

МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОГРАФИЯ, ЛИТОЛОГИЯ
MINERALOGY, PETROGRAPHY, LITHOLOGY

УДК 548.549

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ КОЛЛОМОРФНОГО
КАССИТЕРИТА И МИНЕРАЛЫ In, Pb, As В ОЛОВЯННЫХ РУДАХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВЕРХНЕЕ (ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ)*

Н.В. ГОРЕЛИКОВА¹, В.И. ТАСКАЕВ¹, В.А. РАССУЛОВ²

¹ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМАН РАН)
35, Старомонетный пер., г. Москва 119017, Россия
e-mail: ngor@igem.ru, ttvtest@yandex.ru

²Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского
31, Старомонетный пер., г. Москва 119017, Россия
email: rassulov@mail.ru

Изучены колломорфные оловянные руды месторождения Верхнее в Приморском крае с помощью рентгеноспектрального микроанализа и сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным анализатором LINK-ISIS, что позволило выявить первичную и вторичную зональности колломорфного касситерита и установить фазовый состав этих образований. Первичная зональность минерала возникает на ранней стадии отложения станнатов из коллоидных растворов и характеризуется чередованием гидростаннатов разного состава. Вторичная зональность является наложенной и формируется в процессе раскристаллизации станнатов. Метаколлоидные разности концентрически-зональных агрегатов образованы гидростаннатами Ca, Fe, Cu, In переменного состава, растворимыми в кислотах, в которых отмечаются примеси As, Al, Si, Cd, Co, Sb, Zn, Ag. Содержание Sn в них, по данным энергодисперсионного анализа, составляет 42—54%. ИК-спектроскопия позволила выявить в гидростаннатах гидроксильную воду в области валентных колебаний Sn-OH. В колломорфном касситерите выявлена новая фаза Pb₅As₂O₈ с различным соотношением Pb и As размером 30—50 мк.

Ключевые слова: оловянное месторождение; Кавалеровский район; колломорфный касситерит; гидростаннаты; индит; джалиндит; зональность касситерита.

DOI:10.32454/0016-7762-2019-4-11-18

STRUCTURAL AND CHEMICAL HETEROGENEITY OF COLLOFORM CASSITERITE
AND In, Pb, As MINERALS AT THE TIN ORES FOR THE VERKHNEE DEPOSIT
(PRIMORYE, RUSSIA)

N.V. GORELIKOVA¹, V.I. TASKAEV¹, V.A. RASSULOV²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS)
35, Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia
e-mail: ngor@igem.ru, ttvtest@yandex.ru

²Federal State Budgetary Institution «All-Russian Scientific-research Institute of Mineral Resources
named after N.M.Fedorovsky» (FSBI VIMS)
31, Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia
e-mail: rassulov@mail.ru

The colloform tin ores from the deposit Verkhnee at the Primorye have been studied with the aid of X-ray spectroscopic microanalysis and the scanning electron microscopy with the energy dispersive analyzer LINK-ISIS that allowed revealing the primary and the secondary zoning of a colloform cassiterite and to determine the phase composition of these formations. The primary zoning of the mineral forms at the early stage of the deposition of stannates from colloidal solutions and is characterized by the alternation of hydrostannates of various composition. The secondary zoning is superimposed zonality, and it forms at the process of the stannate crystallization. The metacolloidal varieties of concentric-zonal aggregates are produced by hydrostannates of Ca, Fe, Cu, In, of variable compositions, soluble in acids, in which the admixtures of As, Al, Si, Cd, Co, Sb, Zn, Ag are marked. Sn content according to the energy dispersive analysis is 42–54%. Infrared adsorption spectroscopy allowed finding out in hydrostannates the presence of the hydroxyl water at the area of the valence vibrations Sn-OH. In the colloform cassiterite a new phase $Pb_5As_2O_8$ with various correlation of Pb and As in size 30–50 mk has been found.

Key words: tin deposit; Kavalerovo district; colloform cassiterite; hydrostannates; indite, dzhallindite; cassiterite zoning.

Ф.В. Чухров придавал большое значение роли коллоидов в формировании руд и впервые охарактеризовал процессы, сопровождающие отложение метакolloидных минералов [6]. В оловянных месторождениях колломорфные образования сфалерита и касситерита описаны Е.А. Радкевич [5], кристаллизация которых происходила, по её мнению, из сложного геля. В оловянных месторождениях Боливии [8] значительная часть диоксида олова первоначально выделялась в виде гелей в результате разложения станнатов. Метакolloидный касситерит в риолитах впервые описан в третичных риолитах Невады [9] и в гематит-касситеритовых прожилках с почкообразными агрегатами деревянистого олова в штате Новая Мексика [10]. Колломорфные оловянные руды имеют, как правило, тонкополосчатое строение, обусловленное чередованием кристаллических разностей касситерита и метакolloидных образований, состоящих из гидростаннатов, растворимых в кислотах [2]. Гидростаннаты детально изучены в окисленных рудах зоны гипергенеза в оловянных месторождениях Киргизии и Якутии [3], которые образовались как вторичные минералы в результате замещения станнина. В окисленных рудах месторождений Мушистон, Трудовое, Кестер и Сары-Булак установлено несколько разновидностей гидростаннатов (висмирновит, натанит, мушистонит), которые утверждены как новые минералы [3].

Оловорудное месторождение Верхнее

Нами исследованы гипогенные оловянные колломорфные руды из глубоких горизонтов (XII–XV) касситерит-хлоритового месторождения Верхнее, расположенного в Кавалеровском рудном районе Приморского края. Месторождение штокверкового типа открыто в 1956 г., разрабатывалось Хрустальненским ГОК во второй половине XX в., его отработка прекращена в 1990-е гг. из-за плохой конъюнктуры на рынке оловянных концентратов.

Месторождение Верхнее — единственный объект Кавалеровского района, на котором основные рудные тела относятся к штокверковому типу. Имеющиеся в верхней части месторождения единичные жилы, за исключением рудного тела зоны

Главной, промышленной ценности не имеют. С глубиной за счёт появления новых «слепых» рудных тел роль промышленных жил несколько повышается, однако основное промышленное оруденение, благодаря которому месторождение относится к разряду сверхкрупных, связано с обширной штокверковой залежью, сменяющей жилы на глубине. Содержание в штокверке олова с глубиной уменьшается при одновременном увеличении мощности рудной залежи.

Разведанные балансовые запасы олова месторождения (категорий А+В+С₁) на 01.01.2014 г. составляли 93,7 тыс. т., при среднем содержании олова в рудах 0,30 %, предварительно оценённые (С₂) — 6,0 тыс. т. Месторождение находится в нераспределённом фонде недр.

Рудные тела, образующие штокверковые и линейные минерализованные зоны, приурочены к контакту эрдагуесской и лифудзинской свит нижнемелового-юрского возраста и залегающие в изменённых окварцованных и хлоритизированных песчаниках и алевролитах. Ранние прожилки субширотного простирания пересекаются более поздними субмеридиональными, залеченными сульфидами — пирротинном, арсенопиритом, пиритом, сфалеритом и редким галенитом. Оловянная минерализация представлена касситерит-хлорит-сульфидными рудами, сформировавшимися в три стадии — касситерит-арсенопирит-кварцевую, кварц-сульфидную и кварц-карбонатно-сульфидную. Руды характеризуются интенсивным развитием хлорита и Са-содержащих минералов (эпидота, аксинита и карбонатов) и вкрапленностью неокисленных арсенопирита и пирротина. Кварц-касситерит-карбонатные и кварц-сульфидные прожилки пересечены прожилками папиришпата. В штокверке N1 и жиле N7 в касситерит-хлоритовых рудах с арсенопиритом обнаружены участки с колломорфными оловянными рудами, состоящими из сферолитовых и фестончатых агрегатов, представляющих чередование зон скрытокристаллического и тонкокристаллического касситерита, в которых отмечается избирательная, в некоторых участках полная раскристаллизация метакolloидного вещества с образованием тонкоигольчатых кристаллов касситерита (рис. 1).

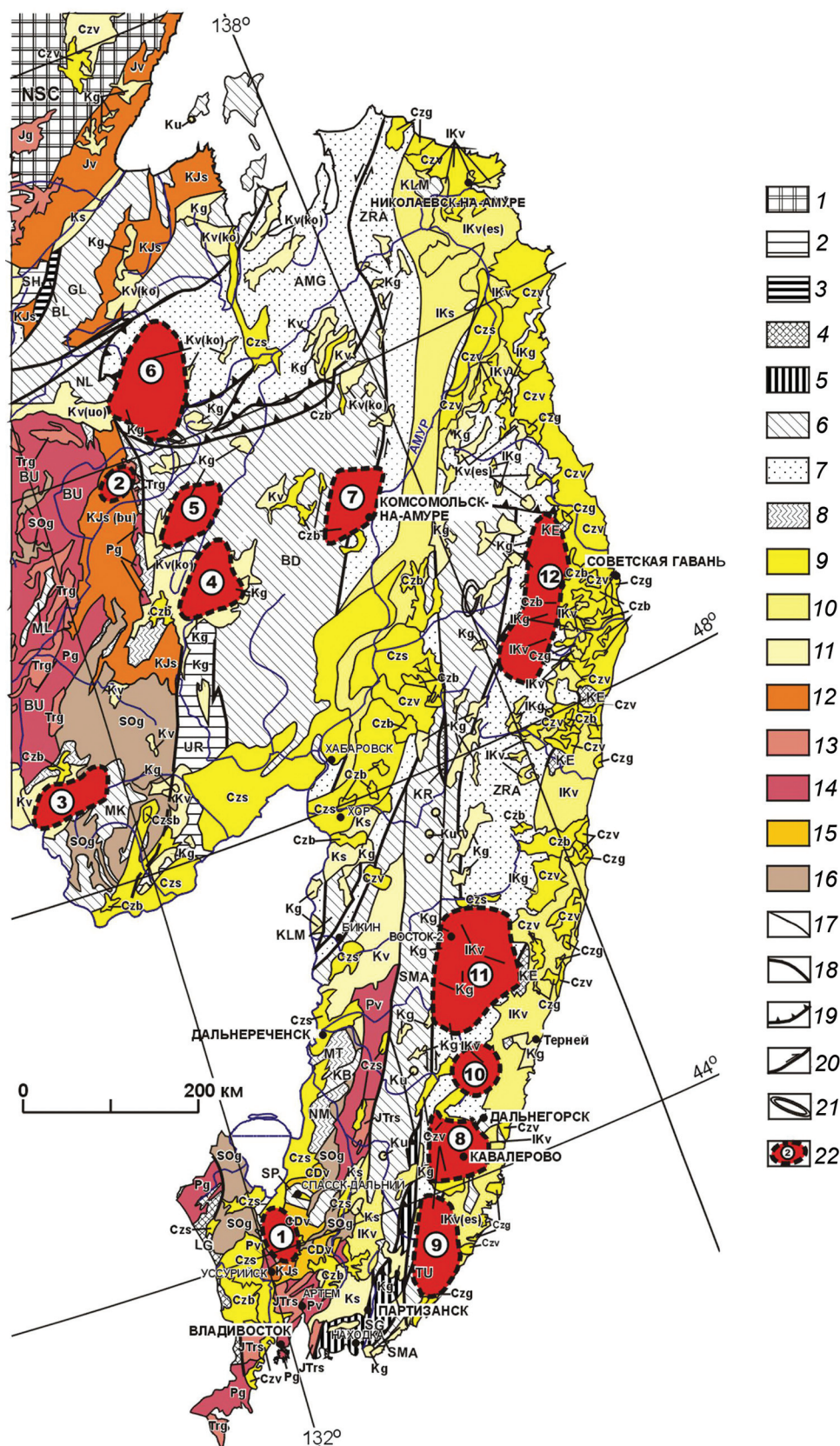


Рис. 1. Рудные районы юга Дальнего Востока (Ханчук, 2000): 1 – Северо-Азиатский кратон; 2–8 – террейны: 2 – пассивной континентальной окраины; 3 – кратона; 4 – островной дуги; 5 – активной континентальной окраины; 6 – аккреционной призмы; 7 – турбидитового бассейна; 8 – метаморфический; 9–16 – разновозрастные отложения и постаккреционные комплексы: 9 – кайнозойские; 10 – позднемеловые; 11 – ранне- и позднемеловые; 12 – позднерюрийские и раннемеловые; 13 – позднепермские и раннеюрские; 14 – среднекарбонные и раннетриасовые; 15 – девонские и раннекарбонные; 16 – ордовикские и силурийские; 17–21 – геологические границы и тектонические структуры: 17 – границы; 18 – разломы; 19 – надвиги; 20 – сдвиги; 21 – комплексы метаморфических ядер; 22 – оловянные районы: 1 – Вознесенский; 2 – Ниманский; 3 – Хинган-Олонойский; 4 – Баджалский; 5 – Дуссе-Алинский; 6 – Эзоп-Ямалинский; 7 – Комсомольский; 8 – Кавалеровский; 9 – Фурмановский; 10 – Верхне-Уссурийский; 11 – Арминский; 12 – Северо-Сихотэ-Алинский

Колломорфные руды месторождения Верхнее

Изучение оловянных руд различных месторождений свидетельствует о том, что значение коллоидных растворов при рудоотложении имеет большее значение, чем ранее считалось, причём на некоторых месторождениях оловорудные тела с колломорфным касситеритом не являются низкотемпературными образованиями, что подтверждается данными термобарогеохимии (рис. 2).

Выявляется структурно-химическая неоднородность касситерита, выражающаяся в первичной зональности отложения гидростаннатов (Sn , $\text{Fe}(\text{OH})_6$) из коллоидных растворов и вторичной зональности перекристаллизации гидростаннатов в кристаллический касситерит. Установлена высокая индиенность колломорфного касситерита, обусловленная присутствием в тончайших кварцевых прожилках минералов индия — индита и замещающего его гидроксида In (джалиндита). Исследование руд с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что почки касситерита имеют неоднородное строение. Ядра и внешние зоны почек сложены полнокристаллическим касситеритом, причем размеры отдельных кристаллов не превышают нескольких микрон (рис. 3, 4).

Сферолиты колломорфного касситерита оконтуривают кристаллы раннего гексагонального зонального кварца, на которые нарастает темно-коричневый кристаллический касситерит основной генерации, что характеризует время выделения в промежутке между ранним гексагональным кварцем 1-й генерации и кварцем 2-й генерации, ассоциирующим с кристаллическим касситеритом. Это доказывает, что колломорфные агрегаты выделялись в раннюю стадию гидротермального процесса — до кристаллизации основной массы касситерита различного цвета и разной степени кристалличности.

В касситерит-кварцевых рудах наблюдаются сферолиты округлой и удлинённой форм с тонким чередованием зон различной окраски и разной степени кристалличности. Как правило, центральные зоны сферолитов сложены метакolloидными разностями, а внешние состоят из чередующихся кристаллических разностей тёмно-коричневого касситерита и тонких зон тонкодисперсного рыхлого вещества кремового, молочно-белого, серого и песочного цвета фарфоровидного облика. В процессе раскристаллизации метакolloидного касситерита сначала появляется агрегат тонкоигольчатых кристаллов, которые в результате собирательной перекристаллизации превращаются в радиально-лучистые агрегаты. Изучение колломорфных агрегатов касситерита с помощью рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализатором LINK-ISIS позволило установить фа-

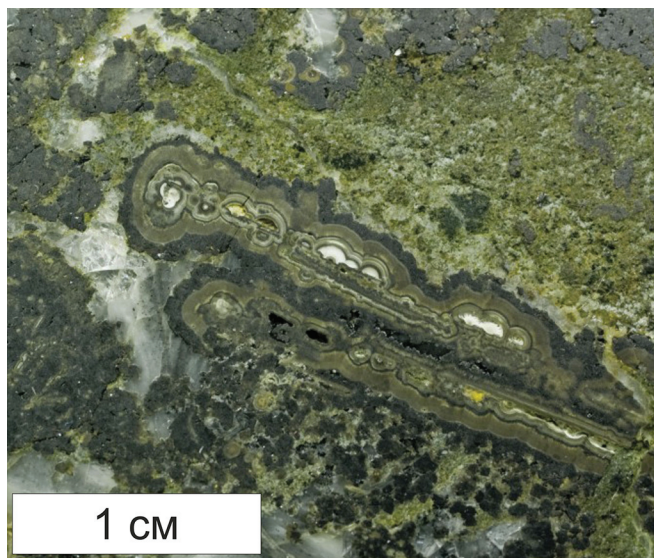


Рис. 2. Удлиненные сфероиды колломорфного касситерита, сложенные гидростаннатами и кристаллическим касситеритом, в касситерит-карбонатно-хлоритовой породе

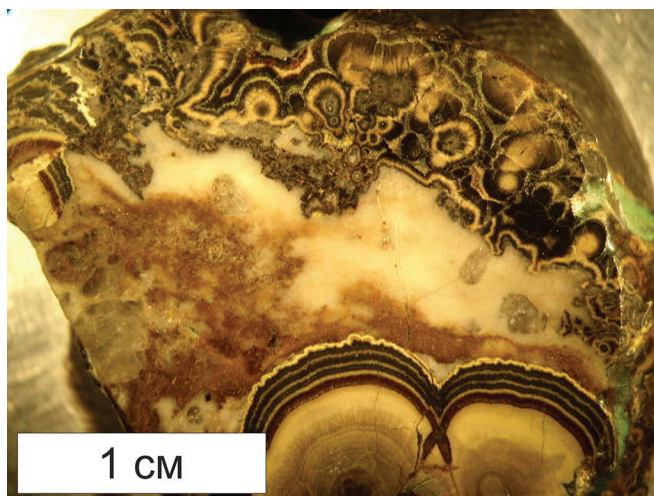


Рис. 3. Колломорфные руды оловянного месторождения Верхнее: почковидные агрегаты колломорфного (светлое) с каймами кристаллического (тёмное) касситерита

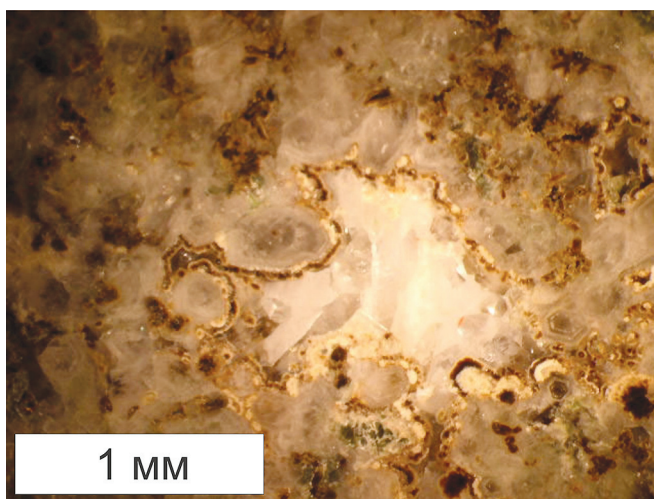


Рис. 4. Цепочки тонкокристаллического касситерита с гидростаннатами, окаймляющие кристаллы раннего гексагонального кварца (серое) в массе более позднего кварца, сингенетичного касситериту рудной стадии (светлое)

зовый состав этих образований. Метаколлоидные разности концентрически-зональных агрегатов образованы гидростаннатами Ca, Fe, Cu, In переменного состава, растворимыми в кислотах, в которых отмечаются примеси As, Al, Si, Cd, Co, Sb, Zn, Ag. Содержание Sn в них, по данным энергодисперсионного анализа, составляет 42—54%. ИК-спектроскопия позволила выявить в гидростаннатах наличие гидроксильной воды в области валентных колебаний Sn-OH. С помощью рентгеноспектрального микроанализа, в гидростаннатах обнаружены метастабильные фазы Ca-содержащих гидростаннатов, которые ранее не были известны [3]. Соотношение Ca/Sn в разных участках колломорфных агрегатов составляет 1,5:1; 1:1; 1:1,5, т. е. стехиометрия не выдерживается, что характеризует их как метастабильные образования.

В колломорфных агрегатах в ассоциации с кристаллическим касситеритом выявлены фазы размером 10—20 мкм минералов In, аналогичных по составу индиту (FeIn_2S_4) и джалиндиту $\text{In}(\text{OH})_3$ (рис. 5), описанных ранее в оловянных колломорфных рудах месторождения Джалинда [1, 2]. Минералы имеют неправильную форму выделения и часто встречаются в виде совместных агрегатов, в которых индит занимает центральную часть, а джалиндит образует неправильные каймы вокруг индита (рис. 2).

Кроме того, по данным [11], где определены условия фазовых переходов в системе $\text{In}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$, в интервале температур ниже 435°C устойчивыми являются фазы $\text{In}(\text{OH})_3$ (до 245°C) и InOOH (до 435°C), которые выше 435°C переходят в In_2O_3 .

Фаза $\text{Pb}_5\text{As}_2\text{O}_8$

В краевых зонах колломорфного касситерита и касситерит-кварцевых прожилках на контакте с колломорфным касситеритом в режиме обратно отраженных электронов (BSE) на рентгеновском микроанализаторе JEOL8200 (Япония) выявлены мелкие фазы размером до 100 мкм, состоящие из Pb, As, Fe, O с незначительной примесью Zn, Cu, Sn. Контрастирование режима сканирования и съёмка при увеличениях до 550 позволили выявить две разновидности этих минералов, которые отличались одна от другой величиной отражающей способности (рис. 6). Фаза имеет призматический габитус и занозистый излом. Часто наблюдается в виде зёрен неправильной формы или тонкозернистых агрегатов.

При диагностике минералов энергодисперсионным методом на спектрометре LINK было установлено, что обе разновидности минералов содержат свинец и мышьяк. Более светлая разновидность минерала на спектре ЭДС (фаза № 1) харак-

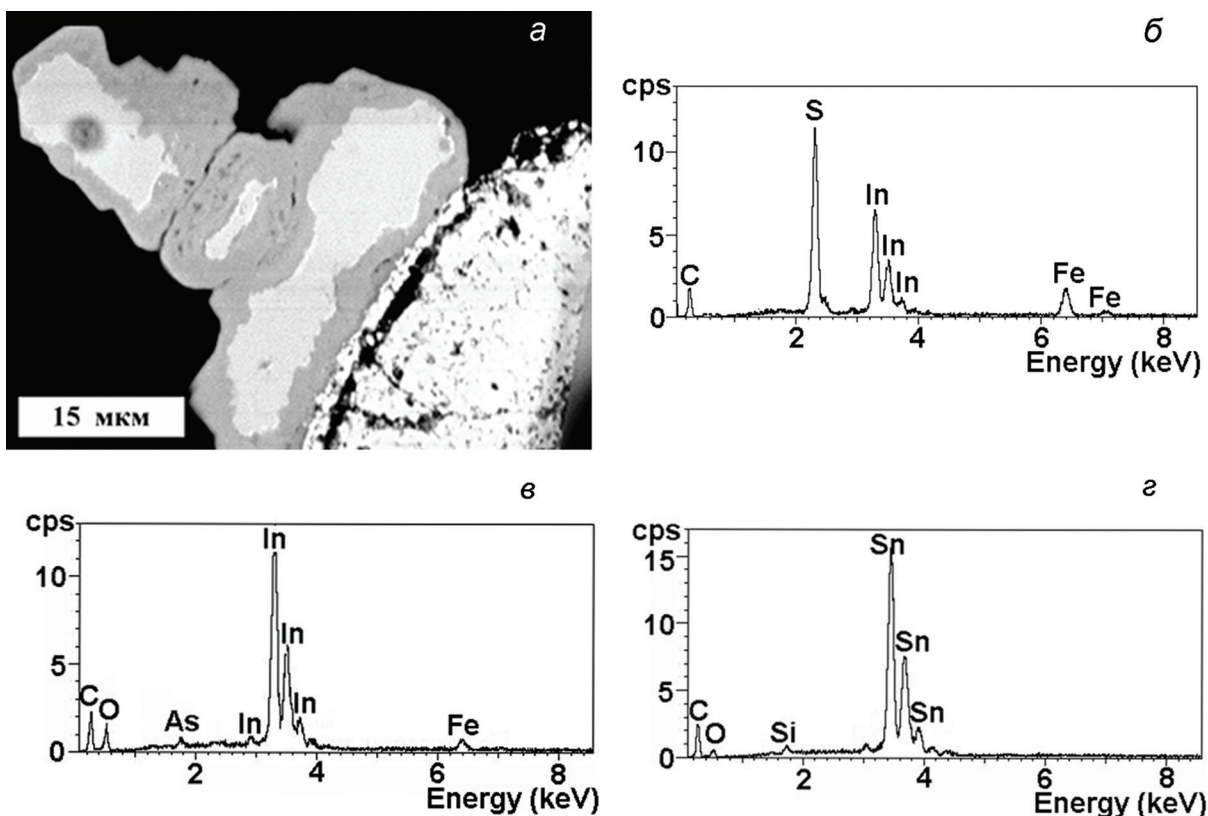


Рис. 5. Выделение индита (светло-серое) с каймой джалиндита (серое) на контакте с касситеритом (белое) (А) и соответствующие дисперсионные спектры (SEM) (Б — индит, В — джалиндит, Г — касситерит) (СЭМ)

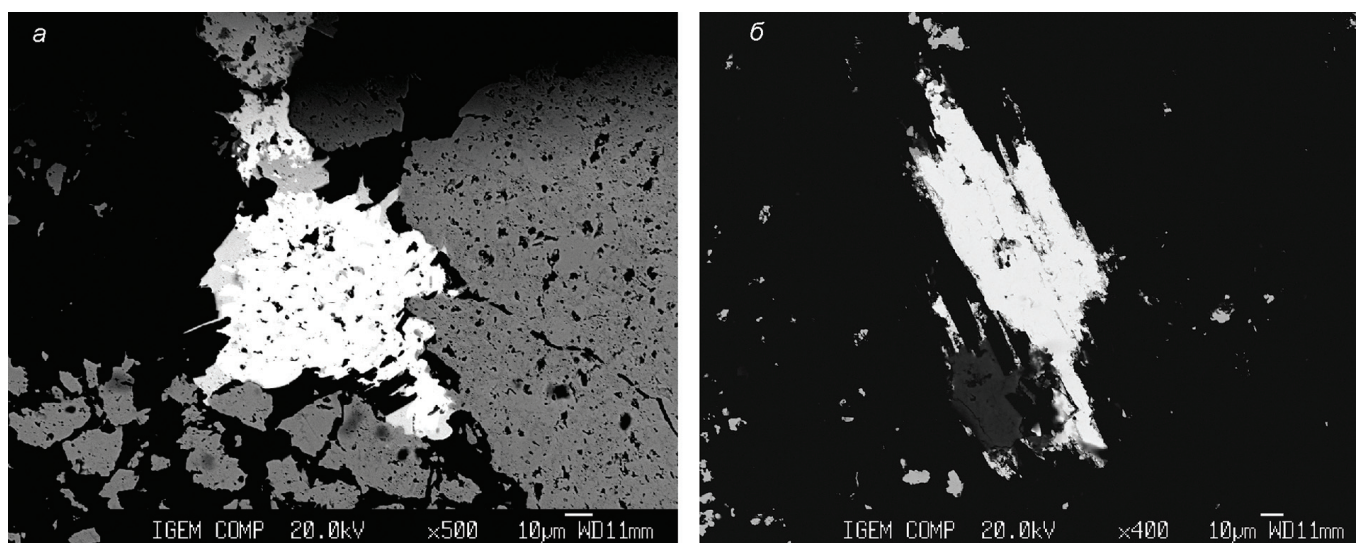


Рис. 6. Фаза $Pb_5As_2O_8$ (светлое) в касситерит-кварцевых прожилках JXA-8200 фирмы JEOL

теризуется более высоким пиком линии $PbL\alpha$ по сравнению с пиком $AsK\alpha$. Более тёмная разновидность минерала (фаза № 2) характеризуется сопоставимыми по высоте пиками линий $PbL\alpha$ и $AsK\alpha$. Кроме пиков линий Pb и As , на EDS-спектрах фиксируется линия кислорода $OK\alpha$. Для подтверждения присутствия кислорода в минерале и отнесения минералов к оксидам было проведено пошаговое сканирование участка рентгеновского спектра в области дифракции линии $OK\alpha$ на волновом спектрометре с использованием кристалл-анализатора LDE1. Во встроенном оптическом микроскопе при фиксированном увеличении 300 наблюдается высокий рельеф минерала. В каждом зерне встречаются обе фазы в виде сростков в разном количественном и объёмном соотношении. Встречены единичные зёрна, которые представлены исключительно фазой № 2. В целом в руде встречено больше зёрен, в которых преобладает фаза № 2. Последняя иногда встречается в виде включения в фазе № 1, при этом приобретает округлые очертания. Установлен единичный сросток минерала с кислородсодержащей фазой — оксидом хрома. Обнаружено единичное включение минерала (фаза № 1) микронных размеров в касситерите. Устанавливаются сростки минерала с оксидом индия — джалиндитом (кислородсодержащей фазой), тогда как сростки минерала с сульфидом индия — индитом не обнаружены.

Количественный анализ минералов (фазы № 1 и фазы № 2) проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 20 нА зонда на цилиндре Фарадея, диаметре зонда 1 мкм. Анализ выполнялся на элементы Pb , As , Fe , Zn , Cu , Si , Sn , Sb , In , S , Ca , Ag . В качестве эталонов на основные элементы использовались PbS для определения свинца, $GaAs$ для As , $InSb$ — для индия, Fe_2O_3 — для железа, ZnS — для цинка, Ol — для Si . В качестве аналитических

линий использовались: $K\alpha$ -линия (Si , Cu , Fe , S , Zn , Ca), $L\alpha$ -линия (As , Sn , In), $M\alpha$ -линия (Pb).

Установлено (среднее для 15 зёрен), что фаза № 1 содержит до 77% Pb в форме оксида свинца, и до 21% As в форме As_2O_5 . Отмечено заметное содержание Si в форме SiO_2 — до 0,46%. Содержания остальных из определяемых элементов находились ниже предела обнаружения метода. Фаза № 2 содержит до 64% Pb в форме PbO и до 29% As в форме As_2O_5 . Отмечено заметное содержание Si в форме SiO_2 — до 0,48%, железа до 4,80% при колебаниях от 3,30 до 4,80%, цинка до 0,41%, индия от 0,16 до 0,23%. Результаты определений химического состава (среднее по 14 определениям каждой фазы), мас.%, приведены в таблице.

Результаты определений химического состава новой фазы, для сравнения — химический состав паулмуреита $Pb_2As_2O_5$ Plm

Номер	SiO_2	As_2O_5	FeO	ZnO	SnO_2	PbO	CaO	CuO	In_2O_3	Сумма
1	0,46	21,11	0,0	0,0	0,0	77,25	0,0	0,0	0,0	98,82
2	0,43	28,88	4,80	0,41	0,0	63,87	0,0	0,0	0,23	98,62
Plm	0,0	30,71	0,0	0,0	0,0	69,23	0,0	0,0	0,0	99,94

В настоящее время описана единственная находка минерала, близкого по составу и набору элементов исследуемому минералу. В работе [9] описан паулмуреит — арсенид свинца с формулой $Pb_2As_2O_5$. Содержание PbO составляет 69,23%, содержание As_2O_3 — 30,71 %. Авторы отмечают, что элементы с порядковым номером выше 9 находятся в минерале ниже предела обнаружения метода. Для сравнения химический состав паулмуреита (Plm) приведен в таблице. Как следует из таблицы, химический состав паулмуреита близок к химическому составу фазы № 2. Минерал обнаружен в железосодержащих рудах в парагенезисе с кислородсодержащими фазами — гематитом, магнетитом и кальцитом. Размеры паулмуреита — до 0,5 мм. Авторам удалось провести исследование структуры минерала и установить параметры элементарной ячейки.

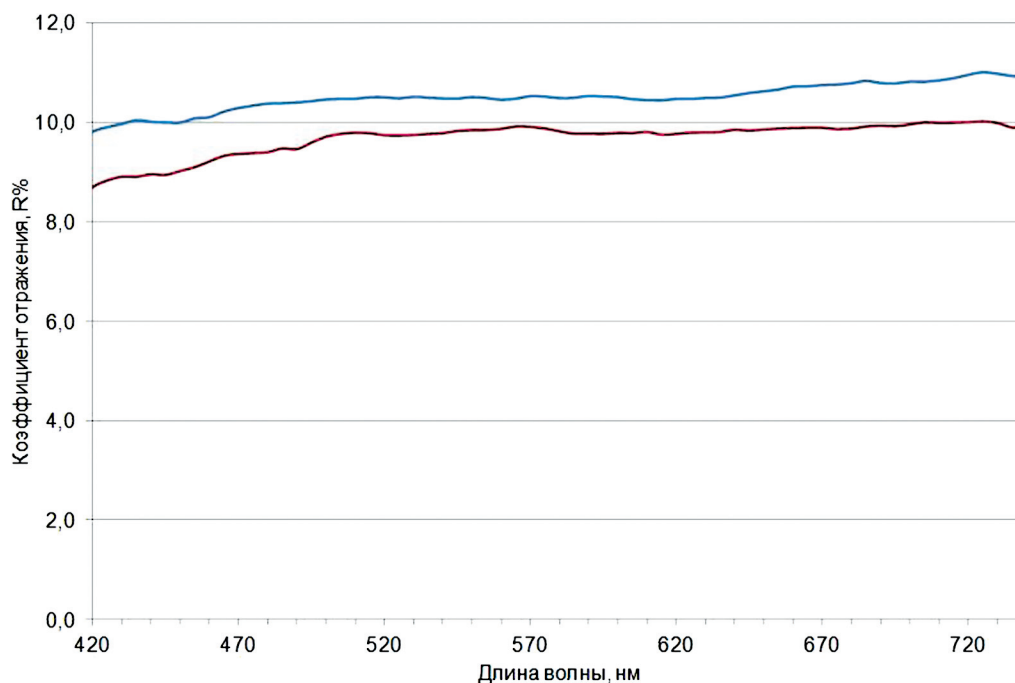


Рис. 7. Спектры отражения фазы $Pb_5As_2O_8$

Дальнейшее исследование обнаруженного редкого минерала предполагает определение структуры минерала.

Коэффициенты отражения новой фазы

Проведено измерение коэффициента отражения выявленных фаз свинца и мышьяка на модернизированном микроспектрофотометре МСФУЛ-312 (эталон кремний) в соответствии с Методическими рекомендациями № 40. По низкому — 10% коэффициенту отражения и слабому подъему в красную область спектра минерал предположительно близок к характеристикам кислородных соединений, например ульвошпинель (Fe_2TiO_4 , $R_{550} = 15\%$), кызылкумит ($V_2Ti_3O_9$, $R_{550} = 16\%$) [7] (рис. 7). Для уточнения состава и определения структуры нового минерала проводятся дополнительные исследования.

Выводы

Проведённые исследования коллоидного касситерита позволили выявить в нём структурно-химическую неоднородность, проявленную в наличии двух типов зональности. Первичная зональность возникает на ранней стадии отложения станнатов из коллоидных растворов и характеризуется чередованием гидростаннатов разного состава, в то время как вторичная является наложенной и фор-

мируется в процессе раскристаллизации ранних станнатов.

Значение коллоидов в образовании руд гидротермальных месторождений, генетически связанных с магматическими расплавами, в настоящее время признается многими исследователями. Однако большинство исследователей считают, что они играют значительную роль в образовании низкотемпературных руд. Тем не менее Ф.В. Чухров был прав в своём предположении [6], что образование коллоидных растворов может происходить уже при критической температуре. Проведённые нами исследования значительно расширяют температурные границы действия коллоидных растворов, так как коллоидный касситерит в изученных нами рудах кристаллизовался при температурах не менее $270^\circ C$. Наиболее вероятной причиной коагуляции коллоидно-растворённых веществ в процессе образования руд месторождения Верхнее, по нашему мнению, могли быть коагуляторы из вмещающих карбонатных пород, что подтверждается интенсивным развитием Са-содержащих минералов в оклорудных метасоматитах и рудах месторождения.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме «Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов минералообразования» (0136-2018-0025). Микрорентгеноспектральные и микрозондовые анализы выполнены в ЦКП «ИГЕМ АНАЛИТИКА».

ЛИТЕРАТУРА

1. Генкин А.Д., Муравьева И.В. Индит и джалиндит — новые минералы индия // Записки ВМО. 1963. Ч. ХСII. В. 4. С. 445–457.
2. Комарова Г.Н., Новоросова Л.Е. О поведении олова и индия в коллоидных агрегатах касситерита на Джалиндинском месторождении на Малом Хингане // Геохимия. 1959. № 8. С. 716–720.
3. Маршукова Н.К., Павловский А.Б., Сидоренко Г.А. Новые минеральные формы оловянных руд // Минералогия рудных месторождений. М.: Наука, 1983. С. 34–37.
4. Методические рекомендации № 40. Применение комплекса МСФУЛ-312-эвм для диагностики минералов. М.: ВИМС, 1993. 53 с.
5. Радкевич Е.А. Метаморфизм руд Синанчи // Изв. АН СССР. Серия геолог. 1948. № 3. С. 131–140.
6. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
7. Шумская Н.Н. Определитель рудных минералов по спектральным кривым отражения. Л.: Недра. 1985. 231 с.
8. Ahlfeld F. and Reyes J.M. Mineralogie von Bolivien. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1938. 90 p.
9. Dunn P.J., Peacor D.R., and Sturman D. Paulmooreite, a new lead arsenite mineral from Langban, Sweden // American Mineral., 1979, vol. 64, pp. 352–454.
10. Knopf A. Tungsten deposits of northwestern Inyo county, California: U. S. Geol. Survey Bull. 1916, 640. Pp. 229–249.
11. Fries C. Tin Deposits of the Black Range, Catron and Sierra Counties, New Mexico. US Geol. Surv. Bull., 1940. No 922-M. pp. 355–370.
12. Roy R., Shafer M.W. Phases present and phase equilibrium in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ // J. Phys. Chem., 1954. V. 58. P. 372.

REFERENCES

1. Genkin A.D., Murav'eva I.V. Indite and djalindite are new minerals of In. *Zapiski RMO* [Proceedings of the Russian Mineralogical Society], 1963, Part ХСII, vol. 4, pp. 445–457. (In Russian)
2. Komarova G.N., Novorossova L.E. About the behavior of Sn and In in the colloform cassiterite aggregates at the Dzalinda deposit at the Little Khingnan Mountains. *Geochemistry*, 1959, no 8, pp. 716–720 (In Russian).
3. Marshukova N.K., Pavlovsky A.B., Sidorenko G.A. New mineral forms of tin ores, *Mineralogy of ore deposits*. Moscow, Nauka Publ., 1983, pp. 34–37 (In Russian)
4. *Methodological recommendations N 40. Practice complex MSFUL-312 for the diagnostics of minerals*. Moscow, VIMS Publ., 1993, 53 p. (In Russian).
5. Radkevich E.A. The metamorphism of Sinancha ores. *Izvestia AN SSSR, Series geolog.*, 1948, pp. 131–140.
6. Chukhrov F.V. *Colloides at the Earth's crust*. M., AN SSSR Publ., 1955, 671 p. (In Russian).
7. Shumskaya N.N. *The identification of ore minerals on spectral reflection curves*. L., Nedra Publ., 1985, 231 p. (In Russian).
8. Ahlfeld, F. and Reyes, J.M. *Mineralogie von Bolivien*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1938, 90 p.
9. Dunn P.J., Peacor D.R., and Sturman D. Paulmooreite, a new lead arsenite mineral from Langban, Sweden. *American Mineral.*, 1979, vol. 64, pp. 352–454.
10. Knopf, A.. Tungsten deposits of northwestern Inyo county, California, U.S. *Geol. Survey Bull.*, 1916, 640, pp. 229–249.
11. Fries C. Tin Deposits of the Black Range, Catron and Sierra Counties, New Mexico. *US Geol. Surv. Bull.*, 1940. no. 922-M. Pp. 355–370.
12. Roy R., Shafer M.W. Phases present and phase equilibrium in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 372.

УДК 549: 553.5 (470.313)

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ГЕММОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЮВЕЛИРНЫХ АММОНИТОВ ИЗ КАРЬЕРА ОАО «МИХАЙЛОВЦЕМЕНТ» РЯЗАНСКОЙ ОБЛАСТИ*

Д.А. ПЕТРОЧЕНКОВ, А.В. ПЕТРОВ

ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе»
23, Миклухо-Маклая ул., г. Москва 117997, Россия
e-mail: p-d-a@mail.ru

Впервые детально изучены минеральный состав и геммологические характеристики ювелирных аммонитов из карьера ОАО «Михайловцемент» Рязанской области. Аммониты связаны с отложениями келловее и оксфорда. Аммониты имеют сложное зональное строение и преимущественно (до 96 мас. %) пиритовый состав. Установлены арагонит, бассанит, ссомольнокит, ярозит, кальцит, кварц, апатит, органическое вещество, графит, гипс, ильменит, микроклин, слюда. Стенки и перегородки раковин сохраняют первоначальный арагонитовый состав с пластинчатыми и призматическими слоями. Из элементов-примесей повышенные содержания фиксируются (мас. %): As до 0,023 и Ni до 0,048, Co, Zn, Mo, Sr, Ba и Pb в интервале 0,001–0,01 мас. %. Содержание радиоактивных веществ U, Th находятся на уровне фоновых, при повышенных количествах канцерогенных — As и Pb. Окисление пирита и образование ряда микровключений, возможно происходило предположительно с участием бактерий. Основная часть раковин образована плотно сросшимися кристаллами пирита размером 0,2–0,5 мм удлиненной формы. Присутствуют тонкокристаллический и глобулярный пирит, расположенный в узкой пористой переходной зоне на контакте с арагонитовыми слоями стенок и перегородок раковин. В этой зоне расположено и большинство минеральных микровключений. По своим декоративным и технологическим характеристикам аммониты являются высококачественным ювелирным материалом биоминеральной группы. Сбор раковин аммонитов может осуществляться попутно с разработкой карьера по добыче цемента без значительных материальных затрат.

Ключевые слова: аммонит; арагонит; пирит; Рязанская область; юрские отложения; ювелирные материалы.

DOI:10.32454/0016-7762-2019-4-18-25