ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геология*

Минералы группы кричтонита в оолитах оруденелых вулканокластитов Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь)

Н.Р.Аюпова✉, В.В.Масленников, А.С.Целуйко, У.А.Ятимов, С.М.Лебедева
Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия

Как цитировать эту статью: Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Целуйко А.С., Ятимов У.А., Лебедева С.М. Минералы группы кричтонита в оолитах оруденелых вулканокластитов Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь) // Записки Горного института. 2025. Т. 276. Вып. 1. С. 157-171. EDN VTXHPQ

Аннотация
Отмечено присутствие минералов группы кричтонита (МГК) в оолитах оруденелых вулканокластитов Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь). Для оолитов характерны концентрически-зональное строение обломочной составляющей, выраженное в последовательной смене зон: гематит-смектитовое ядро → смектит-хлоритовая → хлорит-гранатовая → апатит-хлоритовая зоны, и обволакивающая обломок тонкослоистая магнетитовая кайма. Редкие кристаллические агрегаты минералов группы кричтонита в оолитах выявлены в периферийной апатит-хлоритовой зоне обломков перед магнетитовой каймой. По химическому составу и КР-спектрам МГК диагностированы как кричтонит и давидит-Ce. В составе кричтонита определены, мас.%: TiO_2 63,73-70,69, FeO 18,03-23,58, SrO 2,24-4,03, CaO 2,22-4,10, MgO 0,33-1,02, Al_2O_3 до 2,01, MnO до 0,54 и Ce_2O_3 до 1,88. Давидит-Ce обычно сосредоточен по краям кричтонита и содержит, мас.%: TiO_2 60,54-62,28, FeO 22,67-25,77, Ce_2O_3 3,18-5,20, La_2O_3 2,47-2,74 и SrO 0,58-0,64. В МГК отмечается присутствие UO_2 до 4,69 мас.%. Установлены сложные процессы разрушения МГК и замещения анатазом с выделением собственных минеральных фаз РЗЭ (анзаит-Ce) и U (уранинит) и последующего превращения анатаза в рутил. Последовательность минералообразования в обломках свидетельствует, что образование и рост кристаллов МГК являются результатом литификации накопленного титана и элементов-примесей в процессах смектитизации базальтовых обломков. Дальнейшие процессы преобразования минерального вещества связаны с разложением кричтонита на простые оксиды с отложением собственных минералов РЗЭ и U. Титанит является продуктом завершающих скарновых этапов рудообразования.

Ключевые слова
минералы группы кричтонита; анатаз; рутил; титанит; оолиты; магнетитовые руды; Рудногорское месторождение; Восточная Сибирь

Финансирование
Исследования выполнены в рамках проекта РНФ № 22-17-00215. Полевые работы проводились по госбюджетной теме ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № 122031600292-6.

Поступила: 26.06.2024 ***Принята: 10.04.2025*** ***Онлайн: 03.09.2025*** ***Опубликована: 29.12.2025***

Введение

Минералы группы кричтонита (МГК) относятся к сложным оксидам с общей структурной формулой $^{XII}A^{VI}B^{IV}T_2^{VI}C_{18}(O, OH, F)_{38}$, где ^{XII}A = K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Ce, Pb; ^{VI}B = Mn, Y, U, Fe, Zr, Sc; $^{VI}C_{18}$ = Ti, Fe, Cr, V, Nb, Mn, Al; $^{IV}T_2$ = Fe, Mg, Zn, Mn (римскими цифрами обозначены координационные числа катионов) [1-3]. Систематически в их составе присутствуют только Ti, Fe и O, где атомов Ti приходится от 10 до 16 на формулу [2]. Представлены МГК более чем 16 утвержденными минеральными видами. По преобладанию крупных катионов (позиция A) выделены: кричтонит (Sr), ловерингит (Ca), ландауит (Na), давидит (U+РЗЭ), сенаит (Pb), линдслейит (Ba), матиасит (K), дессоит (Sr+Pb) [2-4]. Минералы группы кричтонита установлены в виде акцессорных минералов в различных магматических, метаморфических и метасоматических породах [2, 4]. Обычно находки этих необычных минералов, объединяющих различные несовместимые элементы, известны в виде включений в ксенокристаллах граната в кимберлитах [4-6], гранатовых

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

перидотитах [7] и метапелитах гранулитовой фации метаморфизма [8], генезис которых традиционно связывают с процессами мантийного метасоматоза. Известны также находки МГК в гидротермальных кварцевых жилах в метаосадочных породах [9], колчеданных рудах и метасоматитах протерозойских структур Кольского региона [10, 11]. В осадочных толщах в основном описаны аутигенные оксиды титана – брукит, анатаз и рутил, содержащие различные элементы-примеси [12-14]. Изучение минерального состава руд МГК в ассоциации с анатазом, рутилом и титанитом в оолитах оруденелых вулканокластических пород Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь) расширит знания о генезисе и распространении этой специфической минеральной ассоциации и может послужить индикатором мобилизации Ti при формировании железорудных месторождений.

Геологическая позиция месторождения

Рудногорское месторождение – одно из крупнейших среди Ангаро-Илимских железорудных месторождений в пределах Тунгусской синеклизы Восточной Сибири (рис.1, *а*). Геологическое строение района характеризуется широким развитием кембрий-ордовикских пород осадочного комплекса и вулканогенно-терригенной толщи триаса [15-17]. Большинство исследователей считает, что оруденение Рудногорского месторождения, как и другие месторождения Ангаро-Илимской железорудной провинции, приурочено к своеобразным «трубчатым» структурам («трубки взрыва», или «диатремы», уходящие на глубину до 700-1200 м), возникшим в период многофазного субщелочного основного вулканизма с фреатическими явлениями, чередующимися с периодами более спокойного истечения газов [18]. Рудоносные трубки «прорывают» все стратиграфические уровни палеозойской осадочной толщи, образуя с поверхности расширенную кольцеобразную рудную зону, сложенную в основном ритмично-слоистой вулканогенно-осадочной толщей [17]. Образование такого крупного прогиба объясняется выбросом больших объемов солей из нижнекембрийских соленосных отложений при вулканизме и поствулканических процессах [15, 19].

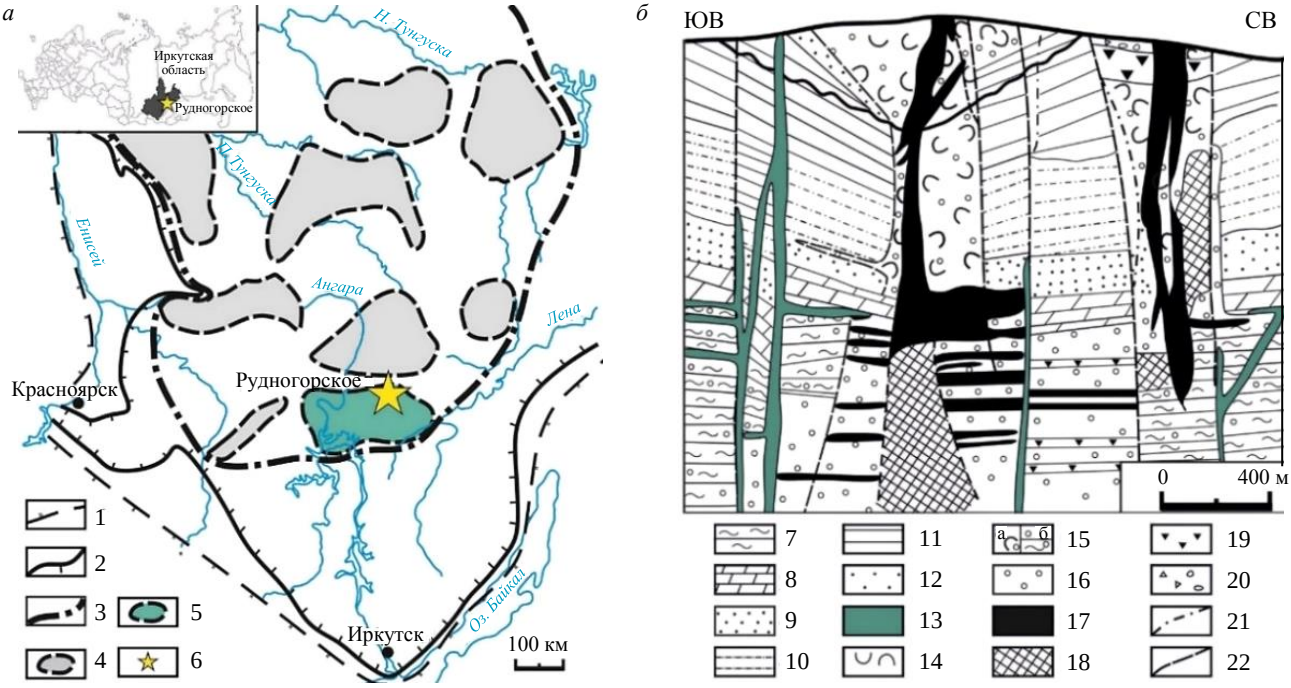


Рис.1. Железорудные месторождения Ангаро-Тунгусской провинции Восточной Сибири (на врезке – район изучаемого месторождения): *а* – схема размещения месторождений [20] с упрощениями (1-3 – границы: 1 – складчатого обрамления платформы, 2 – отложений чехла платформы, 3 – Ангаро-Тунгусской провинции; 4 – рудные районы; 5 – Ангаро-Илимский район; 6 – местоположение месторождения); *б* – геологический разрез месторождения [21] (7 – $Є_{2-3}$: алевролиты; 8-10 – O_1-O_3: 8 – доломиты, 9 – кварцевые песчаники, 10 – аргиллиты, мергели; 11, 12 – S_1: 11 – аргиллиты, алевролиты, 12 – песчаники; 13-19 – C-P_1: 13 – долериты, 14 – вулканокластические породы, 15 – скарнированные вулканокластиты (а) и осадочные породы (б), 16 – скарны, 17, 18 – магнетитовая руда: 17 – $Fe_{руд}$ > 25 %, 18 – $Fe_{руд}$ 14-25 %, 19 – карбонатные породы с вкрапленным магнетитом; 20, 21 – Q: 20 – аллювий и делювий, 21 – эруптивный контакт; 22 – дизъюнктивные нарушения)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Особенностью месторождения является наличие широтного разлома, где локализована Главная рудная залежь, которая прослежена на расстояние до 3000 м при средней мощности около 40 м (рис.1, *б*). Залежь пересекает Центральную трубку, продолжается в Западной трубке, а на восточном фланге месторождения прослеживается в осадочных породах ордовика за пределами трубчатых структур.

Магнетитовые рудные тела, представленные в основном массивными и полосчатыми рудами, имеют крутое 60-80° падение до глубины 300-350 м. Затем, образуя раздувы и расщепляясь на более мелкие тела, выходят за пределы трубок и прослеживаются в виде многочисленных маломощных пластообразных тел, разъеденных разломными зонами или дайками долеритов до следующего рудного тела [22]. Рудовмещающими породами являются вулканокластические породы (часто с примесью осадочного обломочного материала), размер обломков которых варьируется от миллиметра до первых сантиметров, реже в несколько десятков сантиметров [23]. В более глубоких горизонтах трубок широко распространены вкрапленные магнетитовые руды. Глубинные каналы труб рассматриваются некоторыми авторами [24] как рудоподводящие структуры, а формирование магнетитовых руд – влияние гидротермальных растворов. По мнению других, не исключается, что магнетитовые тела представляют оруденелые слои вулканогенно-осадочных пород, выведенные из горизонтального положения в результате сдвиговых деформаций [22], или являются продуктами седиментогенеза и диагенеза вулканогенного материала, которые были преобразованы последующими метасоматическими процессами [25].

Рудногорское месторождение открыто в начале 1930-х годов Восточносибирским геологическим управлением. В 1949-1956 гг. Рудногорская геолого-разведочная экспедиция, организованная по заданию Министерства геологии СССР, возобновила прерванные войной разведочные и поисково-оценочные работы и произвела оценку запасов руды (290,4 млн т). В последующие годы до середины 80-х годов работы были направлены на доразведку глубоких горизонтов и флангов месторождения и подготовку месторождения для открытой добычи. С 1982 г. Рудногорское месторождение разрабатывается карьером, глубина которого на сегодняшний день составляет около 250 м. На месторождении выделены различные текстурные разновидности магнетитовых руд (массивные, полосчатые, оолитовые, крустификационные, плойчатые, тонкоплитчатые, сланцеватые, брекчиевые, конгломератовые, почковидные), которые встречаются совместно и находятся в сложных взаимоотношениях [23]. Особый интерес вызывают редкие для эндогенного рудообразования оолитовые магнетитовые руды, образующие мелкие линзовидные тела среди широко распространенных полосчатых магнетитовых руд, залегая согласно полосчатости (слоистости). Оолитовые структуры также характерны для полосчатых и массивных руд. В данной ситуации выяснение условий образования оолитов в магнетитовых рудах месторождения приобретает важное значение для понимания процесса рудообразования в целом. Изучение и установление ранее неизвестной акцессорной минерализации в оолитах может служить корректирующим фактором при рассмотрении вопросов рудообразования.

Методы исследований

Образцы магнетитовых руд и оруденелых вулканокластитов отобраны в карьере Рудногорского месторождения. Минералого-геохимические исследования руд выполнены в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. Оптико-микроскопические исследования минерального состава оолитов проводились на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой. Химический состав минералов установлен с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBU с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act. Пределы обнаружения содержаний химических элементов не превышают 0,1 мас.%. Воспроизводимость определений составляет от 1 до 15 отн.%.

Исследование образцов методом локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) выполнено на рамановском спектрометре iHR320 HORIBA JOBIN Yvon, снабженном микроскопом Olympus BX41, TV камерой и охлаждаемым CCD детектором (He-Ne лазер, P_{max} – 20 мВт, l = 632,8 нм). Спектры КР были получены в результате сложения 20 промежуточных спектров со временем накопления 30 с в 180° геометрии в диапазоне 100-2000 см$^{-1}$. Спектры регистрировались с зон размером 10 мкм. Идентификация МГК, а также других минералов, слагающих оолиты (сапонита, титаномагнетита, гематита, хлорита, анатаза, брукита, рутила), проводилась в сравнении с литературными данными и с использованием интернет-базы данных RRUFF [26].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Для характеристики элементов-примесей в МГК выполнен ЛА-ИСП-МС анализ на масс-спектрометре Agilent 7700x, оборудованном приставкой для лазерной абляции New Wave Research UP-213. Диаметр лазерного пучка составлял 20 мкм со скоростью 10-15 мкм/с, с энергией 3-4 Дж/см^2 и частотой 7 Гц. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты синтетических базальтовых стекол: USGS GSD-1G и NIST SRM 610. Несущий газ – He 0,6 л/мин и Ar 0,95 л/мин.

Результаты исследований

Позиция оруденелых вулканокластических пород. В карьере месторождения вскрыто крутопадающее пластообразное магнетитовое рудное тело мощностью до ~30 м с выдержанным простиранием, контактирующее с субсогласно залегающим по отношению к рудному телу горизонтом вулканокластических пород (рис.2, *а*). Наблюдается постепенный переход вулканокластических пород в магнетитовые руды. Руды характеризуются массивными, полосчатыми, тонкоплойчатыми и брекчиевидными текстурами, следующими параллельно друг другу без какой-либо закономерности. Мощность таких полос колеблется от нескольких сантиметров до первых метров. Преобладают руды полосчатой текстуры, представляющие чередование выдержанных по простиранию и падению слоев мощностью от первых миллиметров до 10-20 см, сложенных магнетитом различной зернистости, иногда с незначительным количеством гематита, хлорита, апатита и кальцита. В некоторых интервалах рудного тела хорошо просматривается чередование слоев магнетитовых руд и вулканокластических пород (рис.2, *б*). Для вулканокластических слоев характерна разная степень замещения магнетитом, вплоть до образования мономинеральных магнетитовых слоев с сохранением лишь редких вулканокластов. Для более мощных полос магнетитовых руд с массивной текстурой без заметных следов обломочного материала отмечается грубополосчатое строение. Часто массивные руды сменяются тонкополосчатыми разностями, напоминающими тонкую слоистость с характерными волнистыми текстурами и прослоями нерудного материала (рис.2, *в*). Оолитовые руды распространены в виде небольших линзовидных тел (1,0×3,0 м) малой мощности, в которых наблюдается последовательная смена оолитового материала по крупности (рис.2, *г*). В некоторых интервалах рудного тела массивные и полосчатые руды также сложены магнетитовыми оолитами в магнетитовом цементе (рис.2, *д*).

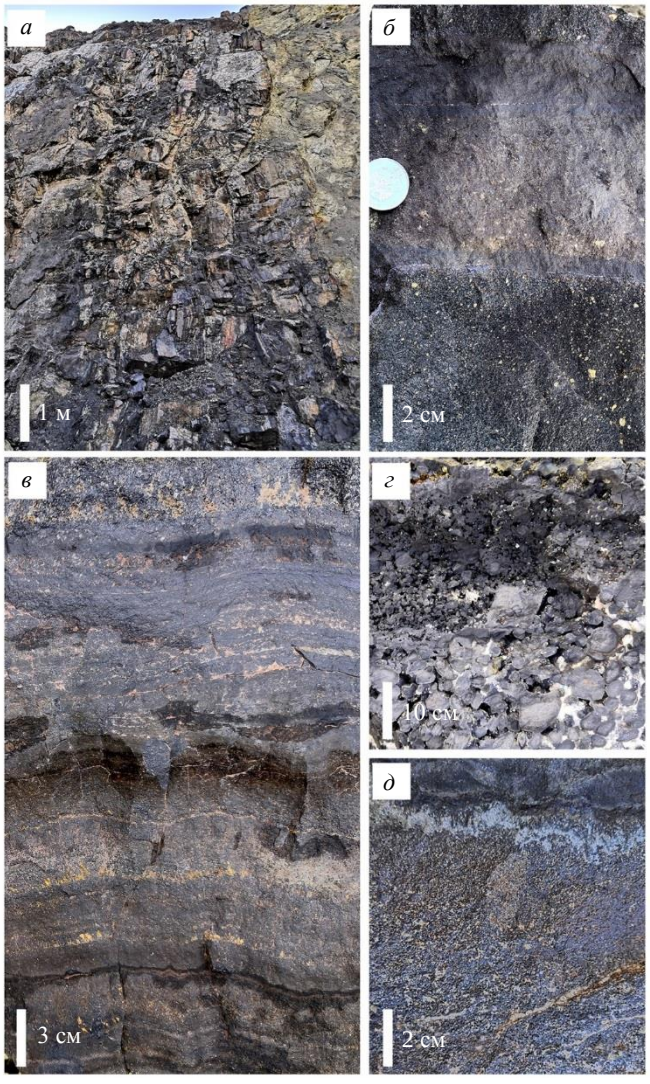


Рис.2. Текстурные типы руд: *а* – постепенный контакт магнетитовых руд с вулканокластическими породами; *б* – полосчатая магнетитовая руда; *в* – тонкослоистая магнетитовая руда; *г* – градационно-слоистая оолитовая руда; *д* – оолитовый слой массивной текстуры. Фото стенки карьера

Оруденелые вулканокластические породы контактируют с рудным телом в северо-западной части карьера. Характерной особенностью вулканокластических пород является ооидная форма обломков: сглаженно-угловатые и угловатые обломки темно-серых, светло-серых и серо-зеленоватых цветов обволакиваются и замещаются магнетитовой

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

каймой различной мощности (рис.3, *а*). Толщина магнетитовой каймы обломков разная: от тоненькой (до 1 мм) увеличивается вплоть до образования сплошных магнетитовых оолитов концентрически-зонального строения, часто с сохранением в ядерной части реликтов обломочного материала. Слегка касаясь друг друга, оолиты погружены в цементирующую массу, состоящую из магнетита, кальцита и хлорита. Все стадии преобразования нерудных обломков, от образования магнетитовой каймы до превращения в оолиты магнетитового состава, довольно часто прослеживаются даже в пределах одного образца.

Внутреннее строение оолитов. Обломки в оолитах обычно угловатых форм с изрезанными ограничениями; имеют стекловатый облик и оконтурены магнетитовой каймой (рис.3, *а*). Их размер

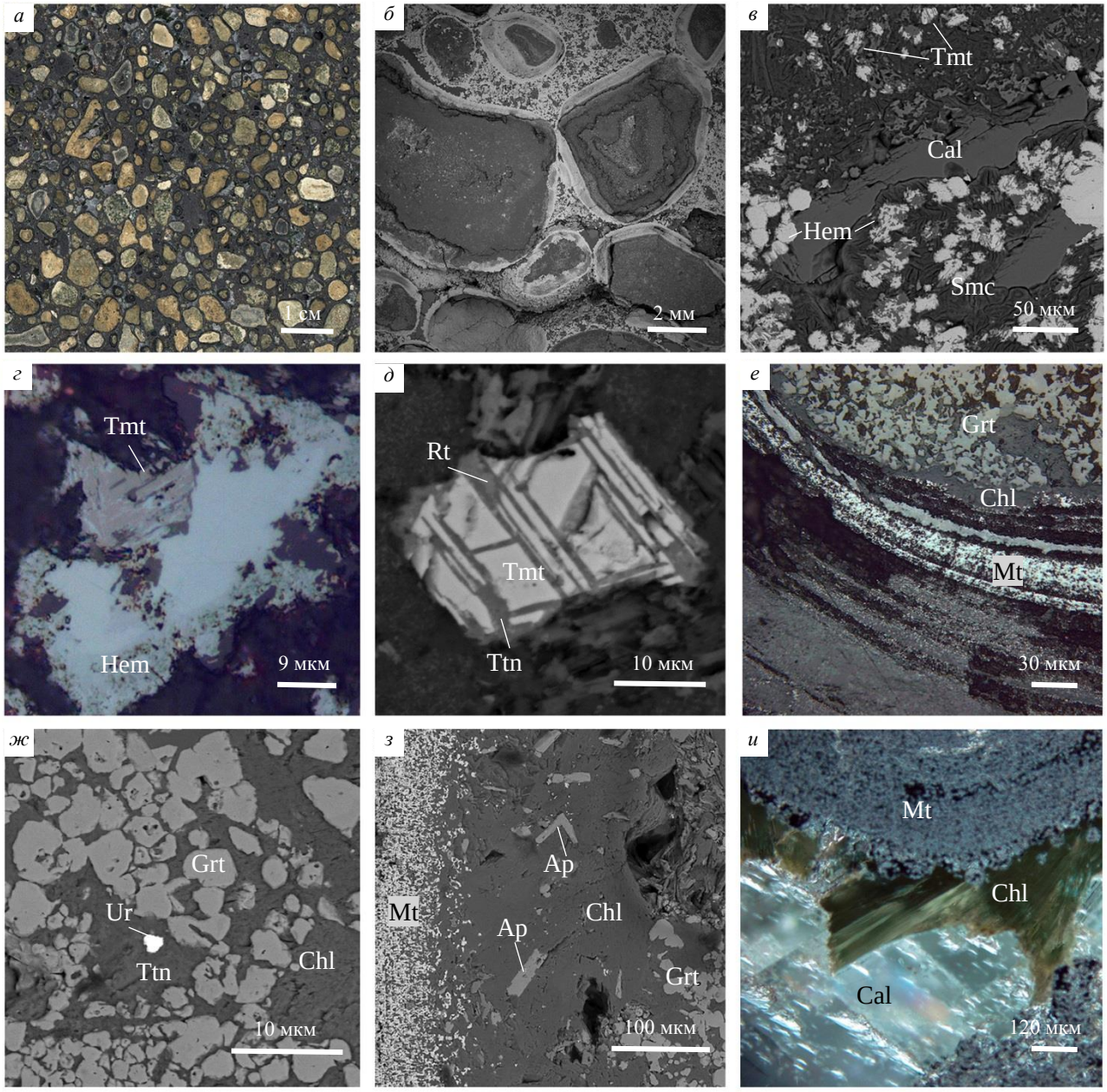


Рис.3. Минеральный состав оолитов вулканокластов: *а* – вулканокластическая порода; *б* – концентрически-зональное строение обломков; *в* – гематит (Hem)-смектитовое (Smc) ядро, Cal – кальцитовые прожилки; *г* – замещение титаномагнетита (Tmt) гематитом в ядре оолитов; *д* – разложение титаномагнетита с образованием рутила (Rt) и титанита (Ttn) в смектит-хлоритовой зоне; *е* – хлорит-гранатовая (Grt), хлоритовая (Chl) и магнетитовая (Mt) зоны; *ж* – включение уранинита (Ur) в титаните хлорит-гранатовой зоны; *з* – кристаллы апатита (Ap) в хлоритовой зоне; *и* – нарастание хлорита на поверхности оолита. Фото полированного образца (*а*); СЭМ-фото в режиме обратнорассеянных электронов (*б, в, д, ж, з*); отраженный свет (*г, е, и*); темнопольное изображение (*и*)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

варьируется от нескольких миллиметров до 1 см. Тонкие обломочные частицы в большинстве случаев превращены в зональные магнетитовые оолиты от почти правильных сферических до эллипсоидальных форм. Цемент, заполняющий пространство между соприкасающимися оолитами, обычно неоднородный и обогащен магнетитом.

Обломки, являющиеся ядрами оолитов, обладают концентрически-зональным строением, выраженным сменой зон в зависимости от минерального состава (рис.3, *б*). Наиболее полная зональность характеризуется наличием ядра, сложенного гематит-смектитовым агрегатом, вокруг которого расположены последовательно сменяющиеся смектит-хлоритовая, хлорит-гранатовая (андрадит-гроссуляровый ряд), апатит-хлоритовая зоны и обволакивающая обломок магнетитовая оторочка с тонкой внутренней зональностью.

Смектит в ядре оолитов присутствует в виде изогнутых тонкочешуйчатых агрегатов без предпочтительной ориентации и по составу соответствует сапониту – $Ca_{0,11-0,41}(Fe^{2+}_{0,50-0,57}Mg_{2,36-2,67})_{2,9-3,2}(Si_{3,37-3,63}Al_{0,39-0,59})_{4,00}O_{10}(OH)_{2,0}\times n(H_2O)$. В ассоциации с сапонитом находится титансодержащий гематит (TiO_2 до 1,15 мас.%), который замещает многочисленные выделения титаномагнетита (рис.3, *в*, *г*). Кроме того, определенный интерес представляют округлые (сферолитовые) формы гематита, которые характеризуются концентрически-зональным строением: сплошной гематит в центре сменяется каймой из радиально-волокнистого гематита. С удалением от ядра исчезает гематит, а смектит сменяется смешаннослойными агрегатами сапонит-Mg-хлорит-1, содержащими неравномерную вкрапленность (размер до 30 мкм) полуразложившегося титаномагнетита (рис.3, *в*). Mg-хлорит-1 $(Mg_{3,27-5,00}Fe_{0,35-0,98}Al_{0,42-0,65}Ca_{0,04-1,45})_{5,97-6,10}(Si_{3,26-3,45}Al_{0,55-0,74})_{4,00}O_{10}(OH)_8$ представлен клинохлором. Зерна титаномагнетита в хлоритизированной массе имеют неровные очертания, характеризуются закономерно ориентированными пластинчатыми выделениями рутила и развитием титанита по краям (рис.3, *д*).

Хлорит-гранатовая зона состоит из округлых и угловатых зерен граната андрадит-гроссулярового ряда размером до 0,2-0,3 мм, сцементированных слюдоподобным высокомагнезиальным хлоритом-2 $(Mg_{5,27-5,61}Fe_{0,00-0,27}Al_{0,39-0,59})_{6,03-6,19}(Si_{3,20-3,25}Al_{0,75-0,88})_{4,00}O_{10}(OH)$ (рис.3, *е*). В этой зоне отмечаются редкие обособления титанита с включениями рутила и уранинита (рис.3, *ж*). Хлорит-гранатовая зона, постепенно освобождаясь от граната, переходит в узкую хлоритовую зону (Mg-хлорит-2), содержащую многочисленные кристаллы апатита (рис.3, *з*). Наружная магнетитовая зона является постепенным продолжением хлоритовой зоны и представляет собой ритмичное тонкое переслаивание существенно магнетитовых и хлоритовых (Mg-хлорит-2) слоев (рис.3, *е*). По мощности наружные хлорит-магнетитовые зоны обычно уступают ядру оолитов и характеризуются развитием секущих прожилков кальцита и Mg-Fe-хлорита-3. Цементом в породе является крупнозернистая карбонат-хлорит-магнетитовая масса, где обычно наблюдается обрастание оолитов крупночешуйчатым Mg-Fe-хлоритом-3 (рис.3, *и*).

Минералы группы кричтонита. В апатит-хлоритовой зоне оолитов обнаружено присутствие редких кристаллов оксидов титана, размер которых варьируется от 50 до 150 мкм (рис.4, *а*, *г*). Часто они теряют кристаллографические грани и приобретают извилистые очертания с заливообразными рваными контурами (рис.4, *ж*). Такие образования имеют сложное внутреннее строение, выраженное в беспорядочном распределении зерен в титанитовой основной массе, отличающихся друг от друга по цвету в отраженном свете микроскопа (рис.4, *б*, *в*, *д*, *е*). Минералы серо-голубоватых оттенков в отраженном свете (рис.4, *а-з*) и не просвечивающие темно-бурого, почти черного, цвета в темнопольном изображении (рис.4, *и*) отнесены к МГК. Вокруг таких зерен часто просматривается узкая прерывистая краевая зона с более бледной окраской. Минералы группы кричтонита тесно ассоциируют с анатазовыми агрегатами ярко-голубого цвета и рутилом серого оттенка в отраженном свете и оранжево-желтых тонах в темнопольном изображении (рис.4, *и*). В некоторых образцах четко проявлено развитие анатаза по МГК, а рутила по анатазу (рис.4, *е*, *и*). В анатазе присутствуют реликтовые включения кричтонита и уранинита. Во многих случаях в оолитах сохраняется лишь титанит с реликтовыми включениями рутила (рис.4, *к*). В обломках оолитов существенно гранат-хлоритового состава наблюдается замещение МГК Ti-содержащим гранатом (TiO_2 до 3-4 мас.%) (рис.4, *л*, *м*).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

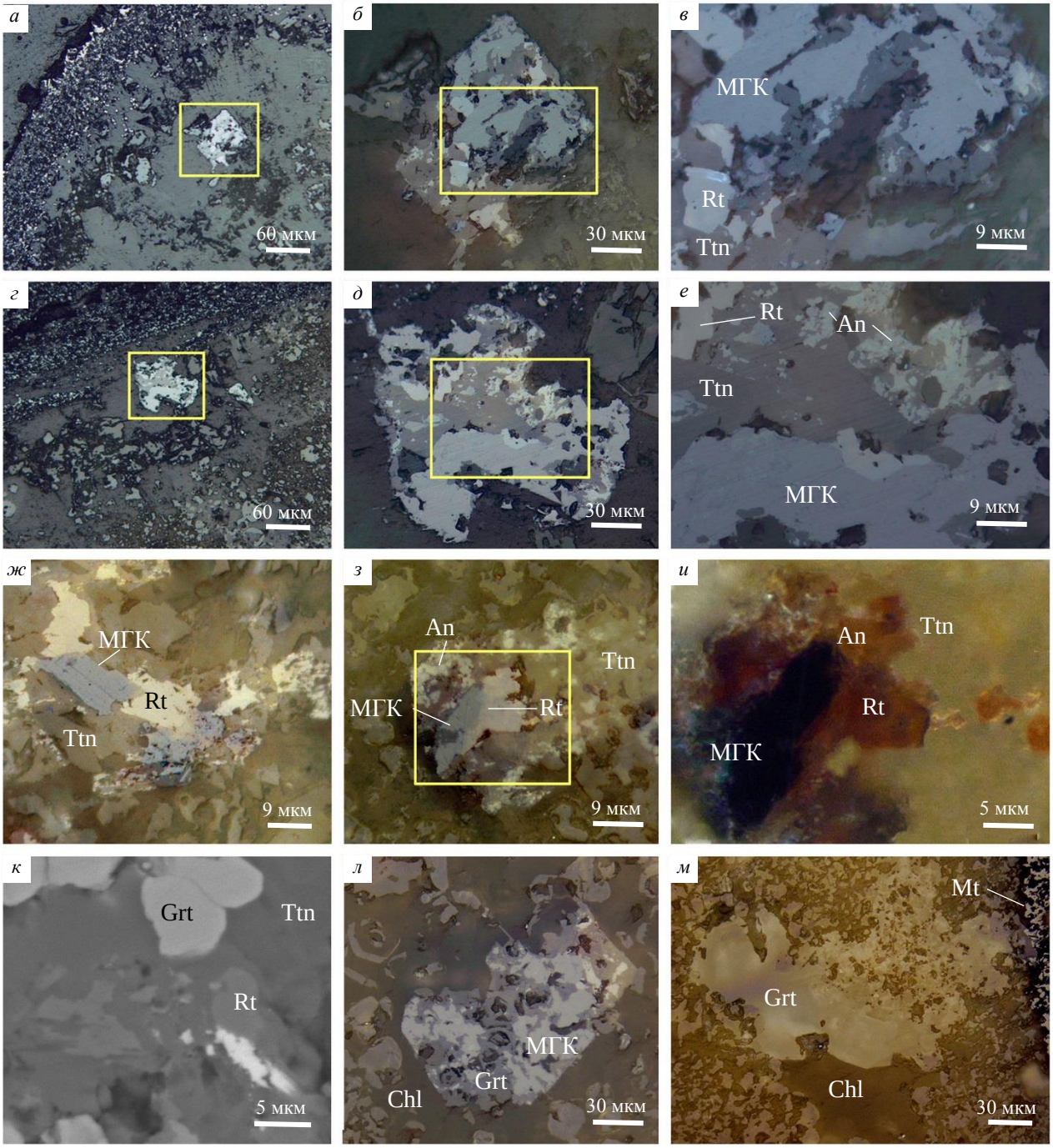


Рис.4. Минералы группы кричтонита в оолитах: *а*, *г* – позиция кристаллов МГК в хлоритовой зоне; *б*, *в*, *д*, *е* – детали рис. *а* и *г*: неоднородное внутреннее строение кристаллических агрегатов и замещение МГК анатазом (An) (голубой) и анатаза – рутилом (серый); *ж* – взаимоотношение МГК и рутиловых агрегатов в титаните с неровными контурами; *з* – замещение МГК анатаз-рутиловыми агрегатами; *и* – темнопольное изображение рис. *з*; *к* – реликты рутила с включениями недиагностированного Се-минерала (белый) в титаните; *л* – замещение МГК+рутил-агрегатов гранатом; *м* – псевдоморфоза титансодержащего граната по МГК в хлоритовой массе; *а*, *и*, *л*, *м* – отраженный свет (*и* – темнопольное изображение); *к* – СЭМ-фото в режиме обратнорассеянных электронов

Условные обозначения минералов см. на рис.3

Химический состав МГК. Содержание TiO_2 в МГК охватывает практически весь диапазон концентраций, варьируясь от 60,54 до 70,59 мас.%. Основными компонентами в их составе являются SrO, CaO, MnO, Ce_2O_3, La_2O_3 и UO_2 (рис.5, табл.1). Также повсеместно присутствуют MgO и Al_2O_3, изредка SiO_2. По оптическим признакам и химическому составу выделены три группы сложных оксидов титана.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Н.Р.Аюпова, В.В.Масленников, А.С.Целуйко, У.А.Ятимов, С.М.Лебедева, 2025

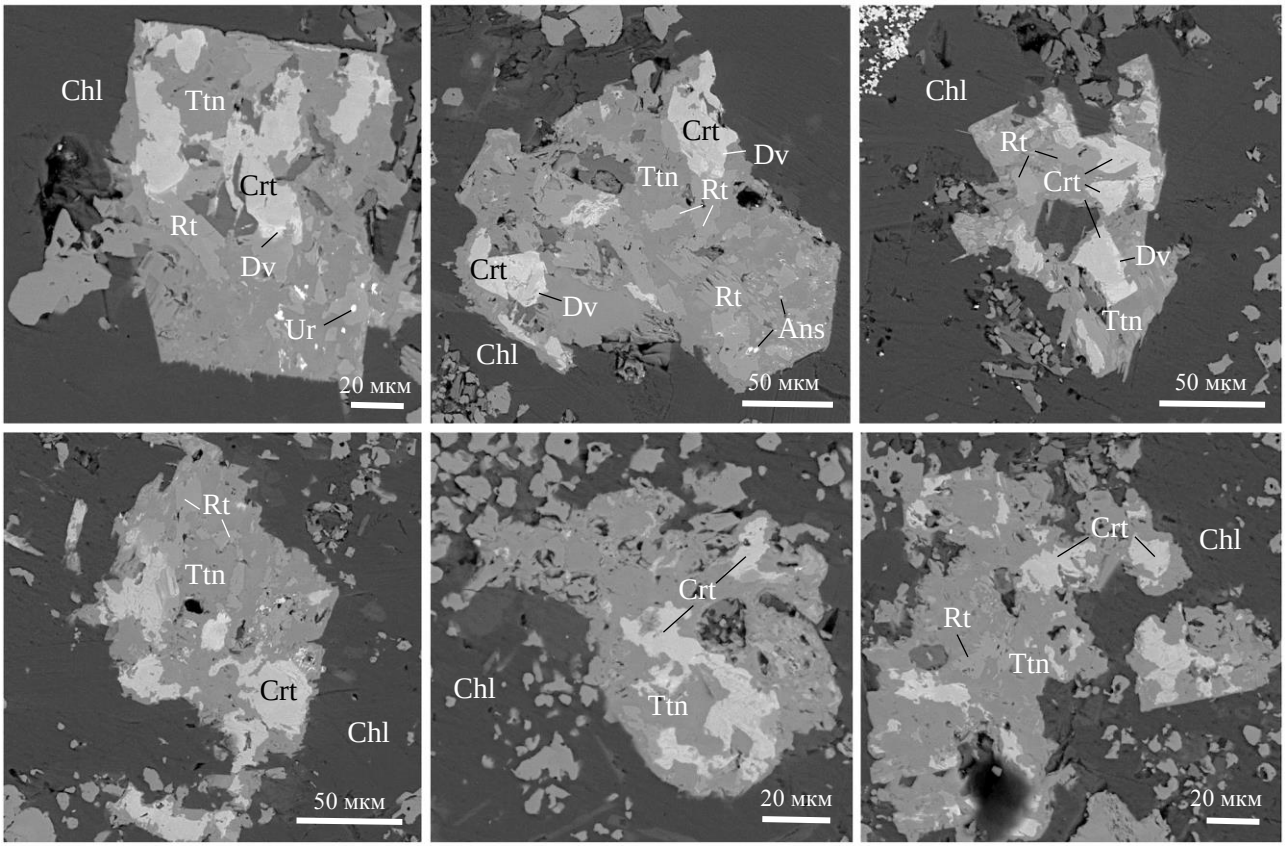


Рис.5. Минералы группы кричтонита: Crt – кричтонит; Dv – давидит-Ce; Ans – анзаит-Ce; Ur – уранинит; Rt – рутил; Ttn – титанит; Chl – хлорит. Фото в отраженных электронах

К первой группе отнесены минералы серо-голубоватого оттенка в отраженном свете оптического микроскопа, для которых характерны содержания, мас.%: TiO_2 63,73-70,69, FeO 18,03-23,58, SrO 2,24-4,03, CaO 2,22-4,10, MgO 0,33-1,02, в некоторых случаях присутствуют Al_2O_3 до 2,01, MnO до 0,54, Ce_2O_3 до 1,88, иногда La_2O_3 до 1,21 и UO_2 до 0,94 (табл.1). Изменение цвета минерала связано с вариацией содержаний MnO и Ce_2O_3 вплоть до полного их исчезновения. Структурная формула минерала, рассчитанная на 38 атомов кислорода, имеет вид $(Sr_{0,34\text{-}0,48}Ca_{0,26\text{-}0,45}Ce_{0\text{-}0,20}La_{0\text{-}0,13})_{1,00}(Ca_{0\text{-}0,79}U_{0\text{-}0,06})Fe_{2,00\text{-}2,87}(Ti_{3,92\text{-}15,04}Fe_{1,88\text{-}3,12}Mg_{0,14\text{-}0,43}Mn_{0\text{-}0,13}Al_{0\text{-}0,67}Si_{0\text{-}0,34})_{17,14\text{-}17,99}O_{38}$, что позволяет отнести минерал к кричтониту. Полученные составы кричтонита указывают, что в структуре минерала «крупные катионы» Sr и Ce вместе с второстепенным Ca полностью занимают позицию A (M0), а U с Ca входят в позицию B (M1).

На рис.6, *а* показаны КР спектры МГК, накопленные в интервале от 100 до 1400 $см^{-1}$, которые также позволяют идентифицировать минерал как кричтонит. Главные пики кричтонита локализованы в интервалах 710-720, 130-200, 300-315, 410-440 $см^{-1}$. Несмотря на весьма похожую форму спектров изученных фаз имеются небольшие расхождения в расположении главных пиков, обусловленных различиями в составе элементов-примесей в кричтоните.

Ко второй группе минералов отнесены минеральные фазы, образующие узкие краевые зоны или линзочки вокруг кричтонита с тонкими включениями уранинита. По сравнению с кричтонитом, в их химическом составе наблюдается снижение содержаний, мас.%: TiO_2 60,54-62,28 и SrO 0,58-0,64, увеличение FeO 22,67-25,77, Ce_2O_3 3,18-5,20 и отмечается постоянное присутствие La_2O_3 2,47-2,74, иногда UO_2 до 4,69. Формула минерала, рассчитанная на 38 атомов кислорода, имеет вид $(Ce_{0,35\text{-}0,56}La_{0,26\text{-}0,31}Sr_{0,07\text{-}0,10}Ca_{0,08\text{-}0,19})Ca_{0,39\text{-}0,71}Fe_{2,00}(Ti_{13,44\text{-}13,92}Fe_{3,07\text{-}3,72}Mg_{0,20\text{-}0,27}Si_{0\text{-}0,21}Al_{0\text{-}0,41}Si_{0\text{-}0,21})_{17,38\text{-}17,77}O_{38}$, что характерно для давидита-Ce. Качественные спектры КР давидита-Ce не получились из-за присутствия в нем многочисленных включений уранинита.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Химический состав минералов титана, мас.%

TiO_2	FeO*	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3	SiO_2	SrO	Nb_2O_3	La_2O_3	Ce_2O_3	UO_2	∑	Структурные формулы
							Кричтонит						
70,69	18,21	4,10	0,39	0,42	–	–	2,95	–	–	1,03	–	97,79	$(Sr_{0,44}Ce_{0,11}Ca_{0,45})_{1,00}Ca_{0,79}Fe_{2,00}(Ti_{15,04}Fe_{1,88}Mg_{0,16}Mn_{0,10})_{17,18}O_{38}$
66,85	18,03	3,48	0,53	0,54	–	1,16	2,83	–	0,84	1,78	0,89	96,93	$(Sr_{0,43}Ce_{0,19}La_{0,09}Ca_{0,29})_{1,00}(Ca_{0,79}U_{0,06})_{0,85}Fe_{2,00}(Ti_{14,52}Fe_{1,92}Si_{0,34}Mg_{0,23}Mn_{0,13})_{17,14}O_{38}$
63,73	23,37	2,22	0,66	0,40	0,58	–	3,10	0,23	1,11	1,30	0,94	97,64	$(Sr_{0,48}Ce_{0,14}La_{0,12}Ca_{0,26})_{1,00}(Ca_{0,43}U_{0,06}Nb_{0,02})_{0,51}Fe_{2,00}(Ti_{13,96}Fe_{3,12}Mg_{0,29}Al_{0,20}Mn_{0,10})_{17,66}O_{38}$
66,12	22,82	2,66	1,02	0,34	0,97	–	2,98	–	–	1,32	–	98,23	$(Sr_{0,45}Ce_{0,14}Ca_{0,41})_{1,00}Ca_{0,40}Fe_{2,00}(Ti_{14,11}Fe_{2,87}Mg_{0,43}Al_{0,32}Mn_{0,08})_{17,83}O_{38}$
66,84	21,88	1,37	0,49	0,75	0,23	–	4,03	0,28	–	1,41	0,92	98,20	$(Sr_{0,61}Ce_{0,15}Ca_{0,24})_{1,00}(Ca_{0,18}U_{0,06}Nb_{0,03})_{0,29}Fe_{2,00}(Ti_{14,47}Fe_{2,74}Mg_{0,21}Mn_{0,18}Al_{0,08})_{17,68}O_{38}$
65,04	21,91	2,72	0,86	0,37	2,01	–	2,26	–	1,21	1,88	–	98,26	$(Sr_{0,34}Ce_{0,20}La_{0,13}Ca_{0,33})_{1,00}Ca_{0,50}Fe_{2,00}(Ti_{13,92}Fe_{2,69}Al_{0,67}Mg_{0,36}Mn_{0,09})_{17,74}O_{38}$
67,56	21,83	3,47	0,54	–	0,55	0,42	2,59	–	–	0,90	–	97,25	$(Sr_{0,39}Ce_{0,09}Ca_{0,52})_{1,00}Ca_{0,53}Fe_{2,00}(Ti_{14,36}Fe_{2,64}Mg_{0,23}Al_{0,18}Si_{0,12})_{17,53}O_{38}$
66,93	22,10	3,11	0,77	–	1,12	–	2,24	–	–	0,85	–	97,12	$(Sr_{0,34}Ce_{0,09}Ca_{0,57})_{1,00}Ca_{0,38}Fe_{2,00}(Ti_{14,30}Fe_{2,73}Al_{0,38}Mg_{0,33})_{17,73}O_{38}$
68,93	19,98	3,74	0,41	–	0,46	–	2,78	–	–	0,99	0,42	97,77	$(Sr_{0,42}Ce_{0,10}Ca_{0,48})_{1,00}(Ca_{0,66}U_{0,03})_{0,69}Fe_{2,00}(Ti_{14,71}Fe_{2,27}Mg_{0,17}Al_{0,15})_{17,31}O_{38}$
69,22	20,59	3,53	0,33	–	0,32	–	2,80	–	–	–	–	96,79	$(Sr_{0,42}Ca_{0,48})_{1,00}Ca_{0,50}Fe_{2,00}(Ti_{14,80}Fe_{2,40}Mg_{0,14}Al_{0,11})_{17,45}O_{38}$
69,28	21,45	3,86	0,49	–	0,44	–	2,63	–	–	–	–	98,14	$(Sr_{0,39}Ca_{0,61})_{1,00}Ca_{0,55}Fe_{2,00}(Ti_{14,62}Fe_{2,53}Mg_{0,20}Al_{0,15})_{17,50}O_{38}$
67,05	23,58	2,32	0,64	–	1,76	–	2,49	–	–	–	–	97,85	$(Sr_{0,39}Ca_{0,70})_{1,07}Fe_{2,00}(Ti_{14,16}Fe_{2,98}Al_{0,58}Mg_{0,27})_{17,99}O_{38}$
							Давидит-Ce						
60,71	23,91	2,5	0,61	0,32	0,56	0,71	0,64	–	2,38	5,2	–	97,54	$(Ce_{0,56}La_{0,26}Sr_{0,10}Ca_{0,08})_{1,00}Ca_{0,71}Fe_{2,00}(Ti_{13,44}Fe_{3,30}Mg_{0,27}Si_{0,21}Al_{0,19}Mn_{0,08})_{17,49}O_{38}$
60,54	25,77	1,87	0,50	–	1,17	–	0,65	–	2,47	3,95	–	96,91	$(Ce_{0,43}La_{0,27}Sr_{0,10}Ca_{0,08})_{1,00}Ca_{0,39}Fe_{2,00}(Ti_{13,43}Fe_{3,72}Al_{0,41}Mg_{0,22})_{17,77}O_{38}$
60,97	23,30	2,70	0,57	–	–	–	0,58	–	2,74	3,69	0,86	95,42	$(Ce_{0,41}La_{0,31}Sr_{0,09}Ca_{0,19})_{1,00}(Ca_{0,68}U_{0,06})_{0,74}Fe_{2,00}(Ti_{13,83}Fe_{3,29}Mg_{0,26})_{17,38}O_{38}$
62,28	22,67	2,25	0,45	–	0,84	–	0,44	–	–	3,18	4,69	96,71	$(Ce_{0,35}Sr_{0,07}Ca_{0,58})_{1,00}(U_{0,31}Ca_{0,14})_{0,45}Fe_{2,00}(Ti_{13,92}Fe_{3,07}Al_{0,29}Mg_{0,20})_{17,48}O_{38}$
							Анатаз						
88,67	5,30	1,25	–	–	–	0,68	0,08	–	–	–	0,62	96,60	$(Ti_{0,94}Fe_{0,06}Ca_{0,02}Si_{0,01}Sr_{0,001}U_{0,002})_{1,02}O_2$
							Рутил						
96,20	2,62	0,79	–	–	–	–	–	0,46	–	–	–	100,07	$(Ti_{0,97}Fe_{0,03}Ca_{0,01}Nb_{0,002})_{1,01}O_2$
98,34	0,51	0,55	–	–	–	–	–	0,56	–	–	–	99,97	$(Ti_{0,99}Fe_{0,01}Ca_{0,01}Nb_{0,002})_{1,01}O_2$
							Титанит						
35,7	0,75	28,23	–	–	2,81	31,69	–	–	–	1,16	–	100,35	$(Ca_{0,98}Ce_{0,01})_{0,99}(Ti_{0,87}Al_{0,11}Fe_{0,02})_{1,00}Si_{1,03}O_5$
34,42	0,67	28,83	–	–	3,74	32,23	–	–	–	–	–	99,88	$Ca_{1,00}(Ti_{0,84}Al_{0,14}Fe_{0,02})_{1,00}Si_{1,04}O_5$
37,18	1,23	28,99	–	–	0,97	31,82	–	–	–	–	–	100,2	$Ca_{1,01}(Ti_{0,91}Al_{0,04}Fe_{0,03})_{0,98}Si_{1,03}O_5$
37,84	0,76	28,52	–	–	2,64	31,95	–	–	–	–	–	101,7	$Ca_{0,97}(Ti_{0,91}Al_{0,10}Fe_{0,02})_{1,03}Si_{1,02}O_5$

Примечание. Структурные формулы рассчитаны на основе: 2 – атома кислорода для анатаза и рутила, 5 – титанита и 38 – кричтонита и давидита-Ce; * – железо условно принято как Fe^{3+}.

© Н.Р.Аюпова, В.В.Масленников, А.С.Целуйко, У.А.Ятимов, С.М.Лебедева, 2025
Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

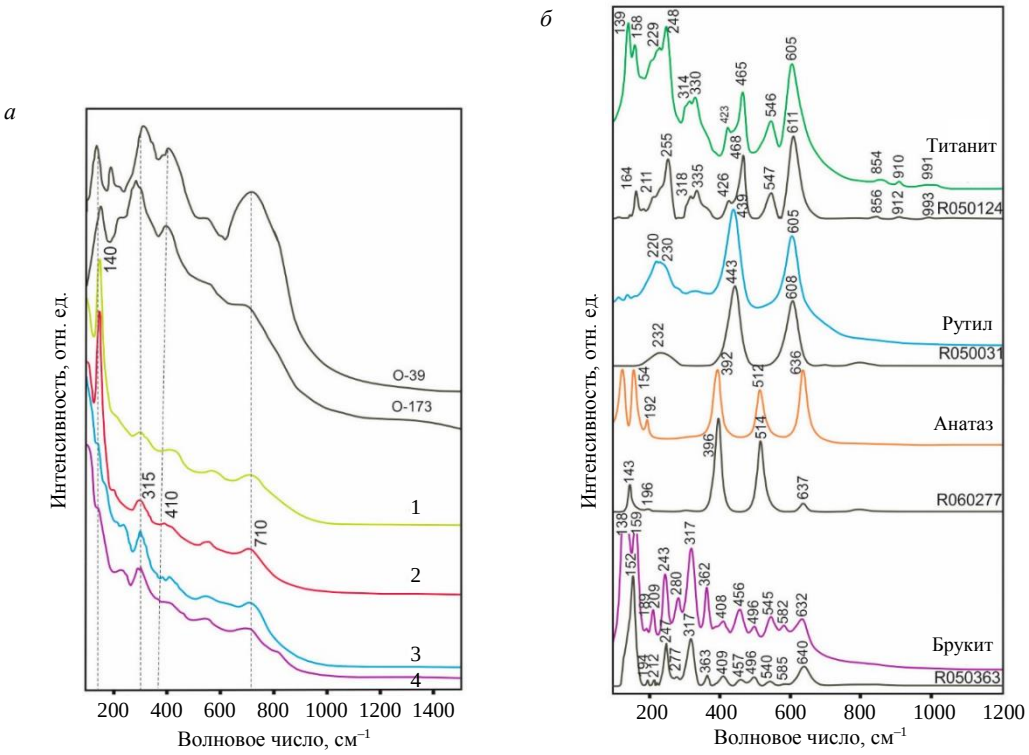


Рис.6. Спектры КР минералов титана в оолитах:
а – кричтонита (1-4) в сравнении со спектрами кричтонита (O-39, O-173) из работы [6];
б – рутила, анатаза, брукита и титанита в сравнении со спектрами из базы данных RRUFF [26]

Третья группа минералов представлена в виде тонких включений (до 3-5 мкм) в анатазе, рутиле и иногда в титаните. Химический состав, мас.%: Ce_2O_3 21,82, La_2O_3 8,33, Pr_2O_3 2,01, Nd_2O_3 5,04, TiO_2 36,99 – близок к составу анзаита-Ce и дает формулу, рассчитанную на основе 18 атомов кислорода и двух групп OH: $(Ce_{2,18}Nd_{0,85}La_{0,41}Pr_{0,26})_{4,15}Ti_{5,68}O_{18}(OH)_2$. Разложение кричтонита происходит с образованием анатаза и в дальнейшем с превращением анатаза в рутил (табл.2). В рутиле обнаружены примеси, мас.%: CaO 0,55-0,79, FeO 0,51-2,62, редко Nb_2O_5 0,46-0,56. КР спектры простых оксидов титана показывают присутствие не только анатаза, но и брукита (рис.6, *б*). Химический состав титанита неоднородный из-за вариации в содержаниях FeO и Al_2O_3, в редких случаях отмечаются примеси Ce_2O_3 (см. табл.1).

Таблица 2

Элементы-примеси в кричтонит-анатаз-рутиловых агрегатах, г/т

Элементы	Содержание					Элементы	Содержание				
Ti	28,7	27,25	13,91	28,5	21,97	Nb	890	857	290	713	952
Fe	5,45	2,13	7,28	10,25	1,1	Ba	1410	626	340	1760	220
Si	8,38	10,06	13,5	13	10,77	Th	202	104	54,5	322	245
Ca	9,15	11,58	16,8	10,24	16,52	U	3520	1630	636	3390	757
Na	350	336	92	521	174	La	3940	573	401	2860	638
Mg	830	2040	3240	3060	2040	Ce	5250	2030	1203	5340	2180
Al	3030	8060	18200	2860	6130	Pr	442	365	153,6	590	335
V	382	481	714	325	318	Nd	1418	1580	545	1990	1478
Cr	16	12	83	22	25	Sm	245	301	105	271	260
Mn	1549	249	265	1754	60	Eu	88	87,8	39,9	108	93,1
Co	2,9	1,98	0,88	37,9	2,4	Gd	203	239	82	246	223
Ni	0,7	2,9	1	6,8	0,6	Tb	32,7	31,1	10,7	30,7	28,1
Zn	168	133	29	315	34	Dy	144	156	75	149	148,3
Ga	21,6	11,8	9,8	25,1	15,9	Ho	24,4	22,7	12,2	24,8	22,2
Sr	8300	670	341	13030	268	Er	67,9	51,3	29,2	50,2	35,2
Y	459	419	276	426	366	Tm	5,9	4,9	4,12	4,83	2,96
Zr	881	779	996	207	349	Yb	24,4	23,4	26,5	16,8	17,7
						Lu	2,86	1,75	2,87	1,83	1,25

Примечание. Результаты ЛА-ИСП-МС анализов; Ti, Fe, Si, Ca – в мас.%.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

ЛА-ИСП-МС исследования. В кричтонит-анатаз-рутиловых агрегатах установлены аномально высокие, но сильно варьирующие содержания, г/т: Sr 268-13030, U 757-3520, Mn 60-1754, V 318-714, Zr 207-996, Y 276-459, Nb 290-952, Ba 220-1760, Zn 29-315, Na 92-521 и Th 54,5-322 (табл.2). Выявленные высокие содержания, мас.%: Si 8,38-13,50 и Ca 9,15-16,80, вероятно, связаны с захватом титанита в точках анализа. Также для кричтонит-рутиловых агрегатов определены высокие содержания РЗЭ (∑РЗЭ 2678-12832 г/т), среди которых аномально высокими являются, г/т: La 401-3940, Ce 1203-5340, Nd 545-1990 и Pr 154-590 (табл.2).

Обсуждение результатов исследований

Источник вещества для оолитов. Происхождение оолитовых руд Ангаро-Илимского рудного района в научной литературе объясняется различными способами их образования: путем метасоматического замещения карбонатных оолитов и их обломков с унаследованием концентрически-зонального строения; известняков с массивной, полосчатой и иными текстурами; силикатных обломков и в результате кристаллизационного отложения вещества оолитов непосредственно из гидротермального раствора [23, 27]. Отметим, что многие вопросы формирования, не только оолитов, но и магнетитовых руд района исследований, приуроченных к зоне внутриконтинентального рифта [22], до сих пор продолжают оспариваться и переосмысливаться в связи с накоплением нового фактического материала. Полученный нами материал отражает представления о доскарновом (осадочном) и скарновом этапах рудообразования [23-25]. Представленные текстурные типы руд свидетельствуют, что магнетитовые руды сформировались в результате преобразований вулканокластических пород с накоплением железа, подобно некоторым осадочным железорудным месторождениям [28]. Горизонтально-слоистое строение, иногда асимметричное градационное сложение рудных слойков, постепенные или резкие переходы к смежным нерудным слойкам являются одним из важнейших морфологических аргументов осаждения вулканокластики и рудного ила в водном бассейне. Крутое залегание рудного тела может рассматриваться как сползание или опускание вулканогенно-осадочных отложений и рудных тел вовнутрь трубчатых структур, образуя крутые складки, нарушая их горизонтальное залегание [22]. Превращение гематитовых руд в магнетитовые связано с более поздними гидротермальными растворами при скарновых процессах [23]. Однако авторы не отрицают наличия здесь руд, образование которых связано с иными формами проявления метасоматоза и отложения рудного вещества.

Изученный нами обломочный материал в оолитах по структурно-текстурным особенностям и минеральному составу соответствует смектитизированным обломкам базальтов, состоящим из продуктов разложившегося вулканического стекла с редкой вкрапленностью основного плагиоклаза и интерстиционного титаномагнетита, характеризующимся повышенными значениями железистости ($FeO+Fe_2O_3$ до 20 мас.%) и титанистости (TiO_2 2,0-2,5 мас.%) [22, 23]. Центральное сапонит-гематитовое ядро оолитов напоминает минеральные ассоциации, образующиеся при трансформации вулканического стекла базальтов в сапонит с выделением Fe-фаз в низкотемпературных изменениях при взаимодействии с морской водой [29]. Обнаруженный гематит в виде сгустковых обособлений коллоидного типа в ассоциации с сапонитом в ядре оолитов может служить важным свидетельством в пользу первичности оксигидроксидов железа при их образовании. Специфику образования зональных магнетитовых и хлорит-магнетитовых зон вокруг обломочных зерен, часто протекавших с их замещением, можно объяснить с точки зрения роста оолитов за счет адсорбирования накопленного железистого и глинистого материала (вследствие гидролиза и растворения вулканогенного) на тонкодисперсных и высокопористых продуктах разложения вулканического стекла в условиях локального изолированного сильносоленого бассейна при часто повторяющемся взмучивании осадков, благодаря пульсирующим выходам газов. Наличие деформированных оолитов является доказательством их размягченного состояния в момент захоронения и, следовательно, первичного образования. Сходный минеральный состав оолитов и цемента в вулканокластитах свидетельствует, что состав флюидов с образования оолитов и до осаждения цемента оставался постоянным.

Стадиальный характер процессов аутигенных преобразований, выраженный в последовательной смене глинистых минералов от ядра (сапонит) к периферии обломочного материала (хлорит),

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© Н.Р.Аюпова, В.В.Масленников, А.С.Целуйко, У.А.Ятимов, С.М.Лебедева, 2025

свидетельствует об изменениях, связанных с более поздними гидротермальными флюидами. В одних случаях изменения охватили периферии обломков, а в других – обломки разлагаются на большую глубину, вплоть до их центральных частей замещаясь хлоритом и гранатом. Наблюдаемый эволюционный ряд превращений Mg-хлоритов близкого состава $Al_{общ} < 2,2$ и $K_{Fe} = 0\text{-}0,30$, где $Al_{общ} = Al_{IV} + Al_{VI}$, $K_{Fe} = Fe/(Fe + Mg)$ характерен для хлоритов соленосных бассейнов [30], что согласуется с участием газонасыщенных рассольных хлор-магниевых вод, поступающих из нижнекембрийских соленосных толщ, в рудообразовании [24]. Появление магнетит-хлоритовой оторочки и в целом магнетитизация обломков отражают процессы завершающих скарновых этапов рудообразования.

Последовательность образования минералов титана. В обломках оолитов титаномагнетит представляет реликтовый минерал, который находится в слабоизмененной (смектитизированной) основной стекловатой массе ядра и замещается гематитом, где отмечается примесь TiO_2 до 1,15 мас.% (см. рис.3, *г*). Наличие решетчатых ламелей в титаномагнетите может указывать на ранний магматический процесс окисления ильменита в исходном веществе базальтовых обломков. Замещение титаномагнетита гематитом объясняется низкотемпературным окислением двухвалентного железа до трехвалентного и его частичным выносом в окислительно-щелочных условиях преобразования обломков толеитовых базальтов. В научной литературе отмечается, что на начальных стадиях низкотемпературного взаимодействия базальт – морская вода, когда силикатная часть породы еще слабо реагирует на воздействие морской воды, наблюдается переход титаномагнетита в титаномаггемит, а затем в титаногематит [31, 32].

Под воздействием агрессивных щелочных вод высвобожденный титан в процессах смектитизации базальтов, в связи с малой его подвижностью, мог накапливаться в виде гетерогенного коллоидного геля $TiO_2 \times nH_2O$ и удерживаться в смектитизированном аморфном веществе. Считается, что процессы изменения базальтовых стекол происходят с выносом большинства элементов-примесей и накоплением Fe и Ti на поверхности стекла [30, 33]. Известно, например, выделение Ti из поровых флюидов в виде $Ti(OH)_4$ и его осаждение в виде тонкодисперсного TiO_2 при дегидратации осадков [34]. Предполагается, что накопленный гель TiO_2 в оолитах явился превосходным сорбентом, способствуя избирательной фиксации элементов-примесей разложившегося базальтового стекла. Например, по данным статьи [35] сорбционная емкость водного гидроксида титана вида $TiO_2 \times 9H_2O$ к уранил-иону UO_2^{2-} составляет $2,43 \cdot 10^{-4}$ моль/г, что в пересчете на концентрацию урана получается 5,88 мас.% U.

В процессах литификации смектитизированного материала происходила собирательная кристаллизация обогащенных элементами-примесями метастабильных тонкодисперсных агрегатов TiO_2 в поровом пространстве, между обломочной составляющей и аутигенной железистой каймой до исчерпания его запаса. Кроме того, оксигидроксидная железистая кайма вокруг обломков могла препятствовать выносу элементов-примесей за пределы оолитов [36]. Присутствие рассольных вод способствовало быстрой кристаллизации аутигенных оксидов титана более сложного состава и их росту в слабоконсолидированном окружении [37]. Таким образом, МГК является результатом перекристаллизации сформировавшихся сгустков тонкодисперсных агрегатов TiO_2, обогащенных элементами-примесями. Считается, что высокие содержания Sr отражают конечные продукты взаимодействия морской воды с базальтом при достаточно низких (<50) отношениях вода – порода и обогащение Sr гелеобразных Ti-фаз [38]. Выделение избыточных компонентов в виде собственных минеральных фаз (анзаит-Ce, уранинит) связано замещением МГК анатазом и в последующих процессах наиболее устойчивым рутилом. Известно, что переход от анатаза к рутилу термодинамически выгоден при всех температурах, а для образования анатаза необходимы низкотемпературные щелочные среды, контролируемые химией поровых вод [39]. Присутствие оксидов редкоземельных элементов, по-видимому, облегчает кристаллизацию анатаза, по сравнению с рутилом [40]. Наличие псевдоморфоз граната по МГК свидетельствует об образовании кричтонита до процессов скарнирования. Замещение кричтонит-рутиловой ассоциации титанитом относится к более поздним этапам рудообразования, связанным с дальнейшим концентрированием рассолов, которые приобретают свойства гидротермальных растворов, приведших к метасоматическим изменениям [15, 20-22].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

МГК из различных условий минералообразования. Минералы группы кричтонита являются наиболее распространенными и достаточно изученными в метаморфических породах сверхвысоких давлений, мантийных перидотитах и пироксенитах [4, 7, 8]. Кричтонит в мантийных гранатах этих пород отнесен к титанатам хрома (16 мас.% Cr_2O_3, 58 мас.% TiO_2), обогащенным ZrO_2 (до 5 мас.%), а также K, Ba, Ca и РЗЭ (до 5 мас.% оксидов) [4, 7, 8, 41]. Минералы группы кричтонита, богатые Al (1,1-4,5 мас.% Al_2O_3), умеренно обогащенные Zr (1,3-4,3 мас.% ZrO_2), являющиеся Ca-, Sr- и иногда Ba-доминантными с точки зрения занятости A-позиции и содержащие значительные количества Na и легких РЗЭ, описаны в гранатах кимберлитовых трубок как стабильные минералы в условиях литосферной мантии [5, 6].

Известны многочисленные минералы группы кричтонита в линзах доломитизированных известняков барит-гематитовых руд месторождения Бука делла Вена (Италия), локализованного среди филлитовых сланцев (метаморфизм фаций зеленых сланцев, 250-340 °C) [2, 9, 42]. Минералы группы кричтонита, представленные в виде мелких, уплощенных ромбоэдрических кристаллов в доломите, по химическому составу соответствуют дессоиту, который можно охарактеризовать как промежуточный член между Y, U-кричтонитом, мас.%: UO_2 2,63-8,74, Y_2O_3 1,37-2,64 и Sr, Pb-давидитом, мас.%: SrO 2,19-2,45, PbO 2,90-3,39 [2, 3]. В кварц-хлорит-сульфидных жилах вулканогенно-осадочных пород Альп на западе Швейцарии установлен клейсонит $(Pb, Sr)(U^{4+}, U^{6+})(Fe^{2+}, Zn)_2(Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+})_{18}(O,OH)_{38}$ – урановый представитель кричтонита, мас.%: UO_2 10,07, UO_3 4,12, PbO 9,34 [42]. Широкое распространение и видовое разнообразие МГК (кричтонит, сенаит, давидит, ловеренгит, линдслейит) в тесных срастаниях друг с другом обнаружены в узкой зоне контакта колчеданных рудных тел с метасоматически измененными породами, часто со скарновой минеральной ассоциацией, в протерозойских структурах Кольского региона (Россия) [10, 11]. Считается, что особенностью химического состава указанных минералов являются высокие содержания Sc_2O_3 до 2,4 и V_2O_5 до 20 мас.% [10]. Таким образом, индикаторными признаками для МГК в отложениях низкотемпературных гидротермальных флюидов являются крайне низкие содержания Cr_2O_3 и присутствие халькофильных элементов (Pb, Zn).

Источник титана и происхождение минералов Ti (анатаз, рутил, брукит, титансодержащие силикаты) в осадочных средах являются предметом споров. Сложные оксиды Ti в них пока не установлены. Однако в научной литературе имеется информация об образовании кристаллов анатаза как результат раскристаллизации TiO_2-аморфных фаз, затем слиянии их в глобулы и скопления, что отражает ближнюю мобилизацию Ti, высвобожденного в субмаринных низкотемпературных процессах преобразования вулканического стекла с образованием оксигидроксидов железа как в современных [43], так и древних [44] оксидно-железистых отложениях. В составе анатаза из элементов-примесей выявлены V, U, Pb, Th (десятки-сотни граммов на тонну), также наблюдается присутствие включений аутигенных апатита и фосфатов РЗЭ в периферийных частях анатазовых обособлений [44].

Несмотря на многолетнюю историю изучения железорудных месторождений Ангаро-Илимского района, минералогия Ti в рудах недостаточно исследована. Из минералов титана в большинстве случаев указывается на присутствие титаномагнетита, ильменита и рутила как реликтов рудовмещающих вулканокластитов и титанита как скарнового минерала [20-24]. Процессы минеральных преобразований Ti при формировании магнетитовых руд не рассмотрены и МГК не охарактеризованы. Находка МГК в магнетитовых рудах Рудногорского месторождения является первой не только в железорудных месторождениях Ангаро-Илимского района, но и в целом для железорудных формаций.

Заключение

Источником вещества для образования оолитов являются обломки толеитовых базальтов, богатые элементами-примесями. Выявлен эволюционный ряд последовательного преобразования вулканокластов в оолитах от сапонита до высокомагнезиального хлорита. Образование минералов Ti связано с разложением вулканического стекла и титаномагнетита вулканокластического материала при взаимодействии с газонасыщенными рассольными водами мелководного бассейна и накоплением тонкодисперсных агрегатов TiO_2 в смектитизированном аморфном веществе

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

с последующей кристаллизацией в виде сложных оксидов титана в процессах литификации обломочных пород. Минералы группы кричтонита представлены кричтонитом и давидитом-Ce, характеризуются сложным и изменчивым химическим составом. В дальнейших процессах дегидратации происходили замещение МГК промежуточным метастабильным анатазом, а затем рутилом и отложение собственных минеральных включений элементов-примесей – анзаита-Ce и уранинита. Появление титанита в оолитах обусловлено последующими метасоматическими преобразованиями под действием рассольных вод, приобретавших качество гидротермальных растворов при внедрении базальтовых интрузий. Приведенный материал отражает геохимическое поведение Ti, выраженное в эволюционном изменении форм его нахождения в преобразовании первичного субстрата в железообразующих процессах. Рассмотренный сценарий образования минеральных ассоциаций оксидов титана может быть применим с небольшими изменениями к другим оолитовым железорудным месторождениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Grey I.E., Lloyd D.J.* The crystal structure of senaite // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering, and Materials. 1976. Vol. B32. Part 5. P. 1509-1513. DOI: 10.1107/S0567740876012478

2. *Orlandi P., Pasero M., Duchi G., Olmi F.* Dessauite, (Sr,Pb) (Y,U) (Ti,Fe $^{3+}$)$_{20}$O$_{38}$, a new mineral of the crichtonite group from Buca della Vena Mine, Tuscany, Italy // American Mineralogist. 1997. Vol. 82. Iss. 7-8. P. 807-811. DOI: 10.2138/am-1997-7-819

3. *Расцветаева Р.К.* Кричтонит и его семейство: история открытия двух новых минералов // Природа. 2020. С. 39-47. DOI: 10.7868/S0032874X20080049

4. *Haggerty S.E.* The mineral chemistry of new titanates from the jagersfontein kimberlite, South Africa: Implications for metasomatism in the upper mantle // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1983. Vol. 47. Iss. 11. P. 1833-1854.

5. *Rezvukhin D.I., Malkovets V.G., Sharygin I.S. et al.* Inclusions of crichtonite-group minerals in Cr-pyropes from the Internatsionalnaya kimberlite pipe, Siberian Craton: Crystal chemistry, parageneses and relationships to mantle metasomatism // Lithos. 2018. Vol. 308-309. P. 181-195. DOI: 10.1016/j.lithos.2018.02.026

6. *Alifirova T., Rezvukhin D., Nikolenko E. et al.* Micro-Raman study of crichtonite group minerals enclosed into mantle garnet // Journal of Raman Spectroscopy. 2018. Vol. 51. Iss. 9. P. 1493-1512. DOI: 10.1002/jrs.5979

7. *Vrána S.* Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolín area, central Czech Republic // Journal of Geosciences. 2008. Vol. 53. Iss. 1. P. 17-30. DOI: 10.3190/jgeosci.018

8. *Ague J.J., Eckert J.O.* Precipitation of rutile and ilmenite needles in garnet: Implications for extreme metamorphic conditions in the Acadian Orogen, U.S.A. // American Mineralogist. 2012. Vol. 97. Iss. 5-6. P. 840-855. DOI: 10.2138/am.2012.4015

9. *Mario Luiz de Sá Carneiro Chaves, Luiz Alberto Dias Menezes Filho.* Minerais do grupo da crichtonita em veios de quartzo da Serra do Espinhaço (Minas Gerais e Bahia) // Geologia USP. Série Científica. 2017. Vol. 17. № 1. P. 31-40. DOI: 10.11606/issn.2316-9095.v17-392

10. *Карпов С.М., Волошин А.В., Компаченко А.А. и др.* Минералы группы кричтонита в колчеданных рудах и рудных метасоматитах протерозойских структур Кольского региона // Записки Российского минералогического общества. 2016. Т. 145. № 5. С. 39-56.

11. *Компанченко А.А., Волошин А.В., Базай А.В.* Минеральный состав палеопротерозойских метаморфизованных колчеданных руд Кольского региона (на примере проявления Брагино, Южная Печенга) // Записки Российского минералогического общества. 2019. Т. 148. № 5. С. 74-88. DOI: 10.30695/zrmo/2019.1485.04

12. *Parnell J.* Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland // Ore Geology Reviews. 2004. Vol. 24. Iss. 1-2. P. 155-167. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2003.08.010

13. *Schulz H.-M., Wirth R., Schreiber A.* Nano-Crystal Formation of Tio$_2$ Polymorphs Brookite and Anatase Due To Organic – Inorganic Rock–Fluid Interactions // Journal of Sedimentary Research. 2016. Vol. 86. № 2. P. 59-72. DOI: 10.2110/jsr.2016.1

14. *Чайковский И.И., Чайковская Е.В., Коротченкова О.В. и др.* Аутигенные минералы титана и циркония Верхнекамского месторождения солей // Геохимия. 2019. Т. 64. № 2. С. 182-194. DOI: 10.31857/S0016-7525642182-194

15. *Вахрушев В.А.* Галит-магнетитовые руды Сибирской платформы // Геология рудных месторождений. 1981. № 6. С. 100-104.

16. *Никулин В.И., Фон-дер-Флаасс Г.С., Барышев А.С.* Эксплозивно-вулканическая базальтоидная рудообразующая система (Ангарская железорудная провинция) // Геология рудных месторождений. 1991. № 3. С. 26-40.

17. *Фон-дер-Флаасс Г.С., Пермяков А.А., Спешилов В.М.* Рудногорское магнетитовое месторождение – магматизм, структура, рудоносность // Геология рудных месторождений. 1992. № 2. С. 51-67.

18. *Калугин И.А., Третьяков Г.А., Фон-дер-Флаасс Г.С.* Происхождение железных руд в траппах: образование рудоносной диатремы с корневой зоной взаимодействия между базальтовой магмой и эвапоритами. Новосибирск: Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, 1994. Препринт № 4. 45 с.

19. *Polozov A.G., Svensen H.H., Planke S. et al.* The basalt pipes of the Tunguska Basin (Siberia, Russia): High temperature processes and volatile degassing into the end-Permian atmosphere // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2016. Vol. 441. Part 1. P. 51-64. DOI: 10.1016/j.palaeo.2015.06.035

20. *Пухнаревич М.М., Наумов В.Б., Банникова Л.А. и др.* Генезис минералообразующих флюидов Коршуновского железорудного месторождения // Геология рудных месторождений. 1985. № 6. С. 51-59.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

21. *Калугин А.С., Калугина Т.С., Иванов В.И. и др.* Железорудные месторождения Сибири. Новосибирск: Наука, 1981. 238 с.

22. Платформенная магномагнетитовая формация (на примере Ангарской железорудной провинции) / Под ред. Г.С.Момджи. М.: Недра, 1976. 204 с.

23. *Жук-Почекутов К.А.* Магнетитовые оолиты Рудногорского железорудного месторождения // Геология рудных месторождений. 1986. № 4. С. 72-83.

24. *Мазуров М.П., Гришина С.Н., Титов А.Т., Шихова А.В.* Эволюция рудно-метасоматических процессов в крупных скарновых железорудных месторождениях трапповой формации Сибирской платформы // Петрология. 2018. Т. 26. № 3. С. 265-281. DOI: 10.7868/S0869590318030044

25. *Корабельникова В.В., Фон-дер-Флаасс Г.С.* Об осадочной природе «чашечных» магнетитовых руд Нерюндинского и Капаевского месторождений (Ангарская железорудная провинция) // Геология и геофизика. 1979. № 2. С. 98-107.

26. Highlights in Mineralogical Crystallography / Ed. by T. Armbruster, R.M. Danisi. De Gruyter, 2016. 201 p. DOI: 10.1515/9783110417104

27. *Вахрушев В.А., Воронцов А.Е.* Минералогия и геохимия железорудных месторождений юга Сибирской платформы. Новосибирск: Наука, 1976. 199 с.

28. *Калугин А.*С. Атлас текстур и структур вулканогенно-осадочных железных руд Алтая (источники вещества, условия и механизм отложения, явления диагенеза, эпигенеза и метаморфизма руд). Л.: Недра, 1970. 176 с.

29. *Коссовская А.Г., Петрова В.В., Шутов В.Д.* Минеральные ассоциации палагонитизации океанических базальтов и проблемы экстракции рудных компонентов // Литология и полезные ископаемые. 1982. № 4. С. 10-31.

30. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 176 с.

31. *Bleil U., Petersen N.* Variations in magnetization intensity and low-temperature titanomagnetite oxidation of ocean floor basalts // Nature. 1983. Vol. 301. Iss. 5899. P. 384-388. DOI: 10.1038/301384a0

32. *Swanson-Hysell N.L., Feinberg J.M., Berquó T.S., Maloof A.C.* Self-reversed magnetization held by martite in basalt flows from the 1.1-billion-year-old Keweenawan rift, Canada // Earth and Planetary Science Letters. 2011. Vol. 305. Iss. 1-2. P. 171-184. DOI: 10.1016/j.epsl.2011.02.053

33. *Walton A.W., Schiffman P., Macpherson G.L.* Alteration of hyaloclastites in the HSDP 2 Phase 1 Drill Core: 2. Mass balance of the conversion of sideromelane to palagonite and chabazite // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. 2005. Vol. 6. № 9. № Q09G19. DOI: 10.1029/2004GC000903

34. *Banfield J.F., Jones B.F., Veblen D.R.* An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon: I. Weathering reactions in the volcanics // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1991. Vol. 55. Iss. 10. P. 2781-2793. DOI: 10.1016/0016-7037(91)90444-A

35. *Кузнецов В.А., Генералова В.А.* Радионуклиды и коллоидные соединения титана в ландшафтах // Літасфера. 1999. № 10-11. С. 118-125.

36. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH, 2003. 703 p.

37. *Hanlie Hong, Kaipeng Ji, Chen Liu et al.* Authigenic anatase nanoparticles as a proxy for sedimentary environment and porewater pH // American Mineralogist. 2022. Vol. 107. Iss. 12. P. 2176-2187. DOI: 10.2138/am-2022-8330

38. *Menzies M., Seyfried Jr. W.E.* Basalt-seawater interaction: trace element and strontium isotopic variations in experimentally altered glassy basalt // Earth and Planetary Science Letters. 1979. Vol. 44. Iss. 3. P. 463-472. DOI: 10.1016/0012-821X(79)90084-0

39. *Smith S.J., Stevens R., Shengfeng Liu et al.* Heat capacities and thermodynamic functions of TiO_2 anatase and rutile: Analysis of phase stability // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. Iss. 2-3. P. 236-243. DOI: 10.2138/am.2009.3050

40. *Hishita S., Mutoh I., Koumoto K., Yanagida H.* Inhibition mechanism of the anatase-rutile phase transformation by rare earth oxides // Ceramics International. 1983. Vol. 9. Iss. 2. P. 61-67. DOI: 10.1016/0272-8842(83)90025-1

41. *Liping Wang, Essene E.J., Youxue Zhang.* Mineral inclusions in pyrope crystals from Garnet Ridge, Arizona, USA: implications for processes in the upper mantle // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1999. Vol. 135. Iss. 2-3. P. 164-178. DOI: 10.1007/s004100050504

42. *Wülser P.-A., Brugger J., Meisser N.* The crichtonite group of minerals: a review of the classification // Bull. Liaison S.F.M.C. 2004. Vol. 16. P. 76-77.

43. *Dekov V., Scholten J., Garbe-Schönberg C.-D. et al.* Hydrothermal sediment alteration at a seafloor vent field: Grimsey Graben, Tjörnes Fracture Zone, north of Iceland // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. 2008. Vol. 113. Iss. B11. № B11101. DOI: 10.1029/2007JB005526

44. *Ayupova N.R., Maslennikov V.V, Melekestseva I.Yu. et al.* The Fate of «Immobile» Ti in Hyaloclastites: An Evidence from Silica–Iron-Rich Sedimentary Rocks of the Urals Paleozoic Massive Sulfide Deposits // Minerals. 2024. Vol. 14. Iss. 9. № 939. DOI: 10.3390/min14090939

***Авторы*: Нурия Радитовна Аюпова,** *канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник* (*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия*), *aupova@mineralogy.ru, https://orcid.org/0000-0003-0792-1876*, **Валерий Владимирович Масленников,** *д-р геол.-минерал. наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник* (*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-1999-2324*, **Александр Сергеевич Целуйко,** *младший научный сотрудник* (*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-4524-0337*, **Умед Абдурозикович Ятимов,** *младший научный сотрудник* (*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия*), *https://orcid.org/0000-0001-6354-0264*, **Светлана Михайловна Лебедева,** *канд. геол.-минерал. наук, научный сотрудник* (*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия*), *https://orcid.org/0000-0002-7250-5978*.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0