачивание:						
Соляно-кислое	18.1	17.8	10	0.1	0.1	< 0.03
Фтористо-водородное	9.7	7.8	40	1.5	Не опр.	0.8
Азотно-кислое	28.9	89.7	60	20.7	1.7	Не опр.
Сухой остаток	0.26	8.4 4		_	_	_

Содержание золота в продуктах выщелачивания углеродистого сланца рудной зоны месторождения Сухой Лог, г/т

Примечание. Методы анализа: ПП – печь-пламя, ЭАА – экстракционный атомноабсорбционный анализ, АЭА – атомно-эмиссионный анализ.





 HYB_c – свободное; HYB_κ – карбонатное; HYB_{Si} – силикатное; HYB_S – сульфидное; HYB_{oct} – остаточное.



Рис. 2. Изображение поверхности скола кристалла золотоносного пирита на атомносиловом микроскопе.

Кроме исследования сульфидной фракции НУВ, были проведены работы на кристаллах пирита (электронная микроскопия) [Таусон, 2009]. Из результатов анализа следует, что пирит покрыт сульфокси-анионами и НУВ, содержание которого не уда-

лось понизить при длительном травлении (глубина до 400 нм). В углероде обнаружены высокодисперсные частицы золота, подобные «невидимому» золоту. В сколах также обнаружено НУВ, высокодисперсное золото и углеродистые фазы (рис. 2).

Таким образом, изучение сульфидной фракции НУВ и кристаллов отдельно взятых пиритов свидетельствует о том, что совместное нахождение углерода-золотапирита свидетельствует об их синхронном осаждении на одной из стадии рудогенеза. Идентификация гетероэлементов (O, S, N) и обнаружение органических фаз (в углеродистой матрице с золотом) внутри пирита показывают возможность транспортировки золота в виде металлоорганических соединений в составе растворимой компоненты (РУВ углистых сланцев) и их участие в процессах рудообразования.

Литература

Развозжаева Э. А. Метод фракционирования нерастворимого органического вещества осадочно-метаморфических пород // Литология и полезные ископаемые. 1983. Т. З. С. 814–823. Таусон В. Л., Немеров В. К., Развозжаева Э. А. и др. Парагенетические отношения пирита, углерода и золота на месторождении Сухого Лог и типоморфизм поверхности пирита // ДАН. 2009. Т. 426. № 4. С. 528–532.

М. М. Мачевариани Национальный Минерально-сырьевой Университет «Горный», г. Санкт-Петербург wmdmaria@gmail.com

Особенности вторичных изменений циркона в интрузивных комплексах Верхнеурмийского плутона (Приамурье) (научный руководитель Ю. Б. Марин)

Введение. Рациональным подходом к решению вопросов об условиях формирования гранитоидов, сопровождающих месторождения полезных ископаемых, является изучение акцессорных минералов. Циркон, как широко распространенный акцессорный минерал, является одним из самых информативных индикаторов условий петрогенеза. Комплексное изучение его типоморфных особенностей способствует корректному расчленению интрузивных образований и позволяет делать обоснованные генетические выводы.

В статье изложены результаты оптического, электронно-микроскопического и микрозондового исследований вторичных изменений анатомии и состава циркона из гранитоидов Верхнеурмийского плутона на Дальнем Востоке. Выбор объектов исследования продиктован высокими перспективами оловоносности Баджальского района [Григорьев, 1997].

Геологическая характеристика. Верхнеурмийский плутон представляет куполообразный выступ кровли Баджальского криптобатолита с площадью выхода 350 км², входит в состав позднемеловой мяо-чанской серии и находится в Баджальской вулкано-плутонической зоне, заложенной на фундаменте юрской аккреционной призмы [Геодинамика..., 2006]. В составе плутона выделяются три этапа посторогенного магматизма (в последовательности формирования): 1) интрузивные

массивы биотитовых гранитов и лейкогранитов баджальского комплекса (далее «биотитовые граниты»), U-Pb возраст которых по данным SHRIMP-II – 96.3 ± 1.0 млн лет; 2) дайковые пояса и штоки монцодиоритов, монцогранитов и эльванов силинского комплекса (далее «монцограниты») возрастом 95.9 ± 0.8 млн лет и 3) шток и дайки циннвальдитовых гранитов (95.5 ± 0.9 млн лет) и онгонитов (89.6 ± 1.5 млн лет) правоурмийского комплекса (далее «циннвальдитовые граниты») [http://alkaline.web.ru/2012/abstracts/Alekseev rus.htm].

В ранее опубликованных автором работах освещены типоморфизм циркона из Верхнеурмийских гранитоидов, тренды изменения его морфологических особенностей, эволюция температурного режима, поведение элементов-примесей в составе циркона, природа катодолюминесценции в цирконах различных интрузивных комплексов [Мачевариани, Алексеев, 2012a, б; Мачевариани, 2012]. В данной статье описаны особенности морфологии циркона посторогенных гранитоидов (биотитовых гранитов (*Zrn-Bt*), монцогранитов (*Zrn-Mnc*) и циннвальдитовых гранитов (*Zrn-Znw*)) с позиции процессов вторичных изменений.

Оптические и электронно-оптические исследования цирконов позволили выявить существенные различия в морфологии цирконов из различных гранитоидов, коррелирующие с типами цирконов, выделенными на основе микрогеохимических данных [Мачевариани, Алексеев, 20126]. Сложная внутренняя морфология циркона и наличие вторичных структур говорит о том, что циркон не всегда был в равновесии с окружающей средой. Несмотря на то, что циркон довольно устойчив в коровых и верхне-мантийных условиях, его растворимость повышается в присутствии воды, флюидов, обогащенных CO₂, а также в щелочных растворах и магмах [Федотова и др., 2007].

Ядро циркона типа Zrn-Bt значительно обогащено примесями по сравнению периферией зерен (табл.). Это может быть связано с тем, что при более низких температурах при реакции высокотемпературного магматического циркона с водным флюидом, процесс растворения–переосаждения «производит» циркон, содержащий, в среднем, меньше малых и редких элементов, чем родительский циркон.

В случае, если процесс перекристаллизации Zrn-Bt заключается в растворении одних участков циркона с последующим ростом других, образование пор (рис. 1, см. вкладку, с. 164) может быть связано с восполнением дефицита объема, поскольку новые, химически более чистые, области имеют меньший объем, чем родительский

Таблица

Распределение элементов-примесей в цирконе из биотитовых гранитов (1), кварцевых монцонитов (2) и циннвальдитовых гранитов (3) Верхнеурмийского массива

Порода	Тип циркона	Ядро	Край
1	Zrn-Bt	LREE, HREE, Li, P, Ca, Ti, Sr, Y, Nb, Cs, Ba, Th, U, H ₂ O, F	Hf
2	Zrn-Monc	LREE, HREE, Li, P, Ca, Ti, Sr, Y, Nb, Cs, Th, U, F	Ba, Hf, H ₂ O
3	Zrn-Znw	LREE, Li, P, Ca, Sr, Y, Th, U	HREE, Ti, Nb, Cs, Ba, Hf, H ₂ O, F

циркон. Несмотря на убедительность фактов, говорящих о перекристаллизации по механизму растворения-переосаждения при перекристаллизации *Zrn-Bt*, гладкость рельефа краевых зон циркона (рис. 1, SE) и их характерная ритмичная магматическая зональность (рис. 1, CL) говорит скорее о том, что растворение и рост были разделены во времени, что принципиально отличается от теории механизма растворения-переосаждения.

Значительные концентрации воды в ядрах (728–4310 г/т) и фтора (9–127 г/т) превышают концентрации в краевых зонах, что также ставит под вопрос процессы перекристаллизации в присутствии флюидов. Скорее всего, в случае Zrn-Bt следует говорить о, как минимум, двух генерациях циркона, разделенных во времени и образовывавшихся в различных физико-химических условиях: первая генерация подверглась перекристаллизации в присутствие водной фазы, а вторая росла в относительно стабильных условиях в равновесии с расплавом.

Циркон промежуточной фазы Zrn-Mnc имеет вторичные области, срезающие первичные зоны роста циркона с ненарушенной (насколько можно судить на микроскопическом уровне) кристаллической структурой (рис. 1). Данные особенности можно интерпретировать как последовательный процесс растворения-переосаждения, являющийся следствием реакции высокотемпературного магматического циркона с водным флюидом при более низких температурах, производящий циркон, содержащий, в среднем, меньше малых и редких элементов, чем родительский. В предельном случае, процесс растворения-переосаждения может приводить к полной замене одного циркона другим с сохранением внешней формы или кристаллической морфологии родительского циркона подобно псевдоморфозам [Geisler et al., 2007]. Если принимать во внимание возможность полной «псевдоморфозы» по циркону первой генерации, то дальнейшая интерпретация поведения примесей в составе циркона является неоднозначной.

Судить однозначно о процессах перекристаллизации цирконов в Li-F циннвальдитовых гранитах не представляется возможным в силу того, что интенсивные постмагматические изменения затушевывают первичную зональность Zrn-Znw. Концентрации примесей в Zrn-Znw существенно превышают концентрации в Zrn-Bt. В отличие от последних, распределение примесей от ядер к краевым частям зерен не столь однозначно (табл.). Например, обогащение ядерной части циркона LREE, Y, P, Ca, Li (типичными индикаторами постмагматических изменений) может быть связано с существенным вкладом в усреднение по Zrn-Znw анализов циркона полностью измененных зерен подтипа $Zrn-Znw_usm$. На рисунке 2 (см. вкладку, с. 164) представлено зерно $Zrn-Znw_usm$ с типичной «изъеденной» структурой, не сохраняющей четких границ между ядром и первичной каймой.

Ф. Корфу выделяет процесс изменения циркона под действием флюида без перекристаллизации [Corfu et al., 2003]. Этот процесс активно развивается в высокоурановых, метамиктных и трещиноватых цирконах, которыми являются Zrn-Znw. Внедрение флюидов происходит по трещинам в цирконе, что приводит к его гидратации и выщелачиванию некоторых элементов (в частности, Pb), и привносу Fe и Ca. Для Zrn-Znw_u3M, помимо привноса Fe и Ca, высоких концентраций U (до 9430 г/т) и сильно проявленной метамиктности, характерна неупорядоченная микронная пористость. Весьма малое количество пор заполнено включениями твердых растворов MSiO₄, характерных для процессов перекристаллизации. Таким образом,

предположение о гидротермальном изменении Zrn-Znw_u3M без перекристаллизации небезосновательно. Внутреннее строение Zrn-Znw отличается от Zrn-Znw_u3M сохранением ядер и первичных внешних зон, а интенсивность постмагматических гидротермальных изменений проявлена в «изъеденном» рельефе и частичном разрушении внешней каймы (рис. 2). Анализируя внутреннюю морфологию Zrn-Znw, можно прийти к выводу о том, что процессы изменения этого типа циркона представляют собой совокупность классического механизма образования структур «ядро–оболочка» и постмагматического изменения циркона под действием флюида без перекристаллизации (или на ее начальных стадиях).

Выводы. Исследование механизмов вторичных изменений циркона дополняет ранее полученную типизацию цирконов из гранитоидов Верхнеурмийского массива. Набор морфологических особенностей Zrn-Mnc в совокупности с незначительным разбросом морфотипов на диаграмме Пюпена (в отличие от Zrn-Bt и Zrn-Znw) позволяет предполагать относительно кратковременную историю формирования цирконсодержащих пород дайкового комплекса на фоне длительного становления Верхнеурмийского массива. Контрастная морфология, регистрирующая различные механизмы вторичных изменений Zrn-Bt и Zrn-Znw, подтверждает эволюционную обособленность редкометальных циннвальдитовых гранитов и целесообразность выделения данного типа гранитоидов в самостоятельный комплекс.

Литература

Алексеев В. И. Редкометалльные граниты и онгониты Баджальского рудного района (Нижнее Приамурье) // Тез. междунар. конф. «Рудный потенциал щелочного, кимберлитового и карбонатитового магматизма». http://alkaline.web.ru/2012/abstracts/Alekseev_rus.htm

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Под. ред. А. И. Ханчука. Т. 1. Владивосток: Дальнаука, 2006.

Григорьев С. И. Особенности вещественного состава позднемезозойских гранитоидов Баджальского и Комсомольского рудных районов, их петрогенезис и связь с оруденением // Региональная геология и металлогения. 1997. № 6. С. 103–115.

Мачевариани М. М. Особенности катодолюминесценции циркона из гранитоидов Верхнеурмийского массива (Приамурье) // Мат. II научной молодежной школы-конф. «Новое в познании процессов рудообразования». М.: ИГЕМ РАН, 2012. С. 129–132.

Мачевариани М. М., Алексеев В. И. Кристалломорфологическая и термодинамическая термометрия цирконов из гранитоидов Приамурья // Мат. научно-практ. конф. «Геология и полезные ископаемые Западного Урала». Пермь: ПГУ, 2012. С. 13–15.

Мачевариани М. М., Алексеев В. И. Типоморфные особенности циркона из гранитоидов Верхнеурмийского массива (Приамурье) // Записки Горного института. 2012. Т. 196. С. 14–17.

Федотова А. А., Бибикова Е. В., Симакин С. Г. Геохимия циркона (данные ионного микрозонда) как индикатор генезиса минерала при геохронологических исследованиях // Геохимия. 2008. № 9. С. 980–997.

Corfu F., Hanchar J. R., Hoskin P. W. O. Atlas of zircon Textures // Zircon. J. M. Hanchar, P. W. O. Hoskin (eds.) Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2003. Vol. 53. P. 469–500.

Geisler T., Schaltegger U., Tomaschek F. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts // Elements. 2007. Vol. 3. P. 43–50.

В. И. Рыбалко Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск rvbalko14@vandex.ru

Редкие элементы в углях Эльбурсского бассейна, Исламская Республика Иран (научный руководитель С. И. Арбузов)

Введение. В последние десятилетия уголь активно изучается как источник попутных элементов, главным образом, благородных и редких металлов. Работы по изучению геохимии и металлоносности углей активно ведутся в различных странах (Китай, США, Россия и др.). По причине роста добычи и потребления угля в настоящее время возникла необходимость таких исследований в Исламской Республике Иран. Ранее изучение геохимии и металлоносности углей Ирана не проводилось.

Методика исследований. Для определения средних содержаний редких элементов в углях Эльбурсского бассейна, изучения неоднородности распределения элементов в стратиграфическом разрезе и по латерали, определения источников поступления элементов-примесей в угольный пласт было проведено геохимическое опробование десяти угольных месторождений и отобрано 132 пробы углей и углевмещающих пород. Опробование выполнялось по сечениям вкрест простирания угольного пласта по направлению от кровли к почве. При изучении угольных пластов избирательно опробовались кровля и почва пласта, прослои неугольных пород, прикровельные и припочвенные части угольных пластов. Пробы углей отбирались в зависимости от мощности пласта методом сплошной борозды. Длина бороздовой пробы колебалась от 0.1 до 1.0 м, ширина борозды – 0.05 м. В отдельных сечениях выполнялась детализация разреза с интервалом отбора проб 2–10 см. При этом длина борозды определялась в соответствии с наличием прослоев неугольных пород, наличием зон повышенной трещиноватости и зон окисления, т.е. зон возможных геохимических барьеров.

Во всех пробах определялась зольность (аналитики С. Г. Маслов, В. С. Архипов). Методы количественного определения редких элементов в углях – ИНАА (ядерно-геохимическая лаборатория кафедры геоэкологии и геохимии НИТПУ, аналитики А. Ф. Судыко, Л. В. Богутская), ИСП-МС (центр коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» НИТГУ, аналитик Ю. В. Аношкина) и РФА (лаборатория рентгеноспектральных методов анализа ИГМ СО РАН, г. Новосибирск, аналитик Н. Г. Карманова). Расчет среднего выполнен методом средневзвешенного [Ткачев, Юдович, 1975]. Средние содержания в угольных месторождениях рассчитаны как средневзвешенная величина по мощности пластов, в угольных пластах – по мощности интервалов опробования. Среднее содержание элементовпримесей в угольном бассейне рассчитывалось как среднее арифметическое по месторождениям (по причине отсутствия точных данных по запасам и ресурсам угля в отдельных месторождениях).

Характеристика объектов. Эльбурсский угольный бассейн расположен в северной части Ирана (рис.). Бассейн охватывает площадь распространения угленосных отложений в пределах гор Эльбурса. Запасы и прогнозные ресурсы углей по состоянию на 1984 г. составляют 2.6 млрд тонн [Геология..., 1993]. Основная угленос-



Рис. Схема расположения основных угольных месторождений на территории Эльбурсского угольного бассейна.

носность связана с серией Шемшак позднетриасового-среднеюрского возраста. Угли – каменные, встречаются марки Г, ГЖ, КЖ, К. Угольные пласты маломощные, в среднем, 1–2 м. В ходе исследований были изучены месторождения и углепроявления Гешлаг, Тазаре, Джам, Абьек, Алашт, Сангеруд (см. рис.).

Результаты исследований. В углях Эльбурсского угольного бассейна, наряду с рядовыми содержаниями редких элементов, отмечаются их аномальные концентрации, нередко превышающие «минимальные промышленно значимые содержания» по [Ценные..., 1996]. Среди изученных элементов промышленный интерес могут представлять Sc, Zr, Hf, Au, Ge и РЗЭ.

Среднее содержание *скандия* в углях Эльбурсского бассейна составляет 10.9 г/т, в золе – 49.3 г/т и во вмещающих породах – 20.4 г/т при средней зольности 22.1 % (табл.). Среднее содержание Sc в каменных углях мира составляет 3.7 г/т, в золах углей – 24 г/т [Ketris, Yudovich, 2009], кларк для осадочных пород – 9.6 г/т [Григорьев, 2003]. Сопоставление этих данных свидетельствует о значительном обогащении скандием вмещающих угленосную формацию пород и углей Ирана. Наиболее вероятным источником повышенных концентраций скандия в углях Эльбурсского бассейна являются палеозойские комплексы, среди которых значительная роль принадлежит вулканитам основного состава [Berberian, King, 1981]. По предварительным оценкам ресурсы Sc в углях месторождения Тазаре могут составлять 400 т. Оценка ресурсов производился согласно [Инструкция..., 1987].

Содержания *германия* в углях определялись методом ИСП-МС и в золе углей – методом РФА. Данные методики предполагают нагревание проб до температур 500 и 960 °C, соответственно. В последнем случае значительная часть Ge может переходить в летучие соединения и не фиксироваться методом РФА. Единичные аномально высокие

Таблица

Средние содержания отдельных редких элементов в углях Эльбурсского угольного бассейна

Местороуление	Число	A ^d ,					C	Содержа	ние элем	иента, г/	Г				
месторождение	проб	%*	Sc	Ge	Zr	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Au**
Гешлаг	37	26.4	11.0	0.9	62.4	20.4	38.8	14.8	3.2	0.8	0.6	1.7	0.2	2.1	0.4
Тазаре	38	21.8	13.8	1.4	66.2	18.6	34.0	11.4	3.2	0.8	0.6	1.6	0.3	2.2	7.7
Джам	21	19.6	10.5	-	-	8.4	17.8	6.5	2.6	0.9	0.9	1.5	0.2	0.8	0.4
Абъек	7	37.7	15.3	1.2	91.0	19.0	34.0	9.7	2.9	0.8	0.6	1.9	0.3	2.4	2.0
Алашт	11	18.9	9.2	3.4	60.4	13.4	26.6	10.5	2.4	0.4	0.4	1.4	0.2	2.4	3.7
Сангеруд	18	7.9	5.5	1.9	19.2	5.6	14.5	6.5	1.8	0.5	0.3	0.8	0.1	0.8	0.7
Среднее для бассейна	132	22.1	10.9	1.8	59.8	14.2	27.6	9.9	2.7	0.7	0.6	1.5	0.2	1.8	2.5
Среднее для углей мира [Ketris, Yudovich, 2009]			3.7	2.4	36.0	11.0	23.0	12	2.2	0.4	0.3	1.0	0.2	1.2	4.4

Примечание: * – зольность угля; ** – в мг/т.

содержания Ge отмечены в пробах золы из низкозольных углей Сангеруд (326 и 323 г/т), Гешлаг (254 и 219 г/т), а также в пробах месторождения Алашт с зольностью угля 4.7 % (155 г/т). Т.к. концентрации Ge, зафиксированные этими методами, являются заниженными по отношению к реальным данным, выявленные аномальные значения содержания германия позволяют сделать вывод о перспективности отдельных угольных объектов на Ge.

Ширконий и гафний являются геохимическими аналогами. В углях и углевмешающих породах Эльбурсского бассейна отношение Zr/Hf изменяется от 33.2 до 54.4 (среднее – 39.2). В верхней части континентальной земной коры это отношение составляет 35.5, а в осалочных породах – 43.6 [Григорьев, 2003], в каменных углях мира – 30 [Ketris, Yudovich, 2009]. В целом, угли Эльбурсского бассейна обогащены Zr и Hf по сравнению с кларком для каменных углей мира (см. табл.). В отдельных пробах отмечаются аномальные концентрации элементов, например, в золе в единичной пробе из месторождения Алашт содержание Zr достигает 0.14 %, в пробе из месторождения Тазаре – 0.11 %. Отдельно взятые пробы из этих месторождений характеризуются также аномальными содержаниями Нf в золе угля (Алашт -58.4 г/т, Тазаре – 43.4 г/т). Источником Zr и Hf в углях Эльбурсского бассейна могли являться субщелочные гранитоиды палеозойского возраста, распространенные в пределах бассейна. Особенность углей Ирана – формирование их в нестабильной тектонической обстановке, обусловившей образование маломошных пластов с высокой зольностью. Повышенное Zr/Hf отношение в углях Ирана свидетельствует о значительном вкладе терригенной составляющей в общий баланс этих элементов.

Среднее содержание суммы РЗЭ (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Эльбурсского бассейна составляет 57.4 г/т, что несколько выше среднемировых данных для каменных углей (50.1 г/т) [Ketris, Yudovich, 2009]. Наиболее высокие концентрации суммы РЗЭ отмечаются в углях восточной части бассейна: в месторождениях Гешлаг и Тазаре (средние содержания – 80.5 г/т и 70.5 г/т, соответственно), что связано с высокой зольностью углей этих месторождений. Среднее содержание суммы РЗЭ в золе углей по месторождениям бассейна изменяется от 228 до 531 г/т (среднее – 324 г/т). Отчетливо проявлено обогащение золы углей юрского возраста суммой РЗЭ (396 г/т) по отношению к углям триасового возраста (271 г/т). Это может объясняться тем, что 1) более древние триасовые угли интенсивнее метаморфизованы по сравнению с юрскими и, соответственно, частично РЗЭ в процессе метаморфизма могли выноситься и 2) рост содержаний РЗЭ вверх по разрезу может быть связан с проявлениями магматизма и выпадением пирокластического материала.

Угли Эльбурсского бассейна обеднены золотом на фоне среднего содержания для каменных углей мира (см. табл.). Аномальные концентрации золота в углях Эльбурсского бассейна, достигающие 120 мг/т, отмечены в нескольких пробах из месторождения Тазаре. Наиболее вероятным источником аномальных содержаний Au в углях являются растворы, формирующиеся в процессе выветривания золоторудных месторождений и рудопроявлений, располагающихся в районе угольного месторождения [Веселов и др., 1977].

В золах углей Эльбурсского бассейна отмечаются также аномальные концентрации Ag, Ta, Nb, Ga и др. Так, содержание серебра в золе углей месторождения Абъек составляет 24 г/т, максимальные содержания Ta и Nb – 14 г/т и 137 г/т. В золе углей месторождения Сангеруд содержание Ga достигает 229 г/т.

Выводы. Таким образом, в углях Эльбурсского бассейна возможно обнаружение промышленно значимых концентраций Sc, Ge, Au и РЗЭ. На формирование

геохимического спектра углей бассейна оказывают влияние различные факторы. В большинстве случаев основную роль играет состав пород обрамления бассейна угленакопления. Возможно влияние синхронного вулканизма и эпигенетических процессов, таких как метаморфизм, гидротермальные процессы и т.д. Повышенные концентрации отдельных элементов могут формироваться в результате аквагенного поступления (например, золота). Полученные данные позволяют определить геохимическую специализацию областей сноса древнего бассейна угленакопления и прогнозировать оруденение в структурах обрамления. Дальнейшие исследования могут быть направлены на расширение спектра изучаемых элементов с применением специальных аналитических методов. Одной из задач дальнейших исследований является оценка ресурсов отдельных элементов-примесей.

Литература

Веселов В. В., Перфильев Ю. С., Чальян М. А. и др. Твердые полезные ископаемые Ирана // Экономика минерального сырья и геологоразведочных работ. М.: ВИЭМС, 1977. 83 с.

Геология и полезные ископаемые зарубежных стран. Вып. 1. Минерально-сырьевая база Ирана (твердые полезные ископаемые) / Под ред. В. П. Орлова. М.-СПб.: ВНИИзарубежгеология, 1993. 300 с.

Григорьев Н. А. Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной земной коры // Геохимия. 2003. № 7. С. 785–792.

Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. М.: Наука, 1987. 136 с.

Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы. Л.: Наука, 1975. 233 с.

Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник / Под ред. В. Ф. Череповского, В. М. Рогового, В. Р. Клера, М.: Недра, 1996. 238 с.

Berberian M., King G C. P. Towards a paleogeography and tectonic evolution of Iran // Canadian Journal of Earth Sciences. 1981. Vol. 18. P. 210–265.

Ketris M. P., Yudovich Ya. E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. Vol. 78. P. 135–148.

В. П. Мокрушников¹, Ф. П. Леснов² ¹ – Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск mokrviktor@gmail.com ² – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

Петрохимический состав и распределение РЗЭ в породах венд-кембрийского вулканогенного комплекса хр. Хан-Хухэй (Северо-Западная Монголия)

В северо-западной Монголии широко распространены офиолитовые ассоциации, включая вулканогенные комплексы, вещественный состав, петрохимические и геохимические особенности которых пока не достаточно изучены. В рамках монголороссийской научной программы под руководством д. г.-м. н. Д. В. Коваленко (ИГЕМ РАН, г. Москва) нами была изучена петрохимия и геохимия пород офиолитового вулканогенного комплекса в пределах хребта Хан-Хухэй. Пробы вулканитов для исследований были отобраны из покровов, обнажения которых находятся в районе сомона Ундэр-Хангай.

Хребет Хан-Хухэй находится на северо-западе Монголии, в современном рельефе он представляет собой узкую горную гряду субширотного простирания протяженностью более 200 км и шириной 50–60 км. В строении хребта участвуют древние метаморфические комплексы и образования раннекаледонской складчатости, представленные вулканогенными, вулканогенно-осадочными и интрузивными породами. В структурном плане – это горст-антиклинальная структура, происхождение которой связано с субширотным Ханхухэйский глубинным разломом, фиксируемым в осевой части хребта.

Цель проводимых исследований – определение химического и микроэлементного состава пород венд-кембрийского вулканогенного комплекса хр. Хан-Хухэй и геодинамических условий их формирования. Аналитические исследования выполнены в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск). Содержаний породообразующих компонентов определены рентгенофлюоресцентным методом (РФА, аналитик Н. Г. Карманова). Содержаний РЗЭ проанализированы масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляции (LA-ICP-MS, аналитик С. В. Палесский). Использовались те же препараты, в которых методом РФА было определено содержание главных компонентов.

Таблица 1

Компо-]	Номера об	разцов по	род		
ненты	M-1	M-2	M-3	M-4	M-10	M-19	M-21	N-MORB
SiO ₂	65.62	52.64	49.04	50.43	57.54	38.61	47.60	49.14
TiO ₂	0.93	0.84	0.43	0.70	0.69	0.63	0.70	1.17
Al ₂ O ₃	13.86	15.47	13.49	15.41	14.40	12.58	16.28	15.64
Fe ₂ O ₃	6.86	11.47	9.29	9.36	12.39	8.14	9.22	10.66
MnO	0.07	0.12	0.16	0.14	0.15	0.16	0.14	0.16
MgO	2.09	4.69	12.23	8.73	3.74	5.48	6.94	8.22
CaO	1.71	5.90	9.95	9.04	4.93	17.69	12.28	11.84
Na ₂ O	6.25	5.47	1.56	2.18	2.66	2.54	2.41	2.4
K ₂ O	0.07	0.05	0.52	0.28	0.51	0.77	0.28	0.2
P ₂ O ₅	0.12	0.10	0.05	0.07	0.07	0.09	0.06	0.12
SO ₃	0.04	0.09	0.03	< 0.03	0.04	0.09	0.04	Н.Д.
V ₂ O ₅	0.023	0.053	0.030	0.039	0.044	0.027	0.040	Н.Д.
Cr ₂ O ₃	0.011	0.010	0.117	0.046	0.005	0.032	0.054	Н.Д.
NiO	0.006	< 0.003	0.031	0.014	< 0.003	0.007	0.010	Н.Д.
П.П.П.	2.36	3.33	3.27	3.60	3.06	13.32	4.14	Н.Д.
Сумма	100.04	100.25	100.22	100.09	100.25	100.18	100.20	Н.Д.

Химический состав вулканитов хр. Хан-Хухэй, мас. %

Примечание. М-1 – дацит; М-2 – щелочной базальт; М-3, М-4, М-21 – базальты; М-10 – андезит; М-19 – щелочной пикрит. N-MORB – по [Wedepohl, 1981]. н.д. – нет данных.





Район входит в состав Озерной структурно-формационной зоны, в которой представлены покровные и дайковые проявления вулканитов риолит-базальтовой формации, предположительно сформировавшейся в условиях островной дуги [Ступаков, 1990; Геологические..., 1995; Badarch, 2002]. Наиболее полные разрезы отложений представлены диабазовыми порфиритами, сменяющимися андезитами, которые переслаиваются с пачками туфов и туфобрекчий [Ступаков, 1990].

При графической интерпретации результатов анализа химического состава вулканитов (табл. 1), использован предложенный Ф. П. Лесновым [2007] способ их пересчета на петрохимические параметры и нормирования этих параметров пород на значения этих же параметров, рассчитанных по среднему химическому составу N-MORB. Такой способ представления результатов позволяет избежать погрешностей, обусловленных различиями в величинах потерь при прокаливании проб (п.п.п.).

Результаты пересчета показали, что графики изменения петрохимических параметров для исследованных образцов, особенно для М-2, М-3, М-4, М-21, по своему положению и конфигурации близки к графику для базальтов N-MORB. что указывает на сходство их составов (рис. 1). Образен М-2, который определен как шелочной базальт, имеет повышенное, по сравнению с N-MORB, значение параметра Na₂O/K₂O, указывающее на преобладание натрия над калием. В образце М-3, наоборот, этот параметр имеет пониженное, по сравнению с N-MORB, значение этого показателя. Образен М-10. представленный андезитом, также отличается от N-MORB несколько повышенными значениями FeO/MgO, Al₂O₃/MgO, Al₂O₃/TiO₂ и пониженными значениями MgO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ и CaO/TiO₂. Подобные отличия, за исключением параметра Na_2O/K_2O , в более выраженной форме наблюдаются в образие M-1 (дацит). Образец М-19 (шелочной пикрит), имеющий наиболее высокий показатель п.п.п., обогашен CaO и K₂O, при этом он отличается от N-MORB повышенными значениями CaO/TiO₂, CaO/Al₂O₃, и Al₂O₃/TiO₂, а также пониженным значением Na₂O/K₂O. В исследованных вулканитах содержания таких примесей, как Cr₂O₃, NiO, V_2O_5 SO₃ и P₂O₅, варьируют в узких пределах.

Таблица 2

Эле-		Номера образцов пород													
менты	M-1	M-2	M-3	M-4	M-10	M-19	M-21	CI	N-MORB	OIB					
La	3.6	3.3	1.18	2.6	4.0	2.4	1.05	0.24	2.5	37					
Ce	8.5	7.8	3.1	6.6	8.1	6.0	3.0	0.64	7.5	80					
Pr	1.12	1.19	0.48	0.98	1.25	0.96	0.54	0.10	1.32	9.7					
Nd	6.1	6.1	2.6	4.9	5.5	5.5	2.9	0.47	7.3	38.5					
Sm	1.83	2.1	0.81	1.73	1.83	1.85	1.09	0.15	2.63	10					
Eu	0.39	0.75	0.31	0.67	0.66	0.68	0.47	0.06	1.02	3					
Gd	2.7	3.1	1.32	2.1	2.3	2.3	1.55	0.20	3.68	7.62					
Tb	0.50	0.58	0.25	0.37	0.41	0.41	0.28	0.04	0.67	1.05					
Dy	3.9	4.2	1.59	2.5	3.3	3.0	2.0	0.25	4.55	5.6					
Но	0.87	1.01	0.37	0.60	0.74	0.74	0.48	0.06	1.01	1.06					
Er	2.4	2.9	1.18	1.78	2.3	2.2	1.44	0.17	2.97	2.62					
Tm	0.42	0.46	0.19	0.26	0.35	0.34	0.21	0.03	0.456	0.35					
Yb	2.7	3.1	1.16	1.76	2.5	2.2	1.44	0.17	3.05	2.16					
Lu	0.44	0.51	0.16	0.28	0.39	0.32	0.26	0.03	0.455	0.3					
Сумма	35.6	37.2	14.6	27.2	33.5	28.9	16.7	2.60	39.11	198.96					
(La/Yb)n	0.88	0.72	0.69	1.01	1.07	0.76	0.49								
(Eu/Eu*)n	0.54	0.89	0.92	1.07	0.99	0.99	1.11								

Содержание РЗЭ в вулканитах хребта Хан-Хухэй, г/т

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 1. ОІВ – базальты островных дуг (по [Sun, McDonough, 1989]). 2. СІ – хондрит (по [Evenson et al., 1978]).



Рис. 2. Спектры распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ в породах из венд-кембрийского вулканогенного комплекса хр. Хан-Хухэй.

Нормирование выполнено по содержаниям РЗЭ в хондрите CI [Evenson et al., 1978].

Суммарные содержания РЗЭ в изученных вулканитах составили от 14.6 г/т (обр. М-3) до 37.2 г/т (обр. М-2), что сравнимо или несколько меньше, чем в N– MORB (39.1 г/т) (табл. 2).

Судя по значениям параметра (La/Yb)_n, которые изменяются в сравнительно узком интервале (0.49–1.07), а также по конфигурации спектров распределения хондрит-нормированных содержаний РЗЭ, эти примеси в изученных вулканитах очень слабо фракционированы (рис. 2). Вулканиты из обр. М-1 и М-2 являются почти идентичными с N–MORB по уровню накопления и характеру распределения РЗЭ. Несколько пониженный уровень их накопления со схожим характером распределения элементов наблюдаются в обр. М-4, М-10 и М-19. В отличие от предыдущих образцов, вулканиты из обр. М-21 и, особенно, М-3 характеризуются еще большей истощенностью редкоземельными элементами по отношению к N–MORB. При этом материнские расплавы вулканитов из рассматриваемого комплекса, за исключением обр. М-3, почти не были истощены легкими РЗЭ в процессе их генерации.

Как было отмечено выше, базальтоиды венд-кембрийского вулканогенного комплекса хр. Хан-Хухэй сформировались в островодужных условиях [Геологические..., 1995; Badarch, 2002]. Вместе с тем, полученные нами петрохимические данные, а также данные о распределении РЗЭ дают основание предполагать, что верхнемантийные базальтоидные расплавы, из которых кристаллизовались породы венд-кембрийского вулканогенного комплекса хр. Хан-Хухэй, были генерированы в геодинамических условиях срединно-океанического хребта, и что, по сравнению с базальтами островных дуг, эти вулканиты существенно беднее легкими РЗЭ.

Литература

Геологические формации Монголии. Труды Российско-Монгольской научно-исследовательской геологической экспедиции. Гл. 1. Вып. 55. / Отв. редакторы А. Б. Дергунов, В. И. Коваленко. 1995. С. 7–13.

Леснов Ф. П. Новый способ графической интерпретации петрохимических данных по ультрамафитовым и мафитовым породам на основе MORB-нормированных трендов // Проблемы геологии, минеральных ресурсов и геологии западного Забайкалья. 2007. С. 94–96.

Ступаков С. И. Гипербазиты хребта Хан-Хухэй (северо-западная Монголия) / Автореф. дис. ... канд. геол-мин. наук. Новосибирск, 1990. 15 с.

Badarch G., Cunningham W. D., Windley B. F. A new terrane subdivision for Mongolia: implications for the Phanerozoic crustal growth of Central Asia // Asian Earth Sciences. 2002. Vol. 21. P. 87–110.

Evenson N. M., Hamilton P. J., O'Nions R. K. Rare earth abundances in chondritic meteorites // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1978. Vol. 42. P. 1199–1212.

Sun Sh. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of basalt: implications for mantle composition and processes // Magmatism in ocean basins. Eds. A. D. Saunders, M. J. Norry. Geol. Soc. Spec. Public. 1989. N. 42. P. 313–345.

Wedepohl K. H. Tholeiitic basalts from spreading ocean ridges: The growth of the oceanic crust // Naturwissenschaften. 1981. Vol. 68. P. 25–30.

Т. Н. Мороз Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск moroz@igm.nsc.ru

Колебательная спектроскопия карбонатов из железо-марганцевых и черносланцевых образований

Глобальные геологические и металлогенические построения в своей основе должны опираться на точные знания о минеральном и химическом составе исследуемого вещества. В изучении особенностей его состава и структуры большое значение в настоящее время приобретают спектроскопические методы, и, прежде всего, методы колебательной спектроскопии: инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Целью работы является изучение главных древних и современных седиментообразующих карбонатов. Карбонаты по разнообразию условий залегания не имеют себе равных среди других групп минералов. Они участвуют в биологических, физических и химических процессах на протяжении всех геологических эпох. Карбонатные минералы обнаружены во всех типах пород, рудных месторождениях, донных осадках озер, морей и океанов, отложениях горячих источников, пещерах, нефтепромысловом оборудовании. Они образуются в искусственных тоннелях, разрушающихся зданиях и сооружениях, бытовых и котельных накипях, живых организмах. Явно связаны с карбонатными породами энергетические полезные ископаемые [Мороз, 2011 и ссылки в этой работе]. Одним из широко используемых в настоящее время методов изучения карбонатных минералов является метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, которая, наряду с порошковой дифрактометрией, позволяет диагностировать структуру и состав карбонатов. В работе рассмотрены методологические аспекты изучения карбонатных минералов методом ИК спектроскопии на примере карбонатов морских, озерных железо-марганцевых образований и черносланцевых формаций.

Полный колебательный спектр (ИК и КР) карбонатов характеризуется четырьмя активными так называемыми внутренними модами свободного карбонатиона. Это $v_1 \sim 1063 \text{ cm}^{-1}$, активная в КР-спектре; $v_2 \sim 879 \text{ cm}^{-1}$, активная в ИК-спектре; $v_3 \sim 1415 \text{ cm}^{-1}$ и $v_4 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$, последние две колебательные моды активны и в ИК-, и в КР-спектрах. По сравнению со свободным ионом колебания молекулы в кристалле подчиняются новым правилам отбора, определяемым симметрией позиции центра масс молекулы в элементарной ячейке. Для одного и того же состава, а именно, CaCO₃, позиции симметрии иона CO₃²⁻ в кристалле кальцита, арагонита и фатерита различны, поэтому и колебательные спектры заметно отличаются. При переходе от свободного иона к кальциту правила отбора не меняются, тогда как для арагонита и фатерита в ИК-спектре становится активным колебание v_1 , а колебания v_3 и v_4 расщепляются. Более подробно фактор групповой анализ (ФГА) рассмотрен для различных карбонатных минералов в работе [White, 1974].

Были исследованы ИК-спектры образцов железомарганцевых образований оз. Большое Миассово [Вализер и др., 2012], донные осадки разных районов Охотского моря [Пальчик и др., 2009], ИК- и КР-спектры образцов черносланцевых формаций золоторудных месторождений Маломыр (Амурская область) и Суздаль (Казахстан). Полоса v₃ в области 1430 см⁻¹ ИК-спектра позволяет проводить диагностику карбонатов в смеси даже при незначительных их содержаниях, т.к. она не перекрывается с полосами других групп соединений. Она является наиболее широкой по сравнению с менее интенсивными, но четкими полосами v₂ и v₄, которые используются в оценке содержания карбонатных минералов. Зависимость колебаний полосы v₄ CO₃^{2–} группы как функции колебаний v₂ для Ca – Mn – Mg, Ca – Fe, Zn карбонатов наглядно показывает корреляцию состав – структура карбоната (рис.). Несмотря на некоторую нелинейность, существует хорошая корреляция между волновым числом и химическим составом карбонатов.

Образцы из оз. Большое Миассово и скважины SO78-178 глубоководного бурения Дерюгинской впадины относятся к Mn- и Fe-содержащим карбонатам (рис.). Регистрация колебания v₄ в спектрах карбонатов Охотского моря была осложнена малой интенсивностью полосы и наличием примесных фаз.

Как уже отмечалось, для определения минералогического состава, наиболее подходящими являются рентгеновская дифрактометрия и ИК-спектроскопия, но их применение осложнено определенными проблемами. Для количественного анализа методом дифрактометрии неизвестный компонент и образец должен иметь ту же самую кристалличность, так же, как тот же самый размер зерна, предпочтительно в диапазоне между 1 и 10 мкм. С другой стороны, применение ИК-спектроскопии затруднено, т.к. размер зерна должен быть меньшим, чем 2 мкм. Кроме того, ИК-спектры трудно использовать для количественного анализа, т.к. базовые линии не определены хорошо, и ИК-полосы широки. Еще одним перспективным методом колебательной спектроскопии при определения состава и структуры карбонатов является КР-, или Рамановская спектроскопия [Bischoff et al., 1985; Burruss et al., 1990]. Но, как и дифрактоме-



Рис. Зависимость полосы $v_4 \text{ CO}_3^{2-}$ группы в ИК-спектрах как функции колебаний полосы v_2 для Ca–Mn–Mg, Ca–Fe, Zn карбонатов по литературным данным и экспериментальным данным.

1-4 – данные по: 1 – [Huang et al, 1960], 2 – [Bottcher et al, 1992], 3 – [Dubrawski et al., 1989], 4 – [Dauphin, 1999]; 5 – донные осадки Дерюгинской впадины (Охотское море); 6 – карбонаты из оз. Большое Миассово; 7 – карбонаты из черносланцевых образований. Mgs – магнезит, Smt – смитсонит, Sd – сидерит, Ank – анкерит, Rds – родохрозит, Dol – доломит, Kut – кутнагорит, Cal – кальцит.

трия, и ИК-спектроскопия, он имеет недостатки, основным из которых является люминесценция, которая в ряде случаев не позволяет даже зарегистрировать КР-спектр.

По данным ИК-спектроскопии в образцах месторождения Маломыр (Амурская область), помимо слюды, наблюдаются примеси карбоната, кварца, полевого шпата. Состав образцов месторождения Суздаль (Казахстан) более разнообразен. Из карбонатов в Маломырских образцах зафиксирован анкерит, тогда как в Суздальских – кальцит.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии является перспективным, особенно в сочетании с методом дифрактометрии, КР-спектроскопии и методами определения элементного состава, и наиболее чувствительным в определении минералогического состава карбонатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-05-01040) и междисциплинарного проекта УрО РАН № 12-М-45-2051. Автор благодарит к.г.-м.н Е. П. Щербакову (Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс) д.г-м.н. А. Н. Деркачева (Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН, г. Владивосток) и д.г.-м.н. В. А. Пономарчука (ИГМ СО РАН) за предоставленные образцы.

Литература

Мороз Т. Н. Методологические аспекты изучения природных и техногенных карбонатов по данным ИК спектроскопии // Минералогия техногенеза-2011. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 94–102.

Вализер П. М., Щербакова Е. П., Мороз Т. Н. и др. О находках железо-марганцевых конкреций в пресноводных озерах Ильменского заповедника // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 12. С. 17–19.

Пальчик Н. А., Григорьева Т. Н., Мороз Т. Н. и др. Комплексное исследование марганцевых минералов донных отложений Охотского моря // Фундаментальные основы современного материаловедения. 2009. Т. 6. № 4. С. 73–80.

Bischoff W. D., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Carbonate ion disordered in synthetic and biogenic magnesian calcites: A Raman spectral study // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. P. 581–589.

Bottcher M. E., Gehlken P. L., Usdowski R. Infrared spectroscopic investigations of the calcite-rhodochrosite and parts of the calcite-magnesite mineral series // Contribution to Mineralogy and Petrology. 1992. Vol. 109. P. 304–306.

Burruss R. C., Ging T. G., Cercone K. R. et al. Laser Raman and luminescence spectroscopy of carbonate minerals; progress toward nondestructive microprobe techniques for stable isotopes, trace elements, and organic matter in zoned cements // U. S. Geological Survey Circular. 1990. P. 12–13.

Dauphin Y. Infrared spectra and elemental composition in recent biogenic calcites: relationships between the v4 band wavelength and Sr and Mg concentrations // Applied Spectroscopy. 1999. Vol. 53. N 2. P. 184–190.

Dubrawski J. V., Channon A. L., Warne S. S. J. Estimation of the siderite-magnesite series by Fourier transform infrared spectroscopy // American Mineralogist. 1989. Vol. 74. P. 187–190.

Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals // American Mineralogist. 1960. Vol. 45. P. 311–324.

White W. B. The carbonate minerals // The Infrared spectra of minerals, V. C. Farmer (Ed.). Mineralogy Society, London, 1974. P. 227–284.