УДК 553.241.4+553.430(571.651)

И.А. Бакшеев¹, А.Ф. Читалин², В.О. Япаскурт³, М.Ф. Вигасина⁴, И.А. Брызгалов⁵, В.И.Устинов⁶ ТУРМАЛИНОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ МОЛИБДЕН-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО РУЛОПРОЯВЛЕНИЯ ВЕТКА (ЧУКОТКА)⁷

В составе аповулканитовых пропилитов рудопроявления Ветка установлены три генерации турмалина. Кристаллизация минерала начинается с формирования относительно низкожелезистой генерации (Fe# = 0,33÷0,49). Затем при снижении температуры происходит отложение более железистого турмалина-II (Fe# = 0,46+0,72). Турмалин третьей генерации характеризуется более низкой железистостью, идентичной турмалину-I (Fe $\# = 0.35 \div 0.49$), что, по-видимому, обусловлено началом отложения сульфидов. Турмалины рудопроявления характеризуются сложными изоморфными замещениями и могут быть отнесены к промежуточным членам ряда дравит — «гидроксилувит» — «окси-увит» и шерл — «гидроксил-ферувит» — «окси-ферувит». Кристаллизация турмалинов начинается при температуре выше 340 °С. Формирование минерала происходило при смешении магматогенных растворов с метеорными водами ($\delta^{18}O_{H2O} = -(0,85 \div 0,75\%)$) и значительной активности кислорода, на что указывает высокое отношение Fe^{3^+}/Fe_{obil} в минерале. Установлено, что изоморфное замещение $Fe \rightarrow Al$ в турмалине является типоморфным для молибден-медно-порфировых месторождений разных регионов мира.

Ключевые слова: турмалин, медно-порфировые месторождения, пропилиты, рудопроявление Ветка, Чукотка.

Three generations of tourmaline have been identified in propylite of the Vetka porphyry copper occurrence, Chukotka. Tourmaline-I is characterized by its value of Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg) ranging from 0,33 to 0,39. Tourmaline-II crystallized at lower temperature overgrows tourmaline-I or forms isolated crystals and is distinguished by the higher $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ varying from 0,46 to 0,72. The $Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Mg)$ ratio of tournaline-III overgrowing tournaline-II is lower (0,35–0,49) and identical to that of the first tourmaline generation. It is probably caused by start of sulfide deposition. Tourmalines of the occurrence are characterized by complex isomorphic substitutions and can be attributed to the intermediate member of the dravite - "hydroxy-uvite" - "oxy-uvite" and schorl - "hydroxy-feruvite" - "oxy-feruvite". Tourmaline starts to crystallize at temperature above 340 °C. Fluid responsible for the tourmaline deposition was magmatic with significant admixture of meteoric water ($\delta^{18}O_{H2O} = -(0.85 \div 0.75\%)$). The high Fe³⁺/Fe_{tot} ratio (0.50) indicates high oxygen activity during tourmaline precipitation. It has been established that isomorphic substitution $Fe_{tot} \rightarrow Al$ is typomorphic of tourmalines from porphyry-copper deposits in the World.

Key words: tourmaline, porphyry copper deposits, propylite, Vetka occurrence, Chukotka.

Введение. Минералы группы турмалина с общей структурной формулой $XY_3Z_6[T_6O_{18}][BO_3]_3V_3W$ [Hawthorne, Henry 1999], где X = Na, Ca, K, \Box (вакансия); Y = Li, Mg, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni, Al, Cr³⁺, V³⁺, Fe³⁺, (Ti⁴⁺); Z = Mg, Al, Fe³⁺, V³⁺, Cr³⁺; T = Si, Al, (B); B == B, (\Box): V = OH, O; W = OH, F, O, характеризуются широкими вариациями изоморфных замещений.

Диапазон *РТ*-условий формирования турмалина — от низкотемпературных гидротермальных до магматических и высокоградных и высокобарных метаморфических. Известны находки этого минерала в поровом пространстве газовых резервуаров, в соляных куполах. Он развивается в околорудных метасоматитах и рудных залежах колчеданных месторождений (Карабашское в России, Кидд-Крикк в Канаде), в медно-порфировых (Эль-Тениенте, Чили: Коксхет, Канада; Саликван, Турция) и метаморфизованных стратиформных свинцово-цинковых месторождениях (Брокен-Хилл, Австралия), стратиформных месторождениях шеелита, гидротермальных месторождениях золота (Дарасун, РФ; Сигма, Канада) и олова (Солнечное, РФ), редкометалльных грейзеновых месторождениях (Корнуолл, Великобритания), месторождениях изумрудов (Изумрудные копи, РФ; Паншир, Афганистан), в гранитах и гранитных пегматитах и т.д.

Несмотря на обширную литературу, посвященную медно-порфировым месторождениям стран бывшего СССР, сведения о химическом составе и условиях формирования турмалина на этих объектах единичны [Koval et al., 1991; Baksheev et al., 2009]. Цель статьи — в какой-то мере восполнить этот пробел, изучив турмалин и некоторые ассоциирующие минералы молибден-медно-порфирового проявления Ветка (Чукотка) с применением комплекса различных современных методов.

Краткий очерк геологического строения рудопроявления. Молибден-медно-порфировое рудопрояв-

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, доцент, e-mail: baksheev@geol.msu.ru

[&]quot;Freeport McMoran Exploration Corp.", ведущий геолог, e-mail: achitalin@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра петрологии, ст. науч. сотр., доцент, *e-mail:* yvo72@geol.msu.ru ⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч.

corp., *e-mail:* vigasina@geol.msu.ru

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра минералогии, ст. науч. сотр. 6

Институт геохимии и аналитической химии РАН, вед. науч. сотр.

⁷ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-05-00697а).

ление Ветка находится в 225 км южнее г. Билибино Чукотского автономного округа. Оно расположено в пределах Мангазейской впадины на внешней окраине мелового Охотско-Чукотского вулканического пояса, на участке его наложения на складчатую Олойскую зону Западной Чукотки.

В Олойской зоне среднедевонские-пермские отложения слагают нижний структурный комплекс и представлены риолитами, андезитами, базальтами, а также кремнисто-глинистыми сланцами и известняками суммарной мощностью до 1800 м. Среднетриасовые-верхнеюрские флишоидные комплексы сложены ритмично переслаивающимися вулканомиктовыми и граувакковыми конгломератами, песчаниками, алевролитами и углистыми сланцами, вмещающими покровы базальтов и туфов. Суммарная мощность отложений около 5000-6000 м.

Нижнемеловые отложения Мангазейской впадины слагают верхний структурный этаж и залегают с угловым и азимутальным (структурным) несогласием на дислоцированных отложениях Олойской зоны. Низы разреза сложены морской угленосной терригенной и базальт-андезитовой груботерригенной формациями суммарной мощностью от 500 до 4400 м. Верхи разреза сложены вулканическими породами — базальтами, андезитами, дацитами, риолитами. Их суммарная мощность варьирует от 200 до 2000 м.

Интрузивные породы в Олойской зоне представлены позднепалеозойскими гипербазитами, габброидами и плагиогранитами, образующими штоки и протрузии в основании тектонических покровов и в зонах крутонаклонных разломов. Раннемеловые и позднемеловые многофазные интрузивные комплексы, включающие штоки габбро, диоритов, монцодиоритов, кварцевых монцонитов, гранодиоритов и гранитов, широко представлены как в Олойской зоне, так и в Мангазейской впадине.

Медно-молибден-порфировое рудопроявление Ветка приурочено к небольшому штоку (500×300 м) раннемеловых монцодиоритов, обнажающемуся в верховьях руч. Каровый (рис. 1). Шток контролируется разрывом субмеридионального простирания и прорывает ороговикованные андезиты и андезибазальты нижнего мела, залегающие субгоризонтально. Вмещающие вулканиты и интрузивные породы пропилитизированы. Морфологически пропилитизация вулканитов проявляется в виде овальных в плане (или более сложной формы) полей, вытянутых вдоль разломов или горизонтов пористых туфов на несколько километров при ширине до 1-3 км. Пропилиты сложены характерным комплексом минералов: главные — альбит, хлорит, актинолит, эпидот, кальцит, пирит; второстепенные — адуляр, серицит, пренит. Характерные акцессорные минералы — рутил, титанит, апатит, гематит. В пропилитах, особенно субвулканической фации, постоянно присутствуют реликтовые минералы исходных пород. Сопутствующая прожилково-вкрапленная рудная минерализация

представлена пиритом, магнетитом. Отмечены прожилки и скопления черного турмалина. Монцодиориты калишпатизированы в виде пятен и прожилков. Рудные штокверки сложены кварц-магнетитовыми, халькопирит-молибденитовыми с борнитом, пиритовыми и кварц-пиритовыми прожилками. Содержание меди на рудопроявлении в целом убогое — около 0,1%.

Методы исследования. Химический состав турмалина изучали с помощью электронного микрозонда «САМЕВАХ SX-50» (кафедра минералогии) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Jeol JSM-6480LV», оборудованного энергодисперсионной приставкой «Inca Energy-350» (кафедра петрологии).

Условия съемки на электронном микрозонде следующие: ускоряющее напряжение 15 кВ, сила тока зонда на образце 30 нА, диаметр пучка ~3 мкм. Использованы следующие эталоны: роговая обманка (Si, Al, Ca, Mg, Fe), ортоклаз (K), альбит (Na), синтетический MgF₂ (F), пирофанит (Mn, Ti), ванадинит (V), Cr₂O₃ (Cr) и Cu₂O (Cu). Для процедуры коррекции использованы РАР-поправки.

Анализ минералов (хлорит, эпидот, амфибол) на сканирующем электронном микроскопе выполнен при ускоряющем напряжении 15 кВ, силе тока 15±0,05 нА и диаметре пучка зонда 3 мкм. Для процедуры коррекции использованы ZAF-поправки.

Изображения в обратно-рассеянных электронах на СЭМ получены при ускоряющем напряжении 15 кВ и силе тока 14–16 нА.

Формулы турмалинов рассчитывались на 15 катионов, исключая Na, Ca и K, что предполагает отсутствие вакансий в тетраэдрических и октаэдрических позициях и незначительное содержание Li [Henry et al., 1999]. По аналогии с другими меднопорфировыми месторождениями, где содержание Li в турмалинах не превышает 10 г/т [Yavuz et al., 1999], мы полагаем, что и в нашем случае оно такое же низкое и, следовательно, не может повлиять на метод расчета формулы. Количества OH^- и O^{2-} в позициях V и Шоценены по балансу зарядов. Мы предполагаем, что ионы кислорода O²⁻ предпочтительнее входят в позицию W вместе с ионами F^- [Hawthorne, Henry, 1999]. Доля вакансии (П) в позиции Х рассчитана по стехиометрическому соотношению исходя из уравнения 1 = Na + Ca + K + \Box . Содержание B_2O_3 также рассчитано по стехиометрии.

Спектры ИК-поглощения турмалина получены с помощью фурье-спектрометра ФСМ 1201 на кафедре минералогии геологического факультета МГУ. Измерения проводились в интервале волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹ со спектральным разрешением 4,0 см⁻¹; абсолютная ошибка калибровки шкалы волновых чисел составляла не более $\pm 0,1$ см⁻¹. Образцы для исследований готовили в виде суспензии минерального порошка в вазелиновом масле.

Мессбауэровские спектры турмалинов получены в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс) на



спектрометре CM2201 (источник излучения ⁵⁷Со в матрице из хрома) в режиме постоянных ускорений при комнатной температуре (аналитик А.Б. Миронов). Плотность по железу в образцах составляла около 10 мг/см². Спектрометр откалиброван по стандартному образцу нитропруссида натрия. Результаты измерений обрабатывались методом наименьших квадратов с помощью программы SPECTR в приближении тонкого поглотителя (лоренцевская форма линии).

Изотопный анализ кислорода турмалина проведен с помощью фторидной методики выделения O_2 и последующей масс-спектрометрической регистрацией $\delta^{18}O$ (SMOW) с помощью масс-спектрометра MAT-250 с воспроизводимостью $\pm 0,2\%$ [Устинов, 1983] в ГЕОХИ РАН.

Кристаллохимические формулы хлорита, эпидота и амфибола рассчитаны на 10, 8 и 13 катионов соответственно.

Результаты исследования. Турмалин. Аповулканитовые пропилиты, обогащенные турмалином, слагают ореол мощностью в несколько метров вокруг штока монцодиоритов. Содержание минерала в метасоматитах разное — от нескольких процентов до почти мономинеральных турмалинитов. Основные минералы, ассоциирующие с турмалином, — хлорит, эпидот, калиевый полевой шпат, альбит, тремолитактинолит, кальцит. Кроме того, турмалин накладывается на ранние, возможно апомонцодиоритовые, биотит(замещен хлоритом)-калишпат-кварцевые метасоматиты. Турмалин представлен как отдельными кристаллами длиной до нескольких сантиметров, так и их радиально-лучистыми агрегатами черного цвета. Он может образовывать гнездообразные скопления диаметром до 4 см. Микроскопические наблюдения показывают, что индивидуальные кристаллы турмалина, как правило, оптически зональные, причем зональность носит сложный осцилляционный



Рис. 2. Фотографии в отраженных электронах: а — сочетание секториальной зональности и автоэпитаксического нарастания в кристалле турмалина; б — зарастание агрегата разноориентированных кристаллов более раннего турмалина более поздней генерацией с образованием единого кристалла (Qtz — кварц, Tur — турмалин, Ab — альбит, Chl — хлорит). Здесь и далее аббревиатуры минералов даны по работе [Kretz, 1983]

характер с чередованием светлых и темных зон, что обусловлено разным содержанием в них железа. Минерал плеохроирует от почти бесцветного и светлозеленого до насыщенного зеленого, сине-зеленого и почти черного цвета. Наличие плеохроизма указывает на присутствие в турмалине как ионов Fe^{2+} , так и Fe^{3+} . Наблюдения в электронный микроскоп свидетельствуют о сложном внутреннем строении индивидуальных зерен турмалина: секториальная зональность сочетается с автоэпитаксическим нарастанием (рис. 2, а), ранние агрегаты зерен зарастают более поздней генерацией с образованием единого кристалла (рис. 2, б).

Электронно-микроскопические данные позволяют выделить несколько генераций турмалина. В пропилитах, наложенных на ранние апомонцодиоритовые калишпат-биотит-кварцевые метасоматиты,

Рис. 3. Фотографии в отраженных электронах: а — слабозональные кристаллы турмалина-I в массе кварца, альбита и хлорита; б — увеличенный фрагмент, зональный кристалл турмалина-I, который содержит включения, приуроченные к трещинам, и прожилки турмалина-II

установлен турмалин двух генераций. Турмалин-I слагает кристаллы со слабовыраженной осцилляционной зональностью (рис. 3, а, б), которая обусловлена разным содержанием железа и алюминия в различных зонах. Железистость минерала [Fe_{обш}/(Fe_{общ}+Mg) (Fe#)] варьирует от 0,33 до 0,42, при этом содержание Fe, Al и Mg изменяется от 0,987 до 1,507, от 5,373 до 6,228 и от 1,852 до 2,122 ф.к. соответственно. Отношение Ca/(Ca+Na) (*ca*) находится в пределах 0,12–0,44, количество вакансии в позиции *X* составляет 0,058–0,221 ф.к; содержание Ti до 0,160 ф.к. (табл. 1, анализ 1).

Турмалин-II слагает прожилки, рассекающие кристаллы турмалина I генерации или включения в них (рис. 3, 6). Величина Fe# несколько меньше, чем в турмалине-I и варьирует от 0,25 до 0,30; содержание Fe (0,594–0,707 ф.к.) и Mg (1,663–1,762 ф.к.)

Таблица 1

Химический состав (масс. %) турмалинов медно-порфирового проявления Ветка, Чукотка

		1		2		3		4		5
Компонент	Сред- нее (<i>n</i> =10)	Пределы содержания	Сред- нее (<i>n</i> =2)	Пределы содержания	Сред- нее (<i>n</i> =5)	Пределы содержания	Сред- нее (<i>n</i> =35)	Пределы со- держания	Сред- нее (<i>n</i> =5)	Пределы содержания
B ₂ O ₃	10,56	10,43-10,79	10,95	10,91-10,99	10,40	10,24-10,56	10,24	9,76-10,43	10,52	10,27-10,70
SiO ₂	36,01	35,35-36,82	37,46	37,12-37,79	35,19	34,81-35,77	34,82	33,70-35,59	35,49	34,87-36,08
TiO ₂	0,76	н.п.о -1,20	н.п.о	н.п.о	0,52	0,37-0,67	0,38	н.п.о,-1,07	0,29	н.п.о —0,61
Al ₂ O ₃	29,19	27,51-32,80	35,76	35,75-35,76	27,68	25,30-30,32	26,93	23,27-29,79	30,57	27,85-31,86
FeO _{общ}	9,18	7,32-10,87	4,89	4,49-5,30	11,46	9,64-14,09	14,48	10,50-20,03	9,27	7,61-11,99
MgO	8,38	7,71-8,81	7,23	7,00-7,47	8,03	6,93-8,48	6,32	4,26-8,32	7,61	6,62-8,22
CaO	1,71	0,55-2,23	0,35	0,31-0,39	1,92	1,52-2,05	1,70	0,97-2,23	1,71	1,43-2,06
Na ₂ O	1,88	1,59-2,19	1,66	1,56-1,77	1,76	1,66-1,95	1,94	1,65-2,18	1,91	1,76-2,05
H ₂ O	3,22	3,10-3,35	3,30	3,26-3,46	3,22	2,95-3,42	3,01	2,68-3,46	3,08	2,91-3,22
Сумма	100,89	99,74-101,58	101,60	101,49-101,72	100,17	98,99-101,33	99,82	98,43-101,08	100,45	99,39-101,94
Формульные коэффициенты в расчете на 15 катионов										
В	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Si	5,924	5,867-5,996	5,947	5,915-5,977	5,880	5,836-5,944	5,909	5,830-6,099	5,860	5,827-5,899
Al^T	0,076	0,004-0,132	0,053	0,023-0,085	0,120	0,055-0,164	0,091	0-0,170	0,140	0,101-0,173
^Z Al	5,586	5,268-6,000	5,963	6,000	5,332	4,867-5,873	5,296	4,564-5,741	5,810	5,452-5,997
Z Fe ²⁺	0,072		0,037		0,130		0,165		0,104	
^Z Mg	0,342				0,538		0,539		0,086	
^Y Al		0-0,160	0,639	0,630-0,644						
^Y Mg	1,485	1,852-2,122	1,711	1,663-1,762	1,462	1,731-2,095	1,060	1,110-2,076	1,788	1,650-1,991
^Y Fe ²⁺	0,636	0,552-0,844	0,327	0,332-0,396	0,672	0,676-0,991	0,864	0,710-1,462	0,537	0,521-0,848
^Y Fe ³⁺	0,556	0,434-0,663	0,286	0,262-0,311	0,801	0,676-0,991	1,028	0,710-1,462	0,640	0,520-0,849
Ti	0,094	0-0,160	0	0	0,065	0,044-0,086	0,048	0-0,135	0,036	0-0,078
Na	0,600	0,524-0,684	0,511	0,478-0,547	0,571	0,541-0,634	0,636	0,535-0,728	0,611	0,570-0,650
Ca	0,301	0,095-0,396	0,060	0,053-0,067	0,345	0,273-0,384	0,310	0,175-0,412	0,303	0,251-0,374
	0,099	0,058-0,221	0,429	0,386-0,469	0,084	0,075-0,093	0,054	0-0,114	0,085	0,049-0,144
Сумма	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
OH ^V	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
OH ^W	0,541	0,397-0,706	0,498	0,464-0,533	0,595	0,299-0,837	0,414	0,070-0,929	0,401	0,245-0,515
0 ^{<i>W</i>}	0,459	0,294-0,603	0,502	0,467-0,536	0,405	0,163-0,701	0,586	0,071-0,930	0,599	0,485-0,755
Сумма	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Fe/(Fe+Mg)	0,38	0,33-0,42	0,28	0,25-0,30	0,44	0,42-0,49	0,56	0,46-0,72	0,41	0,35-0,49
Ca/(Ca+Na)	0,33	0,12-0,44	0,10	0,10-0,11	0,38	0,30-0,42	0,33	0,20-0,42	0,33	0,28-0,39
Al _{общ}	5,661	5,373-6,228	6,692	6,667-6,715	5,452	5,014-5,988	5,387	4,669-5,871	5,950	5,553-6,138
Fe _{общ}	1,264	0,987-1,507	0,650	0,594-0,707	1,603	1,352-1,983	2,057	1,420-2,923	1,281	1,041-1,697

П р и м е ч а н и е. Расчет распределения Fe и Mg по позициям Y и Z выполнен только для средних составов с учетом данных мессбауэровской спектроскопии. 1-2 — пропилиты по ранним калишпат-биотит-кварцевым апомонцодиоритовым метасоматитам (1 — первая генерация; 2 — вторая генерация); 3-5 — аповулканитовые пропилиты (3 — первая генерация, 4 — вторая генерация, 5 — третья генерация); Fe²⁺ и Fe³⁺ для 1 и 2 рассчитаны исходя из Fe³⁺/Fe_{общ} = 0,44 (данные мессбауэровской спектроскопии), для 3-5 — исходя из Fe³⁺/Fe_{общ} = 0,50 (среднее из отношений 0,48 и 0,52, определенных с помощью мессбауэровской спектроскопии для аповулканитовых пропилитов); н.п.о. — ниже порога определения; n — число определений.

		Vt-23(1)	Vt-01	Vt-17	
$\operatorname{Fe}^{2+}(X)$	IS	1,29	1,28	1,29	
	QS	2,47	2,46	2,45	
	HW	0,30	0,33	0,31	
	S	40,98	32,73	29,85	
$\operatorname{Fe}^{2+}(Y)$	IS	1,19	1,06	1,12	
	QS	2,01	2,01	1,99	
	HW	0,30	0,33	0,31	
	S	8,93	10,78	8,30	
$\operatorname{Fe}^{2+}(Z)$	IS	0,99	0,91	0,95	
	QS	1,61	1,51	1,55	
	HW	0,30	0,33	0,31	
	S	5,70	7,82	8,30	
$Fe^{3+}(Y)$	IS	0,65	0,64	0,66	
	QS	0,67	0,66	0,65	
	HW	0,47	0,33	0,41	
	S	44,39	48,67	52,47	
Fe^{3+}/Fe_{Σ}		0,44	0,49	0,52	

Параметры мессбауэровских спектров турмалинов из рудопроявления Ветка, Чукотка

Таблица 2

ниже, а Al (6,667–6,717 ф.к.) выше, чем в турмалине I генерации (табл. 1, анализ 2). Величина *са* составляет 0,10–0,11, это также немного меньше, чем в первом случае, а доля вакансии в позиции X, наоборот, выше и составляет 0,386–0,469 ф.к., что свидетельствует о повышении роли магнезиофойтитового компонента в составе минерала. Содержание Ti находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

По данным мессбауэровской спектроскопии отношение Fe^{3+}/Fe_{obm} в усредненной пробе турмалина пропилитов, наложенных на ранние апомонцодиоритовые калишпат-биотит-кварцевые метасоматиты, составляет 0,44 (табл. 2, обр. Vt-23(1)).

В аповулканитовых пропилитах выявлен турмалин трех генераций. Первым кристаллизуется относительно низкожелезистый (Fe# = 0,42÷0,49) турмалин, слагающий внутренние части отдельных крупных (более 200 мкм) сложнозональных кристаллов (рис. 4, а) или агрегаты мелких (до 30 мкм) беспорядочно расположенных кристаллов, которые впоследствии обрастают более поздней генерацией с образованием единого кристалла (рис. 2, б). Содержание Fe, Mg и Al (ф.к.) изменяется от 1,352 до 1,983, от 1,731 до 2,095 и от 5,014 до 5,988 соответственно; *са* варьирует от 0,30 до 0,42, а доля вакансии в позиции Х находится в пределах 0,075-0,093 ф.к. (табл. 1, анализ 3). Содержание Ті составляет 0,044-0,086 ф.к. В отдельных электроннозондовых анализах фиксируется небольшая примесь фтора (до 0,094 ф.к.).

Турмалин II генерации образует автоэпитаксические нарастания на турмалин-I (рис. 4, а), а также слагает самостоятельные кристаллы длиной несколько сотен микронов (рис. 4, б). Кристаллы турмалина-II

1,99
Act

0,31
Image: Constraint of the second seco



Рис. 4. Фотографии в отраженных электронах: а — I, II и III генерации турмалина в аповулканитовых пропилитах; б — агрегат сложнозональных кристаллов турмалина II генерации в аповулканитовых пропилитах

характеризуются сложной секториальной и осцилляционной зональностью (рис. 2, а), обусловленной главным образом вариациями содержания Fe и Al. Величина Fe# минерала варьирует от 0,46 до 0,72; содержание Fe, Mg и Al (ф.к.) изменяется от 1,420 до 2,923, от 1,110 до 2,076 и от 4,669 до 5,871 соответственно; *са* варьирует от 0,20 до 0,42; доля вакансии в позиции *X* находится в пределах 0–0,114 ф.к. (табл. 1, анализ 4). Содержание Ti достигает 0,135 ф.к. Максимальное содержание фтора в минерале выше, чем в турмалине-I, и составляет 0,371 ф.к. Кроме того, в ряде анализов зафиксирована небольшая примесь Cu (до 0,021 ф.к.), что не отмечалось в турмалине I генерации.

Турмалин III генерации образует самые внешние зоны кристаллов (рис. 4, а) или обрастает беспорядочно расположенные более ранние мелкие кристаллы турмалина (рис. 2, б). Железистость турмалина-III варьирует от 0,35 до 0,49, что близко к значениям, полученным для турмалина-I. Содержание Fe, Mg и Al (ф.к.) изменяется от 1,041 до 1,697, от 1,650 до 1,991 и от 5,553 до 6,138, что также близко к этим величинам в турмалине-I; *са* составляет 0,29–0,39, а доля вакансии в позиции X - 0,049-0,144 ф.к. (табл. 1, анализ 5). Содержание Ті достигает 0,078 ф.к., а F — 0,115 ф.к.

По данным мессбауэровской спектроскопии отношение Fe^{3+}/Fe_{ofill} в двух усредненных пробах турмалина из аповулканитовых пропилитов выше, чем в турмалине, наложенном на калишпат-биотит-кварцевые метасоматиты, и составляет 0,48 и 0,52 соответственно (табл. 2, обр. Vt-01, Vt-17).

Данные о распределении Fe^{2+} и Fe^{3+} по позициям в изученном турмалине, приведенные в табл. 2, показывают, что трехвалентное железо входит лишь в позицию *Y*, в то время как двухвалентный катион обнаружен как в *Y*, так и *Z* позициях.

В высокочастотной области спектра ИК-поглощения изученных образцов турмалина регистрируется интенсивная полоса с частотой в максимуме поглощения $3563-3567 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5), которая отвечает валентным колебаниям (OH)_V-групп. В соответствии с данными, приведенными в работе [Velichkov, 2002], считается, что эти гидроксильные группы связаны с (Mg, Fe²⁺) в позиции *Y*, с двумя атомами Al в позиции *Z* и с Na в позиции *X*, что отражено в незначительном разбросе значений максимума частоты полосы поглощения.





Изотопный состав кислорода турмалина из аповулканитоввых пропилитов $+1,0 \div +1,1\%$.

Хлорит слагает относительно крупные пластинчатые выделения размером до нескольких сотен микронов и образует тесные срастания с эпидотом-II, замещает эпидот-I и актинолит (рис. 6, а, б) или совместно с мусковитом замещает слюду ранних биотиткалишпат-кварцевых метасоматитов (рис. 6, в). Согласно классификации, приведенной в работе [Foster,



Рис. 6. Фотографии в отраженных электронах: а — сложнозональные кристаллы эпидота-I, образующие тесные срастания с калиевым полевым шпатом; выделения эпидота местами брекчированы и залечены хлоритом-I; б — хлорит-I, развивающийся по трещинам в кристаллах актинолита и интерстициях между ними; в — хлорит-I, замещающий слюду биотит-калишпат-кварцевых метасоматитов, а также развивающийся по его плоскостям спайности хлорит-II (Act — актинолит, Ep — эпидот, Kfs — калиевый полевой шпат, Mhb — магнезиогорнблендит)

1962], изученный хлорит по химическому составу относится к рипидолиту, брунсвигиту, и диабантину (рис. 7). Хлорит-I с железистостью 0,26–0,41, образующий тесные срастания с эпидотом и замещающий актинолит, относится к рипидолиту и брунсвигиту, установлен как в пропилитах по ранним метасоматитам, так и в аповулканитовых метасоматитах. Более поздний хлорит-II Fe# = 0,50÷0,52, развивающийся по спайности и замещающий хлорит-I, соответствует диабантину и выявлен только в пропилитах по ранним метасоматитам.



Рис. 7. Классификационная диаграмма (по [Foster, 1962]) хлоритов из рудопроявления Ветка: *1* — хлорит-I аповулканитовых пропилитов; *2* — хлорит-I, развивающийся по биотиту; *3* — хлорит-II, развивающийся по спайности хлорита-I

Эпидот представлен сложнозональными кристаллами (рис. 6, а) размером до нескольких десятков микронов и в тесных срастаниях с калиевым полевым шпатом, альбитом, актинолитом и хлоритом. Вероятно, можно выделить две генерации кристаллов эпидота. Внутренние части зерен эпидота-I характеризуются меньшим содержанием железа (0,532 ф.к.) по сравнению с краевыми (0,771 ф.к.). Для эпидота-II характер зональности сохраняется, однако содержание железа во внутренних частях зерен (0,714 ф.к.) близко к содержанию Fe в краевых участках кристаллов первого зарождения, а во внешних частях зерен эпидота-II концентрация железа еще выше (0,910 ф.к.).

Амфибол образует игольчатые кристаллы длиной до нескольких сотен микронов, которые иногда замещаются хлоритом (рис. 6, б). Иголочки амфибола также образуют включения в раннем турмалине (рис. 4, а). По химическому составу амфибол относится к магнезиогорнблендиту, актинолитовой роговой обманке и актинолиту (рис. 8). Магнезиогорнблендит слагает самые внутренние участки сложнозональных зерен



Рис. 8. Соотношение Mg/(Mg+Fe²⁺) и Si^T в амфиболах аповулканитовых пропилитов рудопроявления Ветка. Названия полей даны по [Leak, 1978]: *1* — тремолитовая роговая обманка

(рис. 6, б), и его можно рассматривать как реликтовый амфибол исходных андезитов. Минерал содержит примесь хлора (0,121 ф.к.). Исходный амфибол замещается актинолитовой роговой обманкой, которая в свою очередь замещается актинолитом (рис. 6, б). Железистость [Fe²⁺/(Fe²⁺+Mg)] магнезиогорнблендита составляет 0,44, у амфиболов, развивающихся после него, она ниже и варьирует от 0,20 до 0,32.

Обсуждение результатов. Поскольку турмалины характеризуются повышенным содержанием Са и малой долей вакансии в позиции *X*, то представляется, что наиболее удобной для первой приблизительной классификации будет диаграмма в координатах Fe_{обш}/ (Fe_{обш}+Mg) и Ca/(Ca+Na) (рис. 9).

Эта диаграмма не позволяет различить OH-, F- и О-содержащие турмалины. Однако количество фтора



Рис. 9. Соотношение Fe_{обш}/(Fe_{общ}+Mg) и Ca/(Ca+Na) в турмалине из рудопроявления Ветка: *I*, *2* — пропилиты по ранним биотит-калишпат-кварцевым метасоматитам (*I* — турмалин-I, *2* — турмалин-II); *3*–5 — аповулканитовые пропилиты (*3* — турмалин-I, *4* — турмалин-II, *5* — турмалин-III)

в минерале всегда меньше 0,4 ф.к., и в позиции W преобладают OH⁻ или O²⁻. Это позволяет рассматривать поля дравита и шерла как поля «окси-дравита» и «окси-шерла», а поля с величиной отношения Ca/ (Ca+Na)>0,5 — как поля «гидроксил-увита» и «оксиувита», ферувита и «окси-ферувита» соответственно. Анализ диаграммы свидетельствует, что изученные турмалины предварительно можно классифицировать как промежуточные члены ряда шерл–дравит («окси-дравит»).

Диаграмма в координатах Al и Mg+Fe_{общ} (рис. 10) показывает, что данные распределяются вдоль прямой линии (коэффициент корреляции –0,99). На диаграмме положение составов шерла и дравита, а также «гидроксил-увита» и «гидроксил-ферувита» совпадают. Большая часть фигуративных точек составов турмалинов рудопроявления Ветка распределена между конечными членами шерл–дравит и «гидроксил-увит»–«гидроксил-ферувит».



Рис. 10. Соотношение Al и Mg+Fe_{общ} в турмалине из рудопроявления Ветка. Сплошная линия — линия регрессии с уравнением (Fe+Mg) = 0,757–0,949Al. Обменный вектор (Fe,Mg)Al₋₁ показан в качестве репера. Положения дравита, шерла и «гидроксил-увита», «гидроксил-ферувита» показаны серыми кружками. Условные обозначения см. на рис. 9

На диаграмме (рис. 11) положения составов магнезиофойтита и фойтита, «гидроксил-увита» и «гидроксил-ферувита», «окси-увита» и «окси-ферувита» соответственно совпадают. На диаграмме видно, что точки составов расположены вдоль линии регрессии, отвечающей изоморфному замещению Al + O \rightarrow (Mg,Fe) + (OH).

Следуя этим графикам и учитывая практически постоянное содержание Na, можно предположить, что вхождение Al в изученные турмалины осуществляется согласно схемам изоморфизма Al \rightarrow (Fe,Mg) и Al + + O \rightarrow (Mg,Fe) + (OH).



Рис. 11. Соотношение Na (ф.к.) и Al/(Al+Mg+Fe_{oбш}) в турмалине из рудопроявления Ветка, Чукотка. Обменный вектор AlO(Mg,Fe)₋₁(OH)₋₁ показан в качестве репера. Условные обозначения см. на рис. 9

Для анализа возможных механизмов вхождения Са в турмалин Д. Генри и Б. Датроу [Henry, Dutrow, 1990] предложили использовать ряд двойных диаграмм. Наиболее информативны из них графики в координатах Na+Al+2Ti+Fe³⁺- Ca+Fe²⁺+Mg и \square +Al+2Ti+Fe³⁺+OH — Ca+Fe²⁺+Mg+O (рис. 12). Расчеты показывают, что для турмалинов рудопроявления Ветка между Na+Al+2Ti+Fe³⁺ и Ca+Fe²⁺+Mg существует сильная отрицательная корреляция (r = -0.92), такая же сильная отрицательная корреляция установлена между □+Al+2Ti+Fe³⁺+OH и $Ca+Fe^{2+}+Mg+O$ (*r* = -0.92). В то же время между Ca и Na в позиции X корреляция слабая (r = -0.37). На диаграммах видно, что точки составов расположены вдоль линии регрессии, почти параллельной вектору, который отвечает нескольким типам механизмов, в том числе $CaMg_{3}^{*}OH \square_{-1}Al_{-3}^{*}O_{-1}$, $CaMg^{*}O\square_{-1}Al_{-1}^{*}OH_{-1}$ и $CaMg_{2}^{*}\square_{-1}Al_{-2}^{*}$ (Mg^{*} = Mg + Fe²⁺ - Ti; Al^{*} = = Al + Fe³⁺ + 2Ti) (рис. 12, *a*). На графике (рис. 12, *б*) фигуративные точки составов расположены вдоль линии, отвечающей механизмам CaMg*O□_1Al*_1OH_1, $CaMg_3OHNa_1Al^*_3O_1$ и $CaMg^*_2\Box_1Al_2$.

Таким образом, представленные данные с учетом сведений из работы [Henry, Dutrow, 1990] показывают, что преобладающим механизмом вхождения Са в структуру турмалина является CaMg*O $_{-1}Al_{-1}^*OH_{-1}$, отвечающий схеме изоморфизма ${}^{X}Ca^{+Y}Mg^{+}O \rightarrow {}^{X}\Box^{+Y}Al^{+}OH$. Однако следует отметить, что вхождение Са может осуществляться и по механизмам CaMg* $_{3}OHNa_{-1}Al_{-3}^{*}O_{-1}$ и CaMg* $_{2}^{\Box}_{-1}Al_{-2}^{*}$, которые от-



Рис. 12. Соотношение Ca+Mg+Fe²⁺-Ti и Na+Al+2Ti+Fe³⁺ (*a*) и соотношение Ca+Mg+Fe²⁺-Ti+O и \Box +Al+Fe³⁺+2Ti+OH (*b*) в турмалине из рудопроявления Ветка. Сплошные линии — линии регрессии с уравнениями Na+Al+2Ti+Fe³⁺ = 9,3433-0,7676(Ca+Mg+Fe²⁺-Ti) и \Box +Al+Fe³⁺+2Ti+OH = 10,3046-0,9488(Ca+Mg+Fe²⁺ \Box Ti+O) соответственно. В качестве реперов показаны некоторые обменные векторы. Условные обозначения см. на рис. 9

вечают схемам изоморфизма ${}^{X}Ca+2{}^{Y}Mg+2{}^{Z}Mg+OH \rightarrow {}^{X}\Box+2{}^{Y}Al+{}^{Z}Al+O u {}^{X}Ca+{}^{Y}Mg+{}^{Z}(Mg,Fe) \rightarrow {}^{X}\Box+2{}^{Y}Al+{}^{Z}Al$ соответственно. Оценка распределения катионов по позициям (табл. 1), проведенная с учетом данных ЯГР-спектроскопии усредненных проб турмалинов, свидетельствует, что Mg и Fe²⁺ частично могут входить в позицию *Z*, а часть Al — в позицию *Y*.

Некоторые различия в составе турмалинов из пропилитов по ранним биотит-калишпат-кварцевым метасоматитам и из аповулканитовых пропилитов, по-видимому, обусловлены разным протолитом.

На ИК-спектрах турмалинов (рис. 5) нет четко выраженных полос поглощения в области 3615- 3737 см^{-1} , что указывает на полное отсутствие OHгруппы в позиции *W* или преобладание в этой позиции O [Velichkov, 2002]. Такой вывод согласуется с данными расчета кристаллохимических формул изученных турмалинов.

На рис. 13 показаны графики зависимости содержания Fe_{obm} и Mg в турмалинах рудопроявления Ветка, а также в медно-порфировых месторождениях из других регионов мира. На этом рисунке хорошо видно, что ведущим типом изоморфных замещений в турмалине во всех объектах является Fe \rightarrow Al. Поэтому можно заключить, что такой изоморфизм типоморфен для турмалинов медно-порфировых месторождений.

Хлорит похожего состава описан для пропилитов медно-порфировых месторождений Росия Поэни (Rosia Poieni) и Болкана (Bolcana) в Румынии [Milu et al., 2003, 2004]. Температура формирования ранних хлоритов из аповулканитовых пропилитов рудопроявления Ветка, которая оценена по геотермометру, представленному в работе [Cathelineau, 1988], составляет 330 °C, а пропилитовых метасоматитов по биотит-калишпат-кварцевым метасоматитам — 345 °C. Эти значения полностью совпадают с величинами, указанными в работе [Жариков и др., 1998] для хлоритов пропилитов.

Для амфиболов пропилитов рудопроявления Ветка установлена эволюция состава от реликтового (андезитового) хлорсодержащего магнезиогорнблендита через актинолитовую роговую обманку до актинолита. Повышенное содержание Al и Na в актинолите указывает на относительно высокую температуру формирования этого минерала в пропилитах [Жариков и др., 1998].

Наши наблюдения и литературные данные [Жариков и др., 1998; Bird, Helgeson, 1980] позволяют предположить, что актинолит формировался одновременно с ранним менее железистым эпидотом-I, а ранний хлорит — с более железистым эпидотом второй генерации. Отложение турмалина, возможно, началось одновременно или после отложения эпидота-I и продолжалось вплоть до начала формирования сульфидной минерализации, что объясняет меньшую железистость турмалина-III по сравнению с турмалином-II (железо предпочтительнее распределя-



ется в сульфиды). Более магнезиальные краевые части кристаллов турмалина отмечены также в турмалинах из Дарасунского месторождения золота в Читинской области, где они формировались совместно с ранним арсенопиритом [Прокофьев и др., 2005].

Изотопный состав водной фазы флюида, ответственного за формирование турмалина, рассчитан по уравнению из работы [Zheng, 1993] на основе температуры формирования пропилитов, оцененной по хлоритовому геотермометру, он составляет $-(0,85\pm0,75)$ %. Такие значения $\delta^{18}O_{H_2O}$ свидетельствуют о примеси метеорных вод в минералообразующем флюиде.

Выводы. 1. В составе аповулканитовых пропилитов рудопроявления Ветка установлены три генерации турмалина. Кристаллизация минерала начинается с формирования относительно низкожелезистой генерации (Fe# = $0,33\div0,49$). Затем при снижении температуры происходит отложение более железистого турмалина-II (Fe# $0,46\div0,72$). Турмалин третьей генерации характеризуется более низкой железистостью, идентичной таковой в турмалине-I (Fe# = $0,35\div0,49$), что, по-видимому, обусловлено началом отложения сульфидов.

2. Турмалины рудопроявления характеризуются сложными изоморфными замещениями, их можно отнести к промежуточным членам ряда дравит–«гидроксилувит»–«окси-увит» и шерл–«гидроксил–ферувит»– «окси-ферувит».

3. Кристаллизация турмалинов, вероятно, начиналась при температуре выше 340 °С. Формирование минерала происходило при смешении магматогенных растворов с метеорными водами ($\delta^{18}O_{H_2O} = -(0.85 \div 0.75)\%$) и значительной активности кислорода, на что указывает высокое отношение Fe³⁺/ Fe_{обш} в минерале.

4. Изоморфное замещение Fe → Al в турмалине является типоморфным для молибден-меднопорфировых месторождений разных регионов мира.

Авторы благодарны И.В. Пекову за ценные советы, высказанные при подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Жариков В.А., Русинов В.Л., Маракушев А.А. и др. Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир, 1998. 492 с.

Прокофьев В.Ю., Бакшеев И.А., Зорина Л.Д и др. Условия формирования кварц-турмалиновой ассоциации золоторудных месторождений разного масштаба (Дарасунский район, Восточное Забайкалье) // Тр. VI Междунар. симпозиума и Чтений памяти акад. С.С. Смирнова, Чита, 11–15 октября 2005 г. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2005. С. 90–94.

Коксхет (Канада) — из работы [Lynch, Ortega, 1997]

Рис. 13. Соотношение Fe_{общ} и Mg в турмалинах из меднопорфировых месторождений и из проявлений в различных регионах мира (*a–в*). Данные для турмалинов из месторождения Баян-Ула (РФ) взяты из работы [Koval et al., 1991], для месторождения Саликван (Турция) — из работы [Yavuz et al., 1999], для месторождения

Устинов В.И. Методические аспекты геохимии изотопов легких элементов // Всесоюз. школа-семинар «Методы изотопной геохимии». М.: ГЕОХИ АН СССР, 1983. С. 7.

Baksheev I., Prokof'ev V., Ustinov V., Zaraisky G. Typomorphic features of tourmaline from some types of hydrothermal deposits // 33 IGC Abstr. URL: www.cprm.gob. br/33IGC/1204319.html (25.02.2009)

Bird D.K., Helgeson H.C. Chemical interaction of aqueous solution with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems. I. Thermodynamic analysis of phase relations in the system CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ // Amer. J. Sci. 1980. Vol. 280. P. 907–941.

Cathelineau M. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature // Clay Miner. 1988. Vol. 23. P. 471–485.

Foster M.D. Interpretation of the composition and a classification of the chlorites // U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1962. Vol. 414–A. P. A-I–A-33.

Hawthorne F.C., Henry D.J. Classification of minerals of tourmaline group // Eur. J. Mineral. 1999. Vol. 11. P. 201–215.

Henry D.J., Datrow B.L. Ca substitution in Li-poor aluminous tourmaline // Canad. Mineral. 1990. Vol. 28. P. 111–124.

Henry D.J., Kirkland, B.L., Kirkland, D.W. Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome // Eur. J. Mineral. 1999. Vol. 11. P. 263–280.

Koval P.V., Zorina L.D., Kitajev V.A. et al. The use of tourmaline in geochemical prospecting for gold and copper mineralization // J. Geochem. Explor. 1991. Vol. 40. P. 349–360.

Kretz R. Symbols for rock-forming minerals // Amer. Mineral. 1983. Vol. 68. P. 277–279.

Lynch G., Ortega S. Hydrothermal alteration and tourmaline-albite equilibrium at the Coxheath porphyry Cu–Mo– Au deposit, Nova Scotia // Canad. Mineral. 1997. Vol. 35. P. 79–94.

Milu V., Leroy J.L., Piantone P. The Bolcana Cu–Au ore deposit (Metaliferi Mountains, Romania): first data on the alteration and related mineralization // C. R. Geosci. 2003. Vol. 335. P. 671–680.

Milu V., Milesi J.-P., Leroy J.L. Rosia Poieni copper deposit, Apuseni Mountains, Romania: advanced argillic overprint of a porphyry system // Mineral. Dep. 2004. Vol. 39. P. 173–188.

Velichkov B. Kristallchemie von Fe, Mg-Turmalinen: Synthese und spektroskopische Untersuchungen vorgelegt: Unpub. PhD thesis. Berlin Technischen Universität, 2002. 175 s.

Yavuz F., Iskenderglu A., Jiang S.Y. Tourmaline compositions from the Salikvan porphyry Cu-Mo deposit and vicinity // Canad. Mineral. 1999. Vol. 37. P. 1007–1024.

Zheng Y-F. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // Earth. Planet. Sci. Lett. 1993. Vol. 120. P. 246–263.

Поступила в редакцию 17.02.2009