

ЭНДОГЕННЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС НЕСУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ХАЛЬКОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРОГЕННОЙ ЗОНЕ «СМЕШАННОЙ СЕРИИ» ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА, МАКЕДОНИЯ

В.Н. Ермолаева

Институт экспериментальной минералогии, РАН, Черногловка; Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН, Москва, cvega@mail.ru

Н.В. Чуканов

Институт проблем химической физики, РАН, Черногловка, chukanov@icp.ac.ru

С. Янчев

Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия, Македония, sijan42@hotmail.com

К.В. Ван

Институт экспериментальной минералогии, РАН, Черногловка, kvv@iem.ac.ru

Получены новые данные о специфической метасоматической ассоциации оксидных минералов, содержащих халькофильные элементы, из метасоматических пород орогенной зоны «Смешанной серии» метаморфического комплекса, расположенного в Пелагонийском массиве, Македония. Основываясь на соотношениях минеральных фаз, выявлен следующий порядок последовательности образования минералов: цинкохромит + циркон + Zn-содержащий тальк + барит → франклинит + гетеролит → ганит → ромеит + альмейдаит → Fe³⁺-аналог цинкохёгбомита → феррикоронадит + Mn-аналог плюмбоферрита. В процессе метасоматического преобразования в высокоокислительных условиях последовательный привнос Zn, Al, Sb и Pb привел к формированию цинковых шпинелидов (в том числе ганита, замещающего франклинит и гетеролит), Sb-содержащего железного аналога цинкохёгбомита (эпитаксия на цинковых шпинелидах) и феррикоронадита (поздние гидротермальные прожилки). Привнос As происходил в 2 этапа.

В статье 2 таблицы, 9 рисунков, список литературы из 22 наименований.

Ключевые слова: минерогенезис, халькофильные элементы, «Смешанная серия», ганит, франклинит, гетеролит, хёгбомит, Пелагонийский массив, Македония.

Метаморфические породы докембрийского возраста (гнейсы, слюдяные сланцы и амфиболиты) широко распространены в Пелагонийском массиве, часть которого, расположенная на территории Македонии, прикрыта чехлом позднейших отложений (Majer, 1983; Arsovski, Dumurdzanov, 1984; Voev *et al.*, 2002; Mircovski, 2002). Метасоматические породы, формирующие экзоконтактовые ореолы вокруг раннепалеозойской метариолитовой формации метаморфического комплекса, характеризуются высокими концентрациями халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb), концентрирующихся в виде пороодообразующих минералов (барит, обогащенный Zn флогопит, Zn-содержащие клинопироксены, Zn-содержащие щелочные амфиболы и триоктаэдрические слюды, Zn-содержащий спессартин, Zn-шпинелиды) и акцессорных компонентов (нежиловит, ринманит, Zn-содержащий браунит, тилазит, члены групп хёгбомита, эпидота, ромеита, апатита и т.д.). Среди акцессорных минералов орогенной зоны «Смешанной серии» метаморфического комплекса Пелагонийского массива встречаются чрезвычайно редкие, а также новые и потенциально новые минеральные виды, такие, как альмейда-

ит, пьомонтит-(Pb), нежиловит, феррикоронадит, плюмбобетафит, Sb- и Fe³⁺-аналоги цинкохёгбомита и другие (Barić, Ivanov, 1960; Stojanov, 1960, 1967–1968; Ivanov, Jančev 1976; Chukanov *et al.*, 2015). Этот парагенезис, отличающийся большим разнообразием, очевидно, отражает необычные условия минералообразования. Постмагматические флюиды, связанные с метариолитами, рассматриваются в качестве возможного источника ряда специфических рудных и редких элементов (Pb, Zn, Sb, As, Cu, Ba, REE и т.д.) в контактово-метасоматических породах (Jančev, Vermanec, 1998). Специфическая Zn-шпинелидная минерализация, представленная тонкозернистыми агрегатами ганита, франклинита и гетеролита, обычно приурочена к доломитовым мраморам и баритовым сланцам (Barić, 1960; Barić, Ivanov 1960; Chukanov *et al.*, 2015).

В настоящей работе изучена преимущественно оксидная (почти без силикатов) минеральная ассоциация, характеризующаяся экстремально высокими концентрациями Zn и Pb и существенной (но подчиненной) ролью Sb и As, выявленная на участке, расположенном около 15 км на северо-запад от деревни Нежилово и около

40 км к юго-западу от г. Велес, республика Македония (41°41'10" С, 21°25'41" В). Материал, описанный в данной статье, был собран в долине р. Бабуна, в основании холма Калугери. Предположительно, он происходит из доломитовых мраморов (частично замещенных баритом в результате метасоматических процессов), выходящих на дневную поверхность на высотах от 1070 до 1090 м над уровнем моря. Основные минералы породы представлены ганитом, франклинитом и гетеролитом. Порода сечется гидротермальными прожилками до 8 мм толщиной, сложенными комплексом оксидных минералов с преобладанием феррикоронадита.

Методы исследования

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. Расстояние от образца до детектора – 25 мм. В качестве стандартов использовались: MgF₂ на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al₂O₃ на Al, SiO₂ на Si, LaPO₄ на P, FeS₂ на S, санидин на K, волластонит на Ca, InAs на As, SrF₂ на Sr, BaF₂ на Ba, LaPO₄ на La, CePO₄ на Ce, PrPO₄ на Pr, NdPO₄ на Nd, PbTe на Pb, UO₂ на U; Ti, Cr, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb и Sb на соответствующие элементы. Более подробное описание метода приведено в статье (Chukanov *et al.*, 2016).

Текстура и минеральный состав руды

В составе Zn-оксидной руды отчетливо различаются две зоны с резкой границей между ними (рис. 1). Одна из них (**шпинелидная зона**, представленная в верхней части рис. 1а) состоит главным образом из тонкозернистого агрегата ганита с подчиненным количеством франклинита и гетеролита. Другая – **шпинелид-хёгбомитовая зона**, представленная в нижней части рис. 1а – обогащена минералом группы хёгбомита, образующим эпитактические сростания с цинковыми шпинелидами. Обе зоны секутся поздними прожилками, содержащими феррикоронадит в качестве главного компонента. Химический состав главных и аксессуарных минералов руды приведен в таблицах 1 и 2.

Ганит типичного состава (Zn_{1,01}Mg_{0,01})_{1,02} (Al_{1,75}Mn_{0,12}Fe_{0,11})_{1,98}O_{3,99} (ан. 1 в табл. 1) является преобладающим минералом шпинелидной зоны. Остальные минералы этой зоны представлены франклинитом (Zn_{1,08}Mg_{0,02})_{1,10} (Fe_{1,10}Mn_{0,55}Al_{0,24}Ti_{0,01})_{1,90}O_{3,96} и гетеролитом (Zn_{0,99}Mn_{0,01})_{1,00}(Mn_{1,73}Fe_{0,22}Al_{0,05})_{2,00}O₄. As-содержащий фторапатит (Ca_{4,93}Sr_{0,05}Na_{0,03}Pb_{0,01})_{5,02} (P_{2,12}As_{0,86}Si_{0,02})_{3,00}O_{12,06}F_{0,87}, ромеит (Ca_{1,30}Ce_{0,49}Na_{0,05}Pb_{0,03}Sr_{0,02}Ba_{0,01}La_{0,01}U_{0,01})_{1,92}(Sb_{0,97}Ti_{0,91}Mn_{0,07}Fe_{0,04}Al_{0,01})_{2,00}O₆[(OH)_{0,84}O_{0,16}]_{1,00}, Zn-содержащий тальк Sr_{0,02}K_{0,01}(Mg_{2,51}Zn_{0,39}Mn_{0,01}Al_{0,01})_{2,92}(Si_{4,00}O₁₀)(OH)₂, альмейдаит (Pb_{0,98}Ce_{0,15})_{1,13}(Zn_{1,92}Mg_{0,08})_{2,00}(Mn²⁺_{0,54}Zn_{0,38}Y_{0,08})_{1,00}[Ti_{12,07}Fe_{3,66}(Mn³⁺,Mn⁴⁺)_{1,69}Zr_{0,20}Al_{0,13}Sb_{0,09}Nb_{0,03}]_{17,87}(O,OH)₃₈, предполагаемый марганцевый аналог плюмбоферрита Pb_{1,79}[(Mn³⁺,Mn⁴⁺)_{3,66}Fe_{2,61}Ti_{2,53}Zn_{1,99}Al_{0,18}Sb_{0,03}]_{11,00}O_{19-x}, цинкохромит Zn_{1,00}(Cr_{1,45}Al_{0,47}Fe_{0,05}Mn_{0,03})_{2,00}O₄, циркон (Zr_{1,01}Ti_{0,01})_{1,02}Si_{1,00}O_{4,04}, феррикоронадит (Pb_{1,06}Ba_{0,35})_{1,41}[(Mn⁴⁺,Mn³⁺)_{5,94}Fe_{1,36}Ti_{0,44}Zn_{0,17}Al_{0,08}Mg_{0,01}]_{18,00}O₁₅(OH,O), кварц и барит присутствуют в виде аксессуарных компонентов. Ганит кристаллизо-

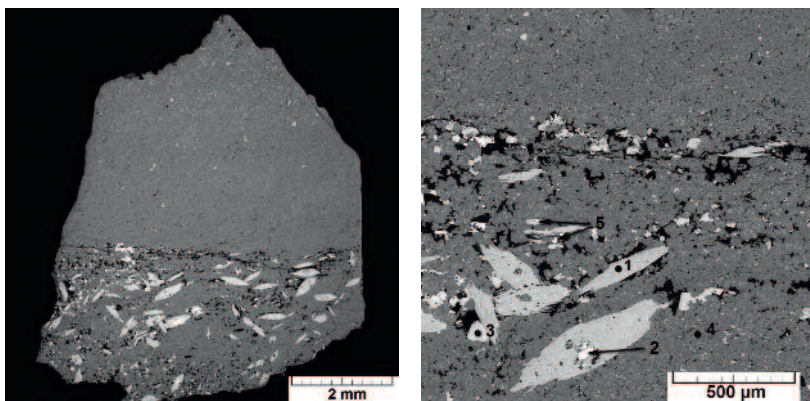


Рис. 1. Zn-оксидная руда (участок с границей между шпинелидной и шпинелид-цинкохёгбомитовой зонами): а – общий вид; б – увеличенный фрагмент. 1 – Fe аналог цинкохёгбомита, 2 – феррикоронадит, 3 – гетеролит, 4 – ганит, 5 – ромеит. В обратно-рассеянных электронах.

Таблица 1. Химический состав главных и некоторых аксессуарных минералов Zn-оксидной руды (вес.%)

Минерал	Ганит	Франклинит	Fe аналог цинкохлорит	Гетеролит	Феррико-ронадит ¹	Цинкохромит ²	Ромеит ³	Альмейдаит ⁴	Предполагаемый Mn аналог пломбоферрита ⁵	Zn-содержащий тальк	Циркон	Барит ⁶
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	–	–	–	–	–	–	18.46	–	–	–	–	–
PbO	–	–	–	–	23.75	–	1.56	11.76	32.29	–	–	1.41
SrO	–	–	–	–	–	–	0.79	–	–	0.41	–	0.69
BaO	–	–	–	–	5.70	–	0.39	–	–	–	–	64.08
MgO	0.13	0.40	0.44	0.07	–	–	–	0.26	–	26.55	–	–
ZnO	42.09	35.54	32.76	36.25	3.05	36.94	–	10.00	13.11	6.22	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	18.61	1.41	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	50.18	5.87	7.42	8.52	0.33	10.79	0.12	0.47	0.71	0.06	–	–
Mn ₂ O ₃	3.86	24.08	22.20	33.65	4.69	1.22	–	8.11	23.20	–	–	–
Fe ₂ O ₃	3.67	32.78	31.10	20.21	11.66	1.62	0.37	15.95	16.84	–	–	–
SiO ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	60.10	32.49	–
TiO ₂	–	0.50	4.04	0.40	6.50	–	16.94	51.37	16.30	–	0.26	–
ZrO ₂	–	–	–	0.31	0.28	–	–	1.39	–	–	67.54	–
UO ₂	–	–	–	–	–	–	1.11	–	–	–	–	–
Sb ₂ O ₅	–	–	1.29	–	–	–	38.86	0.83	0.42	–	–	–
Total	99.93	99.17	99.25	99.41	100.38	100.21	98.80 ⁷	101.86	103.55 ⁸	93.34	100.29	100.11
Количество атомов в формуле												
Ca	–	–	–	–	–	–	1.40	–	–	–	–	–
Pb	–	–	–	–	1.01	–	0.03	0.98	1.78	–	–	0.01
Sr	–	–	–	–	–	–	0.03	–	–	0.02	–	0.02
Ba	–	–	–	–	0.35	–	0.01	–	–	–	–	0.97
Mg	–	0.02	0.20	0.02	–	–	–	0.12	–	2.63	–	–
Zn	0.97	1.03	7.18	1.02	0.36	1.00	–	2.30	1.98	0.31	–	–
Ce	–	–	–	–	–	–	0.48	0.16	–	–	–	–
Al	1.85	0.27	2.60	0.38	0.06	0.47	0.01	0.17	0.17	0.02	–	–
Mn ³⁺	0.09	0.71	5.02	0.98	0.55	0.03	–	2.14	3.63	–	–	–
Fe ³⁺	0.09	0.96	6.96	0.58	1.39	0.05	0.02	3.74	2.60	–	–	–
Si	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.00	1.00	–
Ti	–	0.01	0.90	0.01	0.77	–	0.90	12.04	2.51	–	0.01	–
Zr	–	–	–	0.01	0.02	–	–	0.21	0.02	–	1.01	–
U	–	–	–	–	–	–	0.02	–	–	–	–	–
Sb ⁵⁺	–	–	0.14	–	–	–	1.03	0.09	0.03	–	–	–
Базис расчета катиона	3	3	23	3	8	3	(Sb + Ti + Al + Mn + Fe) = 2	22	11	Si = 4	Si = 1	(Ba + Sr + Pb) = 1

Примечание. Проверка означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения.

¹ – Основываясь на подсчете баланса зарядов, общее содержание Mn, определенное как 49.45 вес. % MnO₂, было разделено на 44.42 вес. % MnO₂ и 4.69 вес. % Mn₂O₃, что отвечает 4.85 а.ф. Mn⁴⁺ и 0.55 а.ф. Mn³⁺. ² – Также содержит 49.64 вес. % Cr₂O₃, что отвечает 1.45 а.ф. Cr. ³ – Также содержит 0.70 вес. % Na₂O и 0.89 вес. % MnO₂, что отвечает 0.09 а.ф. Na и 0.04 а.ф. Mn. ⁴ – Также содержит 0.30 вес. % Y₂O₃, что отвечает 0.05 а.ф. Y. ⁵ – Также содержит 0.67 вес. % Nb₂O₅, что отвечает 0.06 а.ф. Nb. ⁶ – Также содержит 33.93 вес. % SO₃, что отвечает 0.98 а.ф. S. ⁷ – Вероятно, дефицит суммы объясняется присутствием других REE, помимо Ce. ⁸ – Высокие значения суммы могут быть объяснены присутствием Mn преимущественно в двухвалентном состоянии.

Аналитик К.В. Ван (ИЭМ РАН).

Таблица 2. Химический состав зонального зерна богатого As фторапатита (вес.%)

Компонент	Внутренняя зона	Промежуточная зона	Внешняя зона
Na ₂ O	0.26	0.13	0.13
CaO	50.21	54.05	51.26
SrO	0.77	0.81	0.74
SiO ₂	0.32	0.31	0.45
Sb ₂ O ₅	0.92	0.71	1.52
P ₂ O ₅	28.34	38.56	29.89
As ₂ O ₅	16.95	4.64	16.31
F	3.42	3.68	3.26
-O=F	-1.44	-1.54	-1.37
Total	99.75	101.35	102.19
Количество атомов в формуле			
Na	0.04	0.02	0.02
Ca	4.66	4.85	4.92
Sr	0.04	0.04	0.04
Si	0.03	0.03	0.04
Sb	0.03	0.02	0.05
P	2.08	2.73	2.13
As	0.89	0.24	0.83
F	0.94	0.97	0.87
Базис расчета	(P + As + Si) = 3	(P + As + Si) = 3	(P + As + Si) = 3

Примечание. Аналитик К.В. Ван (ИЭМ РАН).

вался после франклинита. Взаимоотношения между этими минералами особенно очевидны в реликтах шпинелидов у зальбандов феррикоронадитовых прожилков (рис. 2): ганит частично или полностью замещает франклинит.

Самые ранние минералы шпинелидной зоны — цинкохромит (слагает ядра некоторых зерен франклинита) и циркон, формирующий идиоморфные кристаллы (рис. 3а).

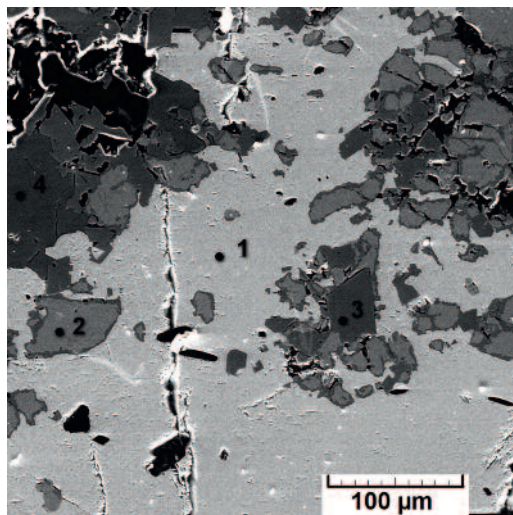


Рис. 2. Фрагмент феррикоронадитового прожилка рядом с агрегатом зерен франклинита. 1 — феррикоронадит, 2 — франклинит с каймой ганита, 3 — ганит, 4 — богатый As фторапатит. В обратно-рассеянных электронах.

Гетеролит, тальк и, возможно, фенгит также относятся к раннему парагенезису. Zn-содержащий тальк кристаллизовался до барита (рис. 3б). Очень редкие зерна фенгита были обнаружены в виде тонких пластин в породе, сложенной оксидами Zn. В отличие от обогащенных цинком силикатных метасоматитов «Смешанной серии», оксидная руда не содержит амфиболов. В связи с этим стоит отметить, что тальк и фенгит могут быть стабильны при давлениях, превышающих предел стабильности амфиболов, и эти минералы могут рассматриваться в качестве возможных транспортеров воды в зону субдукции (Schmidt, Poli, 2014).

Шпинелид-хёгбомитовая зона маркируется обильными включениями минерала группы хёгбомита. Его специфической осо-

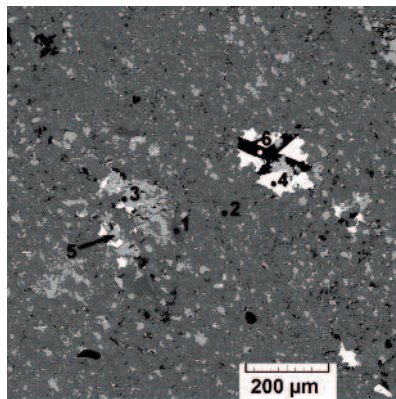
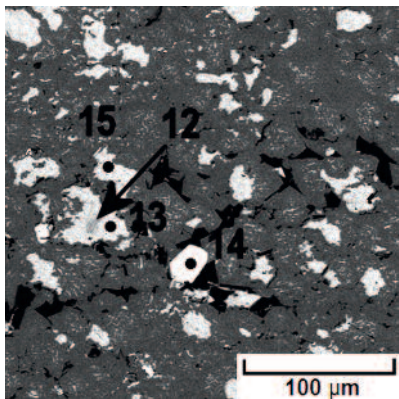


Рис. 3. Zn-оксидная руда. а — франклинит с включениями цинкохромита и циркона в зернистом ганите (основная фаза); б — богатый As фторапатит, ганит, франклинит, барит, гетеролит, Zn-содержащий тальк. 1 — богатый As фторапатит, 2 — ганит, 3 — франклинит, 4 — барит, 5 — гетеролит, 6 — Zn-содержащий тальк, 12 — цинкохромит, 13, 15 — франклинит, 14 — циркон. В обратно-рассеянных электронах.

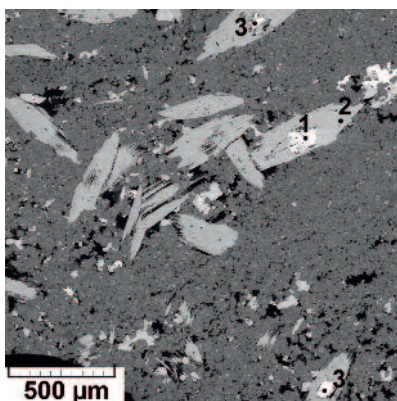
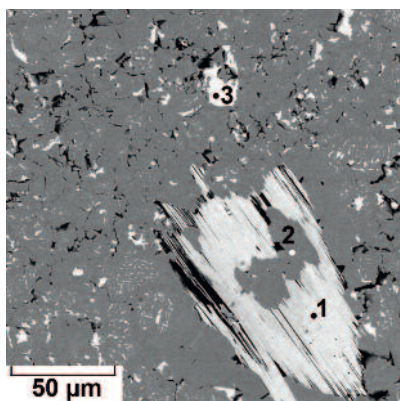


Рис. 4. Fe аналог цинкохёгбомита (1), ганит (2), франклинит (3). В обратно-рассеянных электронах.

Рис. 5. Предполагаемый Mn аналог плюмбоферрита (1), Fe аналог цинкохёгбомита (2), феррикоронадит (3). В обратно-рассеянных электронах.

бенностью являются габитус (пластинчатые индивиды, формирующие пачки), высокие содержания Zn, Fe³⁺ и Mn и относительно низкое содержание Al при заметной роли Sb. Типичная формула этого минерала ($Zn_{6.55}Al_{0.45}Fe_{7.00}(Fe_{6.84}^{3+}Mn_{4.95}Al_{2.37}Ti_{1.23}Sb_{0.32}Mg_{0.28}Zr_{0.01})_{16.00}(O,OH)_{32}$ (ан. 3 в табл. 1) отвечает железному аналогу цинкохёгбомита. Включения ганита, Mn аналога плюмбоферрита, а также феррикоронадита присутствуют внутри агрегатов этого минерала группы хёгбомита (рис. 4, 5). Sb-содержащий железный аналог цинкохёгбомита является одним из самых поздних минералов этой ассоциации. В шпинелидной зоне этот минерал присутствует в очень малых количествах. Заметим, что ранее в метасоматитах «Смешанной серии» нами был диагностирован минерал надгруппы хёгбомита, в составе которого содержание Sb преобладает над содержанием Ti в атомных единицах и который, таким образом, может рассматриваться как родоначальник самостоятельной группы в надгруппе хёгбомита (Chukanov *et al.*, 2015).

Описанный недавно новый минерал феррикоронадит $Pb[Mn_6^{4+}(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2]O_{16}$ (Chu-

kanov *et al.*, 2016) — основной компонент поздних гидротермальных прожилков, толщина которых достигает 8 мм. Внутренняя зона этих прожилков практически мономинеральная, тогда как внешние зоны содержат реликты ранних минералов: франклинита и гетеролита (частично или полностью замещенных ганитом), барита, талька и кварца.

Последовательность кристаллизации

Основываясь на пространственных взаимоотношениях фаз, можно предположить следующий порядок их кристаллизации. Самыми ранними минералами данных пород являются Mg- и Sr-содержащие цинкохромит (реликтовое изолированное зерно внутри зерна франклинита, см. рис. 3а), тальк (идiomорфные пластинчатые кристаллы в барите, рис. 3б) и циркон (идiomорфные кристаллы, рис. 3а). Судя по морфологическим признакам, можно предположить, что тальк кристаллизовался ранее барита.

Во вторую стадию кристаллизовались франклинит и гетеролит. Зерна этих мине-

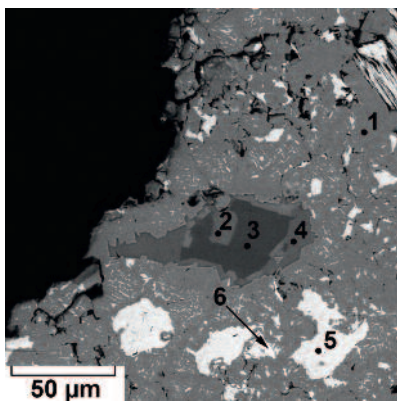
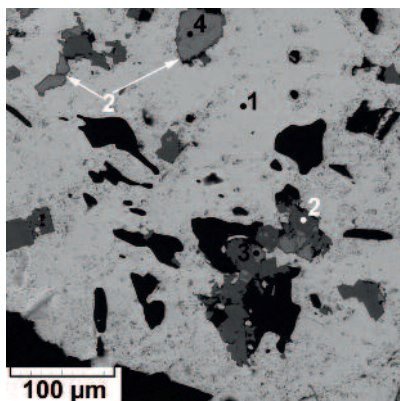


Рис. 6. Внешняя зона феррикоронадитового прожилка, содержащая:

1 — феррикоронадит (основная фаза), 2 — ганит, 3 — франклинит, 4 — гетеролит. Самые темные области — кварц. В обратно-рассеянных электронах.

Рис. 7. Ганит (1), богатый As фторпатит (2–4), франклинит (5), барит (6). В обратно-рассеянных электронах.

ралов формируют включения в агрегатах ганита (рис. 3а, б; 4, 6, 7, 8).

На третьей стадии зерна франклинита и гетеролита были частично (по периферии) или полностью замещены ганитом, являющимся здесь основным породообразующим минералом (рис. 2, 6). Ромеит (рис. 1б) и альмейдаит (рис. 8) формируют ксеноморфные включения в ганите.

Ассоциация, сформированная в четвертую (гидротермальную) стадию, представлена феррикоронадитовыми прожилками, секущими агрегаты более ранних минералов. Агрегаты зерен феррикоронадита, так же как и акцессорный железный аналог цинкохёгбомита, содержат включения более ранних минералов – франклинита, гетеролита, ганита, кварца и т.д. (рис. 2, 6). Наши исследования Zn-оксидной руды под электронным микроскопом показывают наличие округлых зерен кварца в виде включений в барите, предположительно относящихся к более раннему парагенезису.

Железный аналог цинкохёгбомита наиболее широко распространен в шпинелид-хёгбомитовой зоне, где он является одним из самых поздних минералов. Он формирует эпитаксиальные структуры на цинковых шпинелидах (рис. 1, 4, 5). В ИК-спектре этого минерала (рис. 9) присутствуют полосы O-H-валентных (при 3407 см^{-1}) и M-O-H-деформационных (при 817 см^{-1}) колебаний (M = Fe^{3+} , Mn^{3+}), что подтверждает его кристаллизацию из позднего флюида с относительно высоким содержанием воды. Некоторые зерна Sb-содержащего железного аналога цинкохёгбомита содержат ксеноморфные (очевидно, более поздние) включения феррикоронадита и предполагаемого Mn-аналога плюмбоферрита (рис. 5).

Обсуждение

Эндогенные рудные месторождения халькофильных элементов, концентрирующихся главным образом в виде оксидных минералов, относительно редки. Кроме орогенной зоны, относящейся к «Смешанной серии» Пелагонийского массива, хорошо известными примерами таких объектов являются Fe-Zn месторождения Франклин и Стерлинг Хилл в Нью-Джерси, США (Tagg, 1929; Palache, 1929_{1,2}; Wilkerson, 1962), Fe-Mn месторождения Лонгбан, Нордмарк (включая месторождение Якобсберг) и Пайсберг (включая Харстиген) в рудной провинции Бергслеген, Вермланд, Швеция (Palache, 1929₂).

Х. Пэлэйч описал четыре типа парагенезисов в месторождении Франклин: первичные руды, скарны, продукты пневматолитов, гидротермальные жилы и гипергенная минерализация (Palache, 1929₁). Скарны и пневматолитовая минерализация развиты в контактной зоне пегматитов. Fe-Zn руды состоят из франклинита (43%), виллемита (26%), кальцита (25%), цинкита (1%) и различных акцессорных силикатов (5%). Из 137 минеральных видов, известных в массиве, 111 были найдены в рудных телах. Среди акцессорных минералов Fe-Zn руд присутствуют различные Zn- и As-содержащие силикаты, в том числе ханкоцит.

Основываясь на соотношении Zn : Fe : Mn \approx 3 : 3 : 1, оцененном для месторождений Нью-Джерси, Тарр (1929) предположил, что основные минералы первичных руд были представлены сфалеритом, пиритом или марказитом, кальцитом и родохрозитом. Окисленные рудные тела состоят из оксидов и гидроксидов Fe, Mn и Zn, гемиморфита, кальцита, смитсонита и родохозита. На следующей стадии они погружались на глубину и претерпели интенсивный метаморфизм при нагреве и воздействии давления (Tagg, 1929).

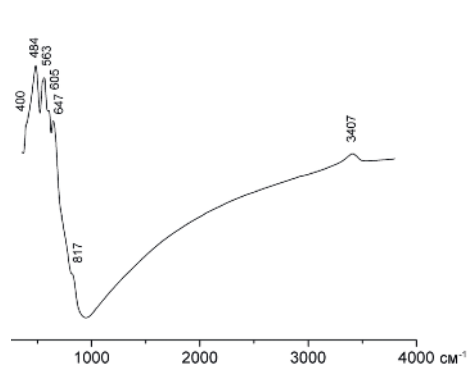
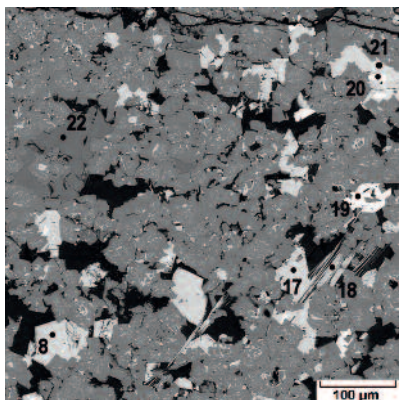


Рис. 8. Гетеролит (8, 17, 21), Fe аналог цинкохёгбомита (18), альмейдаит (19), феррикоронадит (20), богатый As фторапатит (22) в ганите. В обратно-рассеянных электронах.

Рис. 9. ИК-спектр железного аналога цинкохёгбомита.

На основании данных по химическому и изотопному составу образцов из кернов скважин, включая данные по отношению $^{87}\text{Sr} : ^{86}\text{Sr}$, было высказано предположение, что во время формирования окисленных метасоматических руд провинции Берслаген значительная часть P, V, Cu, As, Ba, Pb и ряда других элементов была привнесена циркулирующей морской водой, которая извлекала эти элементы из вмещающих пород (Långban..., 1999). Высокая фугитивность кислорода и дефицит серы привели к концентрированию Pb, Sb и As в виде кислородсодержащих минералов вместо обычных для этих элементов сульфидов, арсенидов и сульфосолей. Необходимо отметить, что проследивается близкая аналогия между месторождениями Франклин и Лонгбан. В обоих месторождениях халькофильные элементы формируют кислородсодержащие минералы. Более того, ряд таких минералов, являясь обычными для этих объектов, весьма редки или неизвестны в других месторождениях мира. Однако основные рудные минералы для этих двух месторождений разные. В отличие от месторождения Франклин, в рудах Лонгбана практически отсутствует цинк (Palache, 1929).

Среди метаморфических формаций, содержащих халькофильные элементы в виде оксидов, можно отметить формацию Монте Аргенту. Она относится к внешней зоне пояса вариссийско-сардинской складчатости. Низкотемпературные метаморфические породы, слагающие эту формацию, содержат Zn-Al хлорит (содержащий 2–3 мас.% ZnO), ассоциирующий с калиевой белой слюдой, пиррофиллитом, кварцем, акцессорным апатитом, цирконом, REE-фосфатом и ганитом (Cuciani *et al.*, 2015). Однако в данной статье не приводится никаких данных относительно возможного источника Zn.

«Смешанная серия» Пелагонийского массива была сформирована в результате очень сложных глубинных метаморфических и метасоматических трансформаций морских осадков (Jančev, 1975; Jančev, Vermanec, 1998; Chukanov *et al.*, 2015). Минеральный парагенезис высокотемпературных стадий часто метасоматически замещен минеральной ассоциацией, в которой барит и/или кимрит $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются основными компонентами. Формирование кимрита указывает на очень высокую активность Ba и относительно низкие температуры кристаллизации (250–300°C, см. Sorokhtina *et al.*, 2008). В свою очередь, при высоких значениях Eh и температурах ниже 300°C барий выступает в качестве элемента, активно связывающего серу

(Blount, 1977). Возможно, этот механизм и объясняет формирование кислородсодержащих соединений халькофильных элементов вместо сульфидов и сульфосолей в орогенной зоне, относящейся к «Смешанной серии». Базируясь на вышеописанных рассуждениях, порядок формирования минералов Zn-оксидных руд здесь следующий: цинкохромит + циркон + Zn-содержащий тальк + барит → франклинит + гетеролит → ганит → ромеит + альмейдаит → Fe^{3+} -аналог цинкохёгбомита → феррикоронадит + Mn-аналог плюмбоферрита. Соответственно, привнос минералообразующих компонентов к формирующемуся рудному телу происходил в последовательности: Zn + Fe + Mn → (подчиненные количества Sb + Ti + Pb) → Al → Sb + Ti → Pb.

Основным концентратом As в Zn-оксидной руде является фторapatит – минерал, имеющий широкое поле термодинамической стабильности. Кристаллизация фторapatита началась после формирования франклинита и продолжалась вплоть до гидротермальной стадии. Некоторые зерна акцессорного фторapatита имеют три концентрических зоны. Внутренняя и внешняя зоны обогащены As, тогда как содержащая As в промежуточной зоне относительно низкое (рис. 7, табл. 2). Этот факт говорит о том, что во время кристаллизации фторapatита было по меньшей мере два максимума активности As.

Наиболее вероятным источником Al для ганига были докембрийские метаморфические породы (гнейсы и слюдяные сланцы). Происхождение халькофильных элементов (Pb, Zn, Sb, As) в Zn-оксидной руде является дискуссионным и требует более детального геологического, минералогического, петрологического и геохимического изучения. Породы, обогащенные этими элементами, известны только в экзоконтактных ореолах доломитовых мраморов и баритовых сланцев вокруг небольших (1–1.5 км в диаметре) тел метариолитов, расположенных в ограниченной зоне длиной около 5–6 км.

Можно предположить, что халькофильные элементы, рассеянные в кварц-глинистых осадках, были ремобилизованы при контактово-метасоматических и стрессовых метаморфических процессах при температурах 300–400°C. Согласно альтернативной гипотезе, тяжелые и халькофильные элементы имеют магматическое происхождение. В этом случае наиболее вероятными источниками Pb, Zn, Sb, As и Cu являются гранитный массив, расположенный в глубинных частях нижней гнейсовой серии Пелагонийского

массива в верховьях р. Бабуна, на расстоянии около 5–10 км от проявления Zn-оксидной руды, а также генетически связанные с этим массивом метариолиты.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-05-00145-а).

Литература

- Arsovski M., Dumurdzanov N. Recent findings of the structure of the Pelagonian antidorium and its relation with the Rhodopean and Serbian Macedonian Massif // *Geologica Macedonica*. **1984**. Vol. 2. P. 15–22.
- Barić Lj. Piemontit, Gahnit und Rutil aus dem Fundort der Blei und Zinckerze bei des Dorfes Nežilovo in Mazedonien // *Glasnik Prirodnjackog Muzeja, Beograd, Ser. A*. **1960**. Vol. 13. P. 200–204 (на нем. яз.).
- Barić Lj., Ivanov T. Mineralvergesellschaftung in der Umgebung des Dorfes Nežilovo am Jakupica-Gebirge in Mazedonien // *Bull. Scientifique (Zagreb)*. **1960**. Vol. 5. P. 2 (на нем. яз.).
- Blount C.W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars // *Amer. Miner.* **1977**. Vol. 62. P. 942–957.
- Boev B., Lepitkova S., Petrov G. Granitoid formations in the Republic of Macedonia // *Proc. of XVII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association and Guide to Geological Excursions*. Skopje: Saints Cyril and Methodius University. **2002**. Vol. 53. P. 1–22.
- Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the «Mixed Series» complex near Nežilovo, Republic of Macedonia // *Macedonian J. of Chemistry and Chemical Engineering*. **2015**. Vol. 34(1). P. 115–124.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Jančev S., Pekov I.V., Göttlicher J., Polekhovskiy Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral species ferricoronadite, $\text{Pb}[\text{Mn}_6^{4+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties // *Phys. Chem. Minerals*. **2016**. Vol. 43. P. 503–514.
- Cruciani G., Franceschelli M., Battaglia S., Pasci S., Puxeddu M. Zn-Al-rich chlorite in interleaved phyllosilicate grains from the low-temperature metamorphic Ordovician terrane of Iglesias, south-west Sardinia, Italy // *Mineral. Petrol.* **2015**. Vol. 109. P. 713–718.
- Ivanov T., Jančev S. «Nežilovo» – a complex polymetallic deposit of «Franklin Furnace» type in Macedonia // *Proc. of the Yugoslavian Geological Congress 5*. Ljubljana, **1976**. P. 69–78.
- Jančev S. The occurrence of cymrite at the volcano of Nežilovo in Macedonia // *Bull. Sci. A. Zagreb*. **1975**. Vol. 20. P. 9–10.
- Jančev S., Bermanec V. Solid solution between epidote and hancockite from Nežilovo, Macedonia // *Geologia Croatica*. **1998**. Vol. 51. No. 1. P. 23–26.
- Långban: The mines, their minerals, geology and explorers / Holstam D., Langhof J. (Eds.). Stockholm: Raster Förlag. **1999**. 217 pp.
- Majer V. High-pressure metamorphism between the Pelagonian Massif and Vardar Ophiolite Belt, Yugoslavia // *Mineral. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 139–141.
- Mircovski V. Amphibolitic rocks of the lower precambrian metamorphic complex of the Pelagonian massif // *Proc. of the XVII Congress of Carpathian-Balkan Geological Association*. Skopje: Saints Cyril and Methodius University. **2002**. P. 53–57.
- Palache Ch. Paragenetic classification of the minerals of Franklin, New Jersey // *Amer. Miner.* **1929**, Vol. 14(1). P. 1–18.
- Palache Ch. A comparison of the ore deposits of Långban, Sweden, with those of Franklin, New Jersey // *Amer. Miner.* **1929**, Vol. 14(2). P. 43–47.
- Schmidt M.W., Poli S. Devolatilization during subduction // *The Crust. Treatise of Geochemistry*. **2014**. Vol. 4. P. 669–701.
- Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Voloshin A.V., Pakhomovsky Ya.A., Bogdanov A.N., Moiseev M.M. Cymrite as an indicator of high barium activity in the formation of hydrothermal rocks related to carbonatites of the Kola Peninsula // *Geol. Ore Deposits*. **2008**. Vol. 50(7). P. 620–628.
- Stojanov R. Geological and petrographical composition of the central part of the Pelagonian metamorphic massif // *Trudovi na Geoloskiot Zavod na Narodna Republika Makedonija*. **1960**. Vol. 7. P. 147–180 (на макед. яз.).
- Stojanov R. Phengites of the Pelagonian massif // *Trudovi na Geoloskiot Zavod na Socijalisticka Republika Makedonija*. **1967–1968**. Vol. 13. P. 59–73.
- Tarr W.A. The origin of the zinc deposits at Franklin and Sterling Hill, New Jersey // *Amer. Miner.* **1929**. Vol. 14. P. 207–221.
- Wilkerson A.S. The minerals of Franklin and Sterling Hill, New Jersey / *Bull. 65*. New Jersey Geological Survey. Trenton, New Jersey: Department of Conservation and Economic Development. **1962**. 80 p.