УДК 549.612:550.428:553.45(572-62)

ТУРМАЛИН КАК ИНДИКАТОР ОЛОВОРУДНЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ КАССИТЕРИТ-КВАРЦЕВОЙ И КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНОЙ ФОРМАЦИЙ (НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕУРМИЙСКОГО РУДНОГО УЗЛА, ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

В.И.АЛЕКСЕЕВ, Ю.Б.МАРИН

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

Исследован состав турмалина оловорудных месторождений и проявлений Верхнеурмийского рудного узла в Приамурье. Цель работы – определение индикаторных признаков турмалина касситерит-кварцевой и касситерит-силикатной формаций. Использованы материалы многолетнего исследования минералогии месторождений Дальнего Востока, проводимого в Горном университете под руководством профессора Ю.Б. Марина. Актуальность исследования связана с решением проблемы прогнозирования оловянного оруденения и попутной минерализации. Впервые для изучения турмалина в районе использованы данные масс-спектрометрии вторичных ионов и мёссбауэровской спектроскопии. Определены типоморфные особенности состава турмалина, которые предложено использовать в качестве индикаторов месторождений оловорудных формаций. Признаки турмалина касситерит-кварцевой формации: шерл ($Mg/(Mg + Fe) = 0,06$) с повышенным содержанием Al и K; $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+}) = 0,03$; $^2Fe^{3+} = 1\%$; примеси: Nb, LREE (La, Ce, Pr), Be, Bi, F, Li, Mn; содержание LREE > 9 г/т; положительная Gd-аномалия спектра РЗЭ. Признаки турмалина касситерит-силикатной формации: шерл-дравит ($Mg/(Mg + Fe) = 0,22$) с повышенным содержанием Ca; $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+}) = 0,17$; $^2Fe^{3+} = 9\%$; примеси: Zr, Y, Cr, V, Sn, In, Pb, W, Mo, Ti, HREE, Eu, Sr, Sb, Sc; содержание Y > 2 г/т, HREE > 3 г/т, Eu > 0,1 г/т. Проявления касситерит-силикатной формации формировались в более окислительных условиях, чем проявления касситерит-кварцевой формации. Турмалин, образованный в окислительных условиях, содержит примеси Sn, In, Nb, Bi, Sc, LREE. Содержание изоморфной примеси олова в турмалине достигает 8000 г/т.

Ключевые слова: турмалин; типоморфизм; индикатор; касситерит-кварцевая формация; касситерит-силикатная формация; грейзены; турмалиниты; Верхнеурмийский рудный узел; Дальний Восток

Как цитировать эту статью: Алексеев В.И. Турмалин как индикатор оловорудных проявлений касситерит-кварцевой и касситерит-силикатной формаций (на примере Верхнеурмийского рудного узла, Дальний Восток) / В.И.Алексеев, Ю.Б.Марин // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 3-9. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.3

Введение. Современной основой прогнозирования и оценки месторождений полезных ископаемых является выделение рудных формаций* [6, 9]. Важным направлением металлогении становится использование индикаторных признаков минералов для определения формационного типа месторождений [6, 7, 16]. Статья посвящена результатам изучения турмалина в рамках многолетнего исследования минералогии месторождений Дальнего Востока, проводимого в Горном университете под руководством профессора Ю.Б.Марина [1, 2, 8]. Цель работы – определение индикаторных признаков турмалина касситерит-кварцевой и касситерит-силикатной формаций Верхнеурмийского рудного узла (Дальний Восток).

Турмалин – минерал-индикатор оловорудных формаций. Важнейшее промышленное значение в российском секторе Тихоокеанского рудного пояса имеют месторождения касситерит-кварцевой (ККФ) и касситерит-силикатной (КСФ) формаций. Объекты ККФ представлены грейзеновыми рудными залежами, штокверками, линзами, связанными с комплексами лейкогранитов. Проявления КСФ – протяженные крутопадающие жилы, минерализованные зоны турмалинитов и хлорититов, локализованные в связи с габбро-диорит-гранитовыми комплексами [4, 6, 9]. Оловорудные проявления разных формаций характеризуются присутствием турмалина, который используется в качестве индикатора оруденения ККФ и КСФ [2, 3, 5, 7, 10, 16] (табл.1).

Верхнеурмийский рудный узел (ВУРУ) в Приамурье является перспективным в отношении оловянного и попутного (W, Cu, Bi, Nb, In) оруденения. ВУРУ занимает площадь Верхнеурмийского гранитового плутона и Урмийского игнимбритового вулканогена [4, 8, 9]. На территории района находятся три месторождения (Правоурмийское, Двойное, Высокое) и десятки проявлений олова ККФ и КСФ, сложенных турмалинсодержащими грейзенами и турмалинитами.

*Рудные формации – группы рудных месторождений с устойчивыми минеральными ассоциациями сходного состава, образованными в определенной последовательности в близких геологических условиях [6].

Совмещение рудопроявлений разных формаций и однородный состав вмещающих толщ делают ВУРУ удобным полигоном для исследований турмалина как минерала-индикатора оруденения [1, 2, 5, 8].

Таблица 1

Турмалин как индикатор оловорудных месторождений касситерит-кварцевой и касситерит-силикатной формаций Евразии (по [2, 3, 7, 14]) и Верхнеурмийского рудного узла (Дальний Восток)

Типоморфный параметр	Турмалин Евразии		Турмалин Верхнеурмийского рудного узла					
	Касситерит-кварцевая формация (610)	Касситерит-силикатная формация (618)	Касситерит-кварцевая формация			Касситерит-силикатная формация		
			П	В	Ср (311)	Дв	Д	Ср (84)
Вид турмалина	Шерл, эльбаит	Шерл-дравит	Шерл	Шерл	Шерл	Шерл-дравит	Шерл	Шерл-дравит
Al ₂ O ₃ , %	31,65	29,7	35,77	35,73	35,34	33,26	31,78	32,64
MgO	1,96	3,9	0,60	0,22	0,68	3,93	1,40	2,87
CaO	1,34	1,39	0,03	0,06	0,13	1,02	0,73	0,90
MnO	0,26	0,08	0,26	0,11	0,26	0,05	0,08	0,06
TiO ₂	0,41	0,72	0,16	0,21	0,26	0,70	0,33	0,55
F	0,77	0,14	0,18	0,13	0,15	0,15	0,06	0,11
Mg/(Mg + Fe)	0,32	0,35	0,06	0,02	0,06	0,30	0,11	0,22
² Fe ³⁺	20	30	0	0	1	8	11	9
K ₀	0,04	0,13	0,02	0,05	0,03	0,15	0,21	0,17
Sn, г/т	115	2397	246,1	281,3	445,3	520,6	2446,4	1261,3
W	65	4	0,3	0,4	0,7	1,9	0,9	1,6
Be	17	6	9,9	11,8	11,1	7,9	4,8	6,7
Sc	17	25	32,9	42,1	46,7	56,4	69,0	61,2
V	64	135	25,5	12,2	29,7	130,6	46,3	98,2
Zr	17	63	2,4	1,3	2,6	26,7	27,5	27,0
Pb	20	70	68,4	17,6	40,6	17,9	410,3	168,8
Li	295	6	41,5	21,1	36,7	32,1	22,3	28,4
Y	4	13	1,3	1,1	1,9	9,3	6,2	8,1
Nb	0	3	1,6	3,9	11,4	3,5	11,2	6,5
Sb	0	8	0,9	0,7	1,6	2,8	1,9	2,5
Bi	9	4	3,1	130,1	32,6	2,0	9,2	4,8
LREE	–	91,5	2,9	23,7	15,6	10,3	7,1	9,1
HREE	–	1,65	1,2	2,6	2,9	5,6	3,9	4,9

Примечание. Приведены средние значения содержания главных компонентов (%) и примесей (г/т) турмалина. В скобках – количество анализов. Для Верхнеурмийского узла приведены параметры турмалина эталонных месторождений (П – Правоурмийское, В – Высокое, Дв – Двойное, Д – Дождливое, Ср – среднее по району). ²Fe³⁺ – доля Fe³⁺ в позиции Z, %; K₀ – коэффициент окисления железа Fe³⁺/(Fe³⁺+Fe²⁺). Прочерк – нет данных.

Фактический материал и методы исследования турмалина. Фактическим материалом исследования послужили коллекции, собранные авторами в процессе специального геологического картирования ВУРУ [1, 8]. Турмалин изучен на 24 опорных участках месторождений ККФ Правоурмийское, Высокое и рудопроявлений ККФ Вольфрам-Макит, Вольфрамитовое, Аленушкино, Ленинградское (96 проб); месторождения Двойное КСФ и рудопроявлений КСФ Дождливое, Орокот (26 проб). Формационный тип проявлений определен по [6].

Исследование состава главных компонентов и структуры турмалина проведено в ЦКП Горного университета на электронном микроскопе JEOL JSM-7001F с энергодисперсионной приставкой INCA Energy (747 анализов, И.М.Гембицкая) и рентгеновском дифрактометре Shimadzu

XRD-7000 (13 анализов, В.Г.Поваров). Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток 1 нА, диаметр пучка 3-5 мкм, время накопления спектра 35 с. Рентгенографическое изучение проводилось «на отражение»: $\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение 40 кВ, ток 30 мА. Пересчет химических анализов на формулы турмалина произведен на 6 атомов кремния. Для распределения катионов Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} по октаэдрическим позициям использована методика, основанная на сравнении размеров Y- и Z-октаэдров для разных вариантов заселения позиций [11].

Содержание и структурная позиция Fe^{3+} , Fe^{2+} в турмалине ВУРУ впервые изучены с помощью мёсбауэровской спектроскопии в ИГГД РАН (12 анализов, Н.М.Королев). Условия съемки: спектрометр СМ-1201, источник гамма-излучения ^{57}Co в матрице Сг активностью 30 мКи, постоянное ускорение от -7 до $+7$ мм/с. Сопоставление дублетов в спектрах проводилось по [12]. Погрешность определения $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \pm 0,005-0,01$.

Состав элементов-примесей в турмалине ВУРУ впервые изучен методом масс-спектрометрии вторичных ионов на микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН (139 анализов, С.Г.Симакин). Условия съемки: пучок ионов $^{16}\text{O}_2^-$ диаметром ≈ 20 мкм, ускоряющее напряжение 15 кэВ, ток 5-7 нА. Построение спектров распределения РЗЭ выполнено с нормированием на состав хондрита CI (1995).

Турмалин Верхнеурмийского рудного узла. Минералы надгруппы турмалина имеют следующую формулу: $\text{XY}_3\text{Z}_6[\text{T}_6\text{O}_{18}][\text{BO}_3]_3\text{V}_3\text{W}$, где $\text{X} = \text{Na}^{1+}$, Ca^{2+} , K^{1+} , $\square$ (вакансия); $\text{Y} = \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Li^{1+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} ; $\text{Z} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} ; $\text{T} = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} , B^{3+} ; $\text{V} = \text{OH}^{1-}$, O^{2-} ; $\text{W} = \text{OH}^{1-}$, F^{1-} , O^{2-} [15]. Многообразный изоморфизм и вариации упорядоченности кристаллической структуры служат типоморфными признаками турмалина [7, 11, 14, 16]. Наши результаты уточняют представления о составе и условиях образования турмалина Приамурья [2, 7, 8]. Установлено, что турмалин ККФ и КСФ изучаемого района характеризуется весьма высокой железистостью: $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$ 0,0-0,36 и 0,01-0,56 соответственно (табл.1). В грейзенах и жилах ККФ минерал является шерлом с повышенным содержанием Al и Mn, в рудах КСФ – шерл-дравитом с примесью Ti и Ca (табл.2, рис.1, а). Оба входят в щелочную группу по [15], но шерл обогащен в позиции X-катионами калия, а шерл-дравит – кальция: соответственно до 0,08 и 0,34 ф.к. (Вольфрамитовое и Двойное).

Мёсбауэровские спектры турмалина ВУРУ содержат квадрупольные дублеты, отражающие искажение координационных полиэдров Y и Z и свидетельствующие о неэквивалентных положениях катионов железа в структуре [7, 12]. С учетом рентгеноструктурных данных определено размещение Fe^{2+} и Fe^{3+} в позициях Y и Z, подтверждающее принадлежность турмалина грейзенов к шерлу (табл.2, рис.1, б). Шерл имеет вакансии в позиции X (0,3 ф.к.) и близок к фойтиту [15]. Шерл-дравит турмалинитов по распределению катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} имеет черты бюргерита и «ferric iron tourmaline» [7]; по современной классификации сходен с повондраитом [13, 15]. Доля катионов Fe^{3+} в позиции Z составляет 1 и 9 % в турмалине ККФ и КСФ соответственно. Важным новым результатом является определение коэффициента окисления железа в турмалине ВУРУ: в грейзенах ККФ 0,02-0,10, в турмалинитах КСФ – 0,18-0,27 (см. табл.1).

Таблица 2

Заселенность октаэдрических позиций Y и Z в структуре турмалина оловорудных проявлений
Верхнеурмийского рудного узла (Дальний Восток)

Объект	Позиция Y	Позиция Z
<i>Касситерит-кварцевая формация</i>		
Правоурмийское (134)	$\text{Fe}^{2+}_{2.22}\text{Al}_{0.26}\text{Mg}_{0.12}\text{Fe}^{3+}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.31}$	$\text{Al}_{5.98}\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{0.00}\text{Mg}_{0.01}$
Высокое (26)	$\text{Fe}^{2+}_{2.32}\text{Al}_{0.26}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.02}\square_{0.23}$	$\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Fe}^{3+}_{0.01}\text{Mg}_{0.00}$
ВУРУ (311)	$\text{Fe}^{2+}_{2.25}\text{Al}_{0.23}\text{Mg}_{0.13}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\square_{0.27}$	$\text{Al}_{5.94}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}$
<i>Касситерит-силикатная формация</i>		
Двойное (49)	$\text{Fe}^{2+}_{1.63}\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Al}_{0.09}\text{Ti}_{0.08}\text{Mn}_{0.01}\square_{0.35}$	$\text{Al}_{5.71}\text{Fe}^{3+}_{0.15}\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}^{2+}_{0.00}$
Дождливое (35)	$\text{Fe}^{2+}_{2.16}\text{Mg}_{0.26}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\square_{0.23}$	$\text{Al}_{5.54}\text{Fe}^{3+}_{0.35}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.05}$
ВУРУ (84)	$\text{Fe}^{2+}_{1.85}\text{Mg}_{0.52}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Al}_{0.09}\text{Ti}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\square_{0.30}$	$\text{Al}_{5.64}\text{Fe}^{3+}_{0.23}\text{Mg}_{0.11}\text{Fe}^{2+}_{0.02}$

Примечание. ВУРУ – турмалин Верхнеурмийского рудного узла. В скобках указано количество анализов.

Рис.1. Распределение главных компонентов турмалина в позиции Y (а) и баланс катионов железа в структуре турмалина (б) оловорудных проявлений Верхнеурмийского рудного узла

1–3 – средний состав турмалина касситерит-кварцевой формации: 1 – Правоурмийское (134 анализа), 2 – Высокое (26 ан.), 3 – рудного узла в целом (310 ан.); 4–6 – средний состав турмалина касситерит-силикатной формации: 4 – Двойное (49 ан.), 5 – Дождливое (35 ан.), 6 – рудного узла в целом (84 ан.)

Опыт изучения турмалина показывает, что его формационную принадлежность можно определить по содержанию элементов-примесей Sn, Ni, V, Zr, Pb, Zn, Cu, Sc, V, Li, Be, Sr, Cr, Ni, Ga [2, 3, 7, 11, 14, 16]. Наши данные подтверждают индикаторное значение перечисленных примесей. Турмалин грейзеновых и турмалинитовых проявлений ВУРУ отличается по содержанию Zr, Bi, Ca, Y (более чем в 4 раза); Cr, V, K, Sn, In, W, Pr, Dy, Er, Mo, Mn (более чем в 2 раза); Ti, Nb, HREE, LREE, Be, Sr, Sb, F, Sc, Li (более чем в 1,3 раза). Шерл ККФ содержит преимущественно литофильные редкие элементы: Nb, LREE (La, Ce, Pr), Be, F, Li. Турмалин КСФ – главный концентратор большинства редких элементов оловянных руд: Zr, Y, Ca, Cr, V, Sn, In, Pb, W, Mo, Ti, HREE, Eu, Sr, Sb, Sc (табл.1).

Авторский банк масс-спектрометрических данных исследован методом главных компонент. Сильные корреляционные связи элементов-примесей позволяют ограничиться в интерпретации массива двумя первыми факторами. Анализ проекции корреляционной матрицы на плоскость главных факторов позволяет разделить массив на две группы. Турмалин первой группы (положительные значения фактора 1) богат примесями Mn, F, Li и входит в состав грейзенов и жил ККФ. Турмалин второй группы (отрицательные значения фактора 1) характеризуется устойчивой ассоциацией Y, HREE, Zr, W, Ca, Cr, V, Ti, Sn и извлечен из турмалинитов и жил КСФ (рис.2).

Рис.2. Типоморфные ассоциации элементов-примесей в турмалине оловорудных проявлений Верхнеурмийского рудного узла на диаграммах факторных нагрузок (а) и значений первого и второго факторов (б)

Условные обозначения см. на рис. 1. Использовано 139 масс-спектрометрических анализов. Пороговое значение нагрузки содержания примесей на факторы – 0,167 (уровень значимости 0,05). По осям указан вклад факторов в суммарную дисперсию

Таким образом, первый фактор фиксирует статистическое различие турмалинов изучаемых формаций, которое связано с химизмом минералообразующих флюидов и кристаллохимическим своеобразием шерла грейзенов и шерл-дравита турмалинитов. Второй фактор служит мерой различия турмалина рудопоявлений из разных структурно-геологических обстановок. Положительные значения фактора 2 характерны для турмалина из субширотных рудоносных структур (Правоурмийское, Двойное, Аленушкино, Сульфидное, Вольфрам-Макит) с типоморфным парагенезисом примесей F–Li–Sr–Mn–Cr–V. Отрицательные значения фактора 2 наблюдаются в турмалине субмеридиональных зон (Дождливое, Высокое, Вольфрамитовое) с ассоциацией примесей Sn–In–Nb–Bi–Sc–LREE (рис.2). Этот фактор, видимо, характеризует окислительно-восстановительные условия рудогенеза, так как наибольшие значения коэффициента окисления железа характерны для турмалина субмеридиональных рудных тел, независимо от их формационной принадлежности (табл.1).

Турмалин с высоким содержанием олова был исследован под электронным микроскопом с разрешением 6 нм. Более чем в десяти кристаллах турмалина с содержанием Sn 900-7000 г/т установлено отсутствие включений оловосодержащих минералов. В кристаллах турмалина ККФ (Правоурмийское, Сульфидное) и КСФ (Двойное) найдены включения касситерита, станноидита и оловоносного титанита размером 3-130 мкм. Электронное и ионное зондирование турмалина на участках, свободных от включений, в одних случаях показало низкое содержание Sn $\approx$ 100-150 г/т, а в других – $\approx$ 500-1000, вплоть до наибольшей величины – 8049,88 г/т.

Сведений о содержании РЗЭ в турмалине для получения обоснованных генетических выводов в литературе недостаточно. Предполагают зависимость количества РЗЭ в турмалине от температуры кристаллизации, состава вмещающих пород и минералов-узников, pH и Eh материнских растворов. Есть информация о суммарном содержании РЗЭ в турмалине грейзенов – 0,28-5,24 г/т и гидротермальном турмалине – 0,35-119,00 г/т [10], по другим данным 10-23 г/т [5]. Гидротермальный шерл-дравит характеризуется как концентратор РЗЭ (18,9-85,8 г/т) с минимумом средних лантаноидов и переменной Eu-аномалией [14, 16].

С помощью ионной масс-спектрометрии нам удалось изучить геохимию РЗЭ в турмалине ВУРУ. Установлена определенная поляризация РЗЭ: легкие элементы интенсивно накапливаются в турмалине ККФ, г/т: La 3,55; Ce 7,87; Pr 0,82; Nd 2,78; Sm 0,45; турмалин КСФ относительно обогащен тяжелыми РЗЭ, иттрием и европием, г/т: Y 8,11; Gd 0,54; Dy 0,95; Er 1,18; Yb 1,94; Lu 0,29; Eu 0,20 (см. табл.1). В то же время наблюдается сходство турмалинов разного генезиса, выраженное в сопряженном накоплении цериевых и иттриевых лантаноидов и определяющее вогнутый профиль спектров распределения РЗЭ. Шерл ККФ отличается от шерл-дравита КСФ более крутым нисходящим трендом от La до Sm (Sm_N/La_N соответственно 0,2 и 0,4) и более пологим трендом от Gd до Lu (Lu_N/Gd_N 4,4 и 2,4) (рис.3).

Отличие спектров РЗЭ изучаемых турмалинов заключается также в знаке европиевой аномалии: отрицательном в шерлах из грейзенов и положительном – в гидротермальном шерл-дравите (Eu/Eu^* 0,7 и 1,3). Парадокс этого различия заключается в том, что в окислительных условиях формирования в шерл-дравите должен наблюдаться дефицит Eu вследствие выноса его закисной формы. В противовес этому в минерале отчетливо проявлены Ce-ступень и положительная Eu-аномалия, ранее уже описанная в турмалине Приамурья [5, 10]. Впрочем, вариации содержания Eu и знака Eu/Eu^* являются стохастическими: встречаются турмалины ККФ не только с отрицательной, но и с положительной аномалией (Вольфрам-Макит, Сульфидное). При низком уровне содержания тяжелых РЗЭ шерл грейзенов определенно отличается наличием положительной Gd-аномалии: отношение Gd/Gd^* составляет 1,6 против 0,7 в шерл-дравите турмалинитов (рис.3).

Рис.3. Спектры распределения РЗЭ в турмалине оловорудных проявлений Верхнеурмийского рудного узла

1-3 – средний состав турмалина касситерит-кварцевой формации: 1 – Правоурмийское (47 анализов); 2 – Высокое (15 ан.); 3 – рудного узла в целом (113 ан.); 4-6 – средний состав турмалина касситерит-силикатной формации: 4 – Двойное (16 ан.); 5 – Дождливое (10 ан.); 6 – рудного узла в целом (26 ан.)

Обсуждение результатов. Полученные нами результаты подтверждают и дополняют представления о турмалине оловорудных пород [2, 7, 11, 14]. Турмалин ВУРУ относится к членам ряда шерл-дравит. Шерл ККФ отличается высокой железистостью, слабым окислением железа ($K_0 = 0,03$) и типом изоморфного замещения ${}^Y\text{Al}^{3+} + {}^W\text{O}^{2-}(\square) \leftrightarrow {}^Y(\text{Fe}^{2+}) + {}^W\text{OH}^-$, имеет повышенное содержание Al и Mn, иногда K. Характерными чертами шерл-дравита КСФ являются сильное окисление железа ($K_0 = 0,17$) и наличие примесей Ti, Ca. Типовые схемы изоморфизма в шерл-дравите ${}^Y\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow {}^Y\text{Fe}^{2+}$; ${}^Z\text{Al}^{3+} \leftrightarrow {}^Z\text{Fe}^{3+}$; $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \square$ (табл.1, 2). Важным генетическим параметром турмалина служит соотношение катионов окисного и закисного железа и их распределение в кристаллической решетке. Установлено, что окисление железа в турмалине рудопроявлений КСФ заметно выше, чем в грейзеновых проявлениях (см. табл.1). Следовательно, гидротермальное рудообразование в турмалинитах происходило в более окислительных условиях, чем грейзеновый рудогенез. Это отражено в распределении катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в позициях Y и Z турмалина КСФ (см. рис.2), характерном для «ferric iron tourmaline» [7] или повондраита [13, 15].

По составу микропримесей турмалин ВУРУ подобен турмалину из других оловорудных районов, но выявлены новые региональные особенности его типоморфизма, которые могут использоваться в качестве индикаторов оловорудных формаций. Турмалин ККФ концентрирует некоторые редкие металлы (Nb, LREE, Be, Li), а также Bi, Mn, K, F. Выявленная корреляция гидроксильного водорода с железом подтверждает его принадлежность к шерлу (рис.2). В группу типоморфных элементов шерла ККФ входят (в порядке важности): Nb, LREE (La, Ce, Pr), Be, Bi, F, Li, Mn, K, Al, Fe. Установлено накопление большинства элементов-примесей оловянных руд в шерл-дравите КСФ ВУРУ, что следует признать его типоморфной особенностью. Группа типоморфных элементов турмалина КСФ геохимически неоднородна, но в изученном районе проявлена устойчиво: Zr, Y, Ca, Cr, V, Sn, In, Pb, W, Mo, Ti, HREE, Eu, Sr, Sb, Sc, Mg. Отметим накопление в шерл-дравите вольфрама и редких металлов, исключая Li, Be и LREE (см. табл.1, рис.2).

Факторный анализ показал, что турмалин субмеридиональных рудных зон, образованный в окислительных условиях, независимо от его формационной принадлежности, отличается повышенными концентрациями олова и редких металлов (In, Nb, Bi, Sc, LREE). Такой турмалин имеет поисковое значение, так как сопровождает проявления КСФ с наиболее высокими концентрациями олова. Исследование локальными методами турмалина с высоким содержанием олова показало отсутствие в нем включений оловосодержащих минералов и, наоборот, установлены низкие концентрации олова в турмалине, насыщенном включениями касситерита. Наши данные позволяют отрицать предположение о низком пороге накопления олова в турмалине: ≈ 250 г/т [2, 7]. Вероятно, изоморфная емкость турмалина в отношении олова достигает ≈ 8000 г/т.

Примесь в турмалине легких РЗЭ является, по-видимому, его общей особенностью в оловянных провинциях. Наблюдается снижение концентрации LREE в турмалине при переходе от грейзенов к гидротермальным жилам. Вариации европия в турмалине являются стохастическими и не относятся к его типоморфным особенностям [5, 10, 14, 16]. Индикатором шерла ККФ служит повышенное содержание легких РЗЭ (> 9 г/т) и положительная Gd-аномалия спектра РЗЭ. Индикатором шерл-дравита КСФ является повышенное содержание Y (> 2 г/т), HREE (> 3 г/т), Eu ($> 0,1$ г/т) (табл.1, рис.3). Эта особенность гидротермального турмалина объясняется присутствием в турмалине включений минералов-концентраторов HREE [5, 14] или наличием в материнских растворах REE-фторидов [16]. Результаты локального изучения турмалина и корреляция тяжелых РЗЭ с изоморфными примесями (см. рис.2) указывают на обогащение оловоносных растворов тяжелыми РЗЭ в ассоциации с редкими металлами (Y, Zr, In, Eu, Sr, Sc).

Описанные особенности турмалина оловорудных проявлений ВУРУ подтверждены практикой поисковых работ в рудных районах Дальнего Востока и могут служить критериями различия рудных объектов ККФ и КСФ.

Выводы

1. Турмалин оловорудных проявлений Верхнеурмийского рудного узла характеризуется типоморфными признаками касситерит-кварцевой и касситерит-силикатной формаций.
2. Признаки турмалина касситерит-кварцевой формации: шерл ($\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}) = 0,06$) с повышенным содержанием Al и K; $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) = 0,03$; ${}^Z\text{Fe}^{3+} = 1\%$; типоморфные примеси: Nb,

LREE (La, Ce, Pr), Be, Bi, F, Li, Mn; содержание LREE > 9 г/т; положительная Gd-аномалия спектра РЗЭ; турмалин касситерит-силикатной формации: шерл-дравит ($Mg/(Mg + Fe) = 0,22$) с повышенным содержанием Ca; $Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Fe^{2+}) = 0,17$; ${}^2Fe^{3+} = 9\%$; типоморфные примеси: Zr, Y, Cr, V, Sn, In, Pb, W, Mo, Ti, HREE, Eu, Sr, Sb, Sc; содержание Y > 2 г/т, HREE > 3 г/т, Eu > 0,1 г/т.

3. Проявления касситерит-силикатной формации формировались в более окислительных условиях, чем касситерит-кварцевой формации, и содержат турмалин с примесями Sn, In, Nb, Bi, Sc, LREE; содержание изоморфной примеси олова в турмалине достигает ≈ 8000 г/т.

Благодарность. Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности № 5.9248.2017/6.7 на 2017-2019 годы. Авторы благодарят за проведение прецизионных аналитических исследований И.М.Гембицкую и В.Г.Поварова (СПГУ, Санкт-Петербург), Н.М.Королева (ИГГД РАН, Санкт-Петербург), С.Г.Симакина (ЯФ ФТИАН, Ярославль).

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев В.И. Метасоматическая зональность рудных полей Баджальского района (Приамурье) // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1989. Вып. 5. С. 27-37.
2. Гавриленко В.В. Геохимия, генезис и типоморфизм минералов месторождений олова и вольфрама / В.В.Гавриленко, Е.Г.Панова. СПб: Невский курьер, 2001. 260 с.
3. Гореликова Н.В. Парагенезисы микроэлементов турмалина оловорудных формаций. Владивосток: ДВГИ ДВО АН СССР, 1983. 123 с.
4. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000. Лист М-53 – Хабаровск. Объяснительная записка. СПб: ВСЕГЕИ, 2009. 376 с.
5. Двойственность форм нахождения РЗЭ в турмалине оловорудных месторождений Дальнего Востока и их генетическое значение / Н.В.Гореликова, Ф.В.Балашов, Я.В.Бычкова, Е.А.Минервина, П.Г.Коростелев, Л.О.Магазина, Н.С.Бортников // Доклады Академии наук. 2016. Т. 467. № 4. С. 445-449. DOI: 10.7868/S0869565216100170
6. Критерии прогнозной оценки территорий на твердые полезные ископаемые / Под ред. Д.В.Рундквиста. 2-е изд. перераб. и доп. Л.: Недра, 1986. 751 с.
7. Кузьмин В.И. Турмалин и его использование при поисково-оценочных работах / В.И.Кузьмин, Н.В.Добровольская, Л.С.Солнцева. М.: Недра, 1979. 269 с.
8. Марин Ю.Б. Минералого-геохимические критерии локального прогнозирования редкометалльных месторождений / Ю.Б.Марин, Г.Т.Скублов, Ю.Л.Гульбин // Минералогическое картирование и индикаторы оруденения: Сб. научных трудов. Л.: Наука. 1990. С. 67-94.
9. О проблемах в классификации оловянных месторождений на формационной основе / В.Г.Гоневчук, А.М.Кокорин, П.Г.Коростелев, Б.И.Семеняк, Г.А.Гоневчук, Д.К.Кокорина, А.А.Орехов // Тихоокеанский рудный пояс: Материалы новых исследований (к 100-летию Е. А. Радкевич). Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 70-88.
10. Редкоземельные элементы в турмалине и хлорите оловоносных ассоциаций: факторы, контролирующие фракционирование РЗЭ в гидротермальных системах / Н.С.Бортников, Н.В.Гореликова, П.Г.Коростелев, В.Г.Гоневчук // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 507-525.
11. Турмалин (рентгенография и типоморфизм) / Г.Г.Афоница, В.М.Макагон, Л.А.Богданова, Л.Д.Зорина. Новосибирск: Наука, 1990. 143 с.
12. Andreozzi G.B. Linking Mössbauer and structural parameters in elbaite-schorl-dravite tourmalines / G.B.Andreozzi, F.Bosi, M.Longo // American Mineralogist. 2008. Vol. 93. P. 658-666. DOI: 10.2138/am.2008.2721
13. Grice J.D. Povondraite, a redefinition of the tourmaline ferri-dravite / J.D.Grice, T.S.Ercit, F.C.Hawthorne // American Mineralogist. 1993. Vol. 78. P. 433-436.
14. Jiang S.-Y. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis / S.-Y.Jiang, J.-M.Yu, J.-J.Lu // Chemical Geology. 2004. Vol. 209. P. 193-213. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.04.021
15. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals / D.J.Henry, M.Novák, F.C.Hawthorne, A.Ertl, B.L.Dutrow, P.Uher, F.Pezzotta // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. P. 895-913. DOI: 10.2138/am.2011.3636
16. Tourmaline as a recorder of magmatic-hydrothermal evolution: an in situ major and trace element analysis of tourmaline from the Qitianling batholith, South China / S.Y.Yang, S.Y.Jiang, K.D.Zhao, B.-Z.Dai, T.Yang // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2015. Vol. 170. Article id.42. P. 21. DOI 10.1007/s00410-015-1195-7

Авторы: В.И.Алексеев, д-р геол.-минерал. наук, профессор, [Alekshev_VI@pers.spmi.ru](mailto:Alekseev_VI@pers.spmi.ru) (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), Ю.Б.Марин, д-р геол.-минерал. наук, профессор, чл.-кор. РАН, Marin_YuB@pers.spmi.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 04.09.2018

Статья принята к публикации 27.09.2018.