

УДК 553.2

ДЕТРИТОВЫЕ ХРОМШПИНЕЛИДЫ УДОКАНСКОГО ОСАДОЧНОГО БАССЕЙНА (Забайкалье)

К.А. Новоселов, Е.В. Белогуб, И.А. Блинов, Д.А. Артемьев

Институт минералогии УрО РАН, 456317, Миасс, Ильменский заповедник, корп. 1, Россия

Удоканский осадочный бассейн является уникальной геологической структурой, вмещающей множество месторождений и проявлений медистых песчаников. Детритовый хромшпинелид присутствует в метапесчаниках сакуканской свиты на Удоканском и Ункурском месторождениях, которые тяготеют к прослойям «естественного шлиха». Минерал образует реликтовые включения в кристаллах магнетита. Состав его отличается высокими концентрациями цинка (до 11.62 мас. % ZnO) и марганца (до 6.32 мас. % MnO) при практическом отсутствии магния. По сравнению с ассоциирующим магнетитом, хромит существенно обогащен германием (до 666 г/т) и галлием (до 59.1 г/т). Образование Zn-хромшпинелида происходило при преобразовании детритового хромита на фоне специфических химических процессов, сопровождающих осаждение и раскристаллизацию железистого геля, обогащенно-го адсорбированными примесями.

Детритовый хромшпинелид, сакуканская свита, цинковая хромшпинель, Удокан, Ункур

DETRITAL CHROME SPINELS OF THE UOKAN SEDIMENTARY BASIN IN TRANSBAIKALIA

К.А. Novoselov, Е.В. Belogub, И.А. Blinov, Д.А. Artem'ev

The Udokan sedimentary basin is a unique geological structure containing many copperstone deposits and occurrences. A detrital chrome spinel is identified in the metasandstones of the Sakukan Formation at the Udokan and Unkur deposits, which tend to interlayers of natural heavy mineral concentrates. The mineral forms relict inclusions in magnetite crystals. Its composition is distinguished by high concentrations of zinc (up to 11.62 wt.% ZnO) and manganese (up to 6.32 wt.% MnO) with an almost complete absence of magnesium. In comparison with the associated magnetite, chromite is significantly enriched in germanium (up to 666 ppm) and gallium (up to 59.1 ppm). The formation of Zn-chrome spinel occurred during the transformation of detrital chromite against the background of specific chemical processes accompanying the deposition and crystallization of iron gel enriched with adsorbed impurities.

Detrital chrome spinel, Sakukan Formation, zinc chrome spinel, Udokan, Unkur

ВВЕДЕНИЕ

Шпинелиды AD_2O_4 характеризуются широким изоморфизмом как в тетраэдрической позиции, обычно занятой трехвалентными катионами Al, Cr, Fe^{3+} , V^{3+} , так и в октаэдрической позиции, занятой двухвалентными катионами, преимущественно Fe^{2+} и Mg [Bosi et al., 2019]. Вхождение цинка и марганца в структуру шпинелидов кристаллохимически обусловлено сходством строения электронных оболочек и ионных радиусов Zn^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} и подтверждается существованием цинковых шпинелидов — ганита $ZnAl_2O_4$, франклинита $ZnFe_2^{3+}O_4$, цинкохромита $ZnCr_2O_4$, манганохромита $(Mn, Fe)(Cr, V)_2O_4$.

Хромшпинелиды являются обычными акцессорными минералами мафит-ультрамафитовых серий пород. Считается, что они достаточно устойчивы в зоне гипергенеза, что позволяет использовать типоморфные черты детритовых хромитов в качестве петрологического маркера при расшифровке палеогеографических условий и определения источников сноса для формирования осадочного бассейна [Pober, Faupl, 1988; Hisada, Arai, 1993; Cookenboo et al., 1997; Lee, 1999; Pal et al., 2022]. Обычно для этих целей используются показатели хромистости (мол. %) $Cr\# = Cr/(Cr + Al)$ и магнезиальности $Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+})$ хромшпинелидов, а также содержание в них Fe^{3+} и TiO_2 .

Средние содержания марганца в хромовых шпинелях из пород различного происхождения составляют 0.44 мас. % MnO, цинка — 0.39 мас. % ZnO (неопубликованная база данных к статье [Barnes, Roeder, 2001]). Обогащенные цинком хромиты выявлены в объектах, прежде всего, связанных с мафит-ультрамафитовой ассоциацией пород [Thayer et al., 1964; Croves et al., 1977; Moore, 1977; Bevan, Mallison, 1980; Bjerg et al., 1993; Liipo et al., 1995; Дунаев и др., 2004; Мурзин и др., 2005; Weiser et al., 2008; Новоселов и др., 2011; и др.]. Хромит, содержащий более 3—4 мас. % ZnO, описан в измененных офиолитовых породах зеленокаменных поясов Карелии [Liipo et al., 1995; Новоселов и др., 2011] и ассоции-

рующих с серпентинитами хромититах рудника Машаба (Зимбабве) [Bevan, Mallison, 1980], серпентинизированных и сульфидизированных ультрамафитах фронтальных Кордильер (Аргентина) [Bjerg et al., 1993], Каахемской оphiолитовой зоны Тувы [Дунаев и др., 2004], альбитизированных нефритоидах и родингитах Агардагского серпентинитового массива (Тыва) [Мурзин и др., 2005]. На колчеданном месторождении Оутокумпу (Финляндия), для которого цинковый состав хромитов долго считался специфичным, обогащенные цинком хромиты (до 8.72 % ZnO) были выявлены в массивных сульфидных рудах и в так называемых хромитовых «дайках» скарновой зоны между перидотитами и кварцитами [Thayer et al., 1964; Weiser et al., 2008]. Во всех перечисленных проявлениях обогащенные цинком хромшпинелиды (далее по тексту Zn-хромшпинелиды) образуют наиболее позднюю генерацию хромита, которую часто связывают с процессами серпентинизации и поздних гидротермальных изменений. Особняком стоят находки Zn-хромшпинелидов в метеоритах и в виде включений в алмазах [Meyer, Boyd, 1972; Arai, Ishimaru, 2011].

Zn-хромшпинелиды также присутствуют как дегритовые минералы в метаосадочных породах разного возраста [Challis et al., 1995; Weiser, Hirdes, 1997; Макеев, Макеев, 2005; Силаев и др., 2008; Онищенко, 2011; Глухов и др., 2015; Hauggaard et al., 2021; Staddon et al., 2021; Pal et al., 2022] и в современных осадках [Силаев и др., 2008; Johan, Ohnenstetter, 2010].

Zn-хромшпинелиды описаны в обогащенных тяжелыми минералами слоях кварцитов в докембрийских золотоносных конгломератах месторождения Тарква (Гана) [Weiser, Hirdes, 1997]. Минерал образует идиоморфные или округлые зерна размером до 200 мкм в ядре более крупных кристаллов магнетита. Контакт между хромитовым ядром и магнетитом всегда резкий. Феррихромит в образцах не был обнаружен. Концентрации цинка в хромитах Тарквы достигают 19.09 мас. % ZnO при среднем 13.33 мас. %; концентрации MnO находятся в диапазоне 0.48—1.41 мас. %.

В архейских метаконгломератах западной части Индийского щита содержатся хорошо окатанные маломагнезиальные, высокоалюминиевые хромиты с высоким содержанием цинка (до 15.5 мас. % ZnO) [Pal et al., 2022]. Содержания MnO не превышают 2.55 мас. %. Зерна хромита с высоким содержанием цинка либо чистые, либо содержат пузырьки/пластины распада рутила.

Дегритовые хромиты в обогащенных тяжелыми минералами прослоях в метаконгломератах и кварцитах архейского сланцевого пояса Джек-Хилз (кратон Йилгран, Австралия) имеют размер, не превышающий 500 мкм, округлую форму и тесно ассоциируют с фукситом [Staddon et al., 2021]. Более тонкие зерна образуют вкрапления в кварцитовой гальке. Содержание ZnO в хромите варьирует от 0.84 до 11.24 мас. %, MnO — от 0.33 до 3.66 мас. %.

В метаконгломератах и метапесчаниках алькесвожской свиты €—O₁ (Полярный Урал) Mn-Zn хромшпинелиды (ZnO до 27.4, MnO до 11.4 мас. %) выявлены среди гнездовых выделений фуксита [Онищенко, 2011]. В нижележащих риолитах R—V, которые вмещают Au-Pd месторождение Чудное, в ассоциации с фукситом и алланитом присутствуют хромшпинелиды близкого состава [Онищенко, 2020].

Раннесреднепалеозойские метаосадочные породы некоторых областей Нельсона (Новая Зеландия) содержат ряд Cr-содержащих минералов, включая Zn-хромшпинелид, фуксит, уваровит, Cr-рутин [Challis et al., 1995]. Зерна Zn-хромшпинелида имеют размер менее 50 мкм, сильно корродированные, погружены в массу фуксита, также встречаются как более крупные и менее корродированные включения в уваровите. Содержание ZnO достигает 13.74 мас. % при среднем 4.72 мас. %; содержание MnO достигает 3.51 мас. %.

В разрезе пород Удоканского месторождения медистых песчаников Zn-хромшпинелиды были впервые выявлены И.Ф. Габлиной и В.В. Ермиловым [1990]. Их присутствие позволило авторам предположить, что среди источников сноса осадочного бассейна были базит-ультрабазитовые образования. Необычный состав минерала авторами никак не был интерпретирован.

В предлагаемой статье на основе данных, полученных в последние годы при разведке Удоканского и Ункурского месторождений медистых песчаников, охарактеризованы дегритовые хромшпинелиды рудовмещающей сакуканской свиты Удоканского осадочного бассейна. На основании полученных данных сделана попытка выяснения условий образования и преобразования хромшпинелидов. Для анализа влияния изменения химического состава на оптические свойства хромшпинелидов проведены количественные измерения отражательной способности.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Кодаро-Удоканский прогиб расположен в краевой части Алданского щита и состоит из двух подзон — Кодарской и Удоканской, разделенных Чарской впадиной. Он заполнен раннепротерозойскими метаосадочными породами удоканской серии, которые несогласно перекрывают архейский фундамент Алданского щита [Федоровский, 1972]. Седиментация происходила в возрастном диапазоне, охватывающем период 2.18—1.90 млрд лет [Бережная и др., 1988; Покровский, Григорьев, 1995; Подковыров и др., 2006; Zientek et al., 2014]. Завершение осадконакопления связано с орогением вследствие коллизии

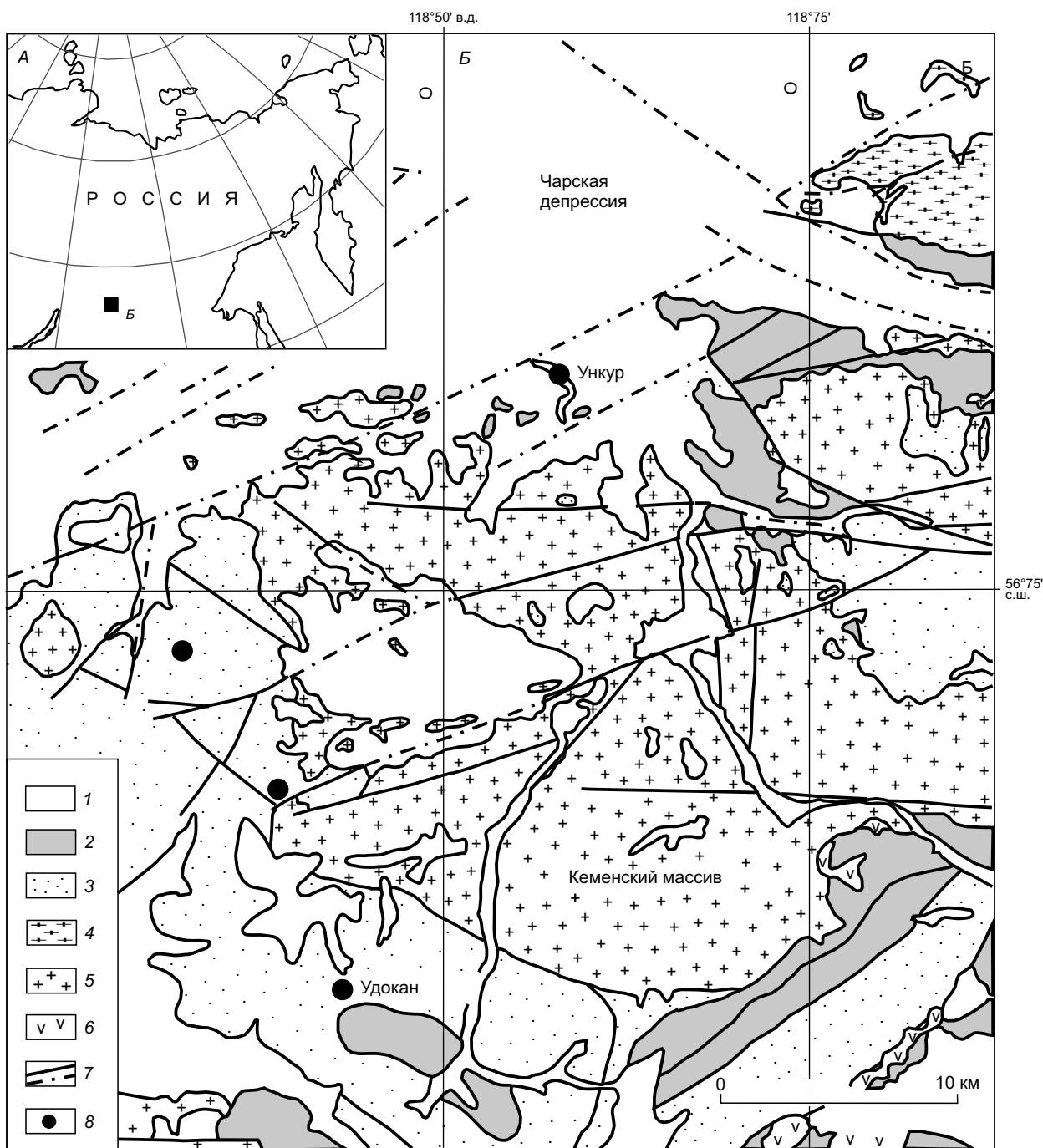


Рис. 1. Географическое положение (A) и схема геологического строения района Удоканского и Ункурского месторождений (Б), по [Буфеев, Щербакова, 1978] с упрощениями.

1 — четвертичные отложения; 2 — протерозойские метаосадочные породы нерасчлененные; 3 — меденосная сакуканская свита PR_{sk}; 4 — архейские метаморфические породы нерасчлененные; 5 — интрузии гранитов; 6 — габбро; 7 — разломы; 8 — месторождения и проявления медистых песчаников.

Алданского и Станового щитов, которая также была причиной регионального метаморфизма фации зеленых сланцев [Perelló et al., 2017]. Магматические образования в районе представлены гранитоидами Кеменского массива кодарского комплекса, прорывающими осадочную толщу в центральной части Удоканской подзоны, Ингамакитским гранитным массивом в ее южной части, породами Чинейского массива одноименного габбро-анортозитового комплекса и дайками габбро, диабазов, лампрофиров.

Мощность пород удоканской серии превышает 10 000 м. Она разделена на три подсерии, соответствующие трансгрессивно-регressiveным циклам осадконакопления (снизу вверх) (рис. 1): 1) кодар-

скую (икабийская и аянская свиты), 2) чинейскую (инырская, читкандинская, Александровская, бутунская, талаканская свиты), 3) кеменскую (сакуцанская и намингинская свиты) [Федоровский, 1972]. Вопрос об источниках и направлении сноса остается дискуссионным [Федоровский, 1972; Богданов и др., 1973; Подковыров и др., 2006]. Изотопно-геохимическими исследованиями показано участие в образовании осадочных толщ Удоканской зоны Кодаро-Удоканского прогиба архейских пород Чара-Олекминского геоблока Алданского щита и пород раннепротерозойской континентальной коры. Поступление раннепротерозойского материала, скорее всего, происходило с вулканических дуг и активных континентальных окраин раннепротерозойских орогенов, развивавшихся в то время на месте современных Джугджуро-Становой и, возможно, Байкальской складчатых областей [Подковыров и др., 2006; Ковач и др., 2018].

Меденоносные горизонты встречаются практически во всех свитах чинейской и кеменской подсерий удоканской серии — читкандинской, Александровской, сакуцанской, намингинской, которые представлены песчаниками, алевропесчаниками, известковистыми песчаниками. Фациальная принадлежность пород, вмещающих медное оруденение, интерпретируется как образования замкнутых и полузамкнутых бассейнов, а также лагунно-дельтовых образований [Володин и др., 1993]. Медное оруденение Удоканского и Ункурского месторождений приурочено к сакуцанской свите [Чечеткин и др., 2000; Гонгальский, 2015]. Свита подразделяется на две подсвиты. Рудоносной является верхняя подсвита, она представлена мелкозернистыми олигомиктовыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, мергелями. В породах наблюдаются разнообразные типы слоистости, присутствуют знаки ряби. Среднее содержание Cr составляет (%) 0.0023, Mn — 0.0091, Zn — 0.002 [Богданов и др., 1973]. Содержания C_{орг} варьируют в интервале 0.16—0.74 % [Немеров и др., 2009].

Рудовмещающая толща представлена преимущественно олигомиктовыми и аркозовыми, иногда известковистыми метапесчаниками с прослоями метаалевропесчаников и метаалевролитов и маломощными линзами песчаных известняков. Породы метаморфизованы до уровня кварц-альбит-биотитовой субфации зеленосланцевой фации метаморфизма [Чечеткин и др., 2000]. Как в составе вмещающих пород, так и в рудах (часто в значительных количествах) присутствуют оксиды железа вплоть до образования железистых песчаников с содержаниями мартитизированного магнетита до 85.9 мас. % [Габлина, Василовская, 1988; Юргенсон, Абрамов, 2000; Novoselov et al., 2023]. Мощность слоев железистых песчаников варьирует от 0.1 до 3.0 см. Внутри рудоносных горизонтов Удоканского месторождения железистые песчаники по латерали могут постепенно сменяться медиистыми [Юргенсон, Абрамов, 2000]. Горизонты железистых песчаников пространственно связаны с накоплением минералов естественного шлиха, прежде всего циркона, апатита и турмалина.

Медные руды образуют стратиформные тела различной мощности, часто превышающей десятки метров, и протяженностью до нескольких сотен метров. Наряду с преобладающими полосчатыми (слоистыми) рудами широко распространены различно ориентированные жилы и прожилки кварцевого и карбонат-кварцевого состава с гнездовым и прожилковым распределением сульфидов. В составе первичных сульфидных руд преобладают борнит и халькозин, подчиненное значение имеют ковеллин, халькопирит, пирит и ряд редких минералов [Чечеткин и др., 2000; Архангельская и др., 2004; Новоселов и др., 2017].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы отобраны из керна скважин во время геолого-разведочных работ на Удоканском (2010—2012 гг.) и Ункурском (2016—2017 гг.) месторождениях. Для минералого-петрографического изучения были использованы методы оптической (Axioscope A.1) и электронной микроскопии (Tescan Vega3 SBU с ЭДС Oxford Instruments X-act, аналитик И.А. Блинов, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс; HITACHI S-3400N, оснащенном ЭДС Oxford Instruments X-Max 20, аналитик В.В. Шиловских, НП СПбГУ, ресурсный центр «Геомодель», г. Санкт-Петербург).

Мультиэлементный анализ магнетита и хромита был выполнен с помощью масс-спектрометра Agilent 7700x (Agilent Technologies, USA) и системы лазерной абляции NewWave Research UP-213 (аналитик Д. Артемьев, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс). Обработка результатов осуществлялась с использованием программы Iolite [Paton et al., 2011]. Параметры лазера: Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка (fluence) — 4.5 Дж/см², частота повторения импульсов 10 Гц, несущий газ — Не, скорость потока 0.65 л/мин. Параметры масс-спектрометра: RF Power — 1550 Вт, рабочий газ — Ar, скорость несущего потока 0.98 л/мин, плазмообразующий поток Ar — 15 л/мин, охлаждающий поток Ar — 0.9 л/мин. Диаметр пятна абляции 40—55 мкм. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах.

Измерение спектров отражения осуществлялось на микроскопе-спектрофотометре МСФ-Р (ЛОМО), оснащенном ФЭУ R928 (Hamamatsu, Япония) (аналитик К. Новоселов, ЮУ ФНЦ МиГ УрО

РАН, г. Миасс). Измерения проводились с использованием ахроматического объектива $\times 21$ при напряжении на ФЭУ 400 В, диаметр зонда составлял 0.02 мм. В качестве стандарта использован Si.

Химический состав песчаников был определен с помощью методов «мокрой химии» (аналитики М.Н. Маляренок и Т.В. Семенова) и ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700x с программным обеспечением MassHunter и стандартом SGD-2a в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс (аналитик К.А. Филиппова). Пробы разлагались смесью HF, HCl и HNO₃. Анализ изотопного состава углерода выполнен на масс-спектрометре Delta+ Advantage (Thermo Finnigan), аналитик С.А. Садыков (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Петрография метапесчаников. Метапесчаники имеют серый, светло-серый, редко красноватый цвет (рис. 2). Слоистость в породах проявлена не всегда. Структура мелкообломочная, количество цемента варьирует от 15 до 30 %. Обломки угловатые и сглаженные, представлены преимущественно кварцем, также альбитом, калиевыми полевыми шпатами, литокластами кварцитов, серицитовых сланцев. Контакты обломков с перекристаллизованным цементом неровные. Среди обломков присутствуют детритовые зерна циркона, турмалина, апатита, редко — алланита, монацита. Цемент представлен агрегатом тонкозернистого кварца, тонкочешуйчатого серицита и гидробиотита, редко хлорита, эпидота, титанита. Кальцит в цементе образует редкие пятна. В хлорите присутствуют игольчатые кристаллы рутила, в цементе в целом — рудная пыль и вкрапленники мартита.

Оксидно-железистые прослои в метапесчаниках состоят из мартитизированного магнетита, рутила с подчиненным количеством полевых шпатов, циркона, апатита, турмалина. Цементирующая масса и отдельные обломки представлены кварцем, кварц-сериицит-гидробиотитовым агрегатом с эпидотом и титанитом. Циркон призматический, иногда можно видеть гиацинтовую огранку, зональность распределения окраски и двупреломления. Наряду с огранеными зернами встречаются окатанные. Турмалин темно-синий, буроватый, обычно представлен обломками кристаллов, иногда регенерирован. Апатит представлен угловатыми обломками. Размеры зерен аксессорных детритовых минералов достигают 0.2 мм. Слой, обогащенный шлихом, пересечен поперечными трещинами (усыхания?), которые заполнены материалом песчаника и рассекаются просечками кальцита мощностью до 0.05 мм. Как на Удоканском, так и Ункурском месторождениях в перекристаллизованном цементе прослоев, обогащенных оксидами железа, присутствуют аутигенные силикаты Th («торит»), фосфаты и карбонаты РЗЭ [Белогуб и др., 2022].

В химическом составе метапесчаников сакуанской свиты преобладают кремнезем и глинозем (табл. 1). Железистый модуль ЖМ метапесчаников Ункурского месторождения ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$)/($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) = 0.9, окисное железо преобладает над закисным. Фемический модуль FM ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 +$

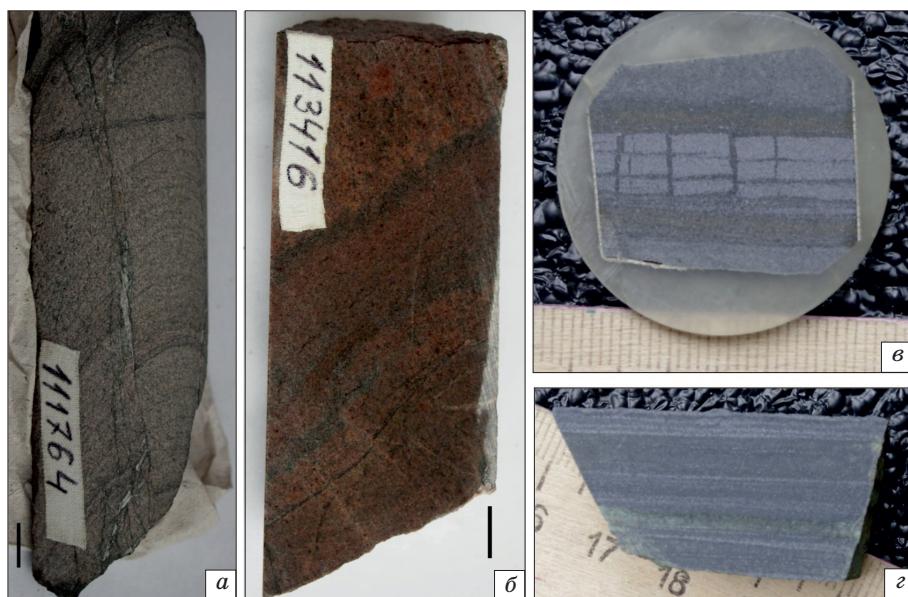


Рис. 2. Железистые песчаники Удоканского бассейна:

а — слоистый сероцветный песчаник; б — красноцветный песчаник в рассеянной вкрапленности оксидов железа (Ункурское месторождение); в — магнетит-гематитовый прослой в песчаниках; г — параллельно-слоистый железистый песчаник (Удоканское месторождение). Масштабная линейка 1 см.

Таблица 1. Химический состав песчаников Удоканского (1—3) и Ункурского (4) месторождений (мас. %)

№ п/п	Проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.	H ₂ O	CO ₂	SO ₃	S ²⁻	CuO	Сумма
1	111764	54.01	2.75	11.93	8.1	4.99	0.25	1.96	4.71	3.76	2.71	0.36	3.92	<0.1	3.08	<0.05	0.23	0.11	99.45
2	11293	63.85	0.48	14.62	2.29	1.8	0.12	1.67	3.18	3.24	4.38	0.15	3.8	<0.1	2.53	<0.05	<0.05	<0.01	99.58
3	113416	59.73	0.7	11.16	1.57	1.83	0.35	1.45	7,9	3.16	3.44	0.18	7.45	<0.1	6.49	<0.05	0.24	0.51	99.4
4	248/587.3	70.68	0.37	10.54	5.57	1.14	0.06	0.54	1.85	2.7	2.87	0.14	3.26	0.3	0.49	<0.05	3.26	0.1	100.12
5	—	52.47	3.94	7.02	28.4	1.05	—	0.65	1.42	0.46	1.94	—	—	—	0.58	—	—	—	97.93

Примечание. Летучие входят в п.п.п. Ункурское месторождение: 1 — песчаник с интенсивной магнетитовой минерализацией; 2 — известковистый кварц-полевошпатовый полимиктовый песчаник; 3 — медистый песчаник красноцветный. Удоканское месторождение: 4 — песчаник, обогащенный пиритом; 5 — железистые песчаники из надрудной части разреза сакуканской свиты, среднее двух анализов [Архангельская и др., 2004].

+ MgO)/SiO₂ соответствует производным железистых кор выветривания [Юдович, 1981]. По сравнению с безрудными «фоновыми» породами железистые песчаники обогащены TiO₂. Титановый модуль ТМ TiO₂/Al₂O₃ на порядок превышает значения для метапесчаников. Также в них несколько выше содержания MgO и P₂O₅.

Содержания хрома в метапесчаниках Удоканского и Ункурского месторождений, по данным ИСП-МС, варьирует от 112 г/т в «фоновых» метапесчаниках до 749 г/т в породах оксидно-железистого слоя (см. таблицу в дополнительных материалах, https://sibran.ru/journals/Suppl_Novoselov_39.pdf). Приняв, что весь хром в оксидно-железистых слоях сконцентрирован в хромшпинелидах, содержание последних можно оценить как не превышающее 0.2 мас. %. Концентрации цинка в метапесчаниках не превышают 197 г/т и не зависят от степени обогащения оксидами железа.

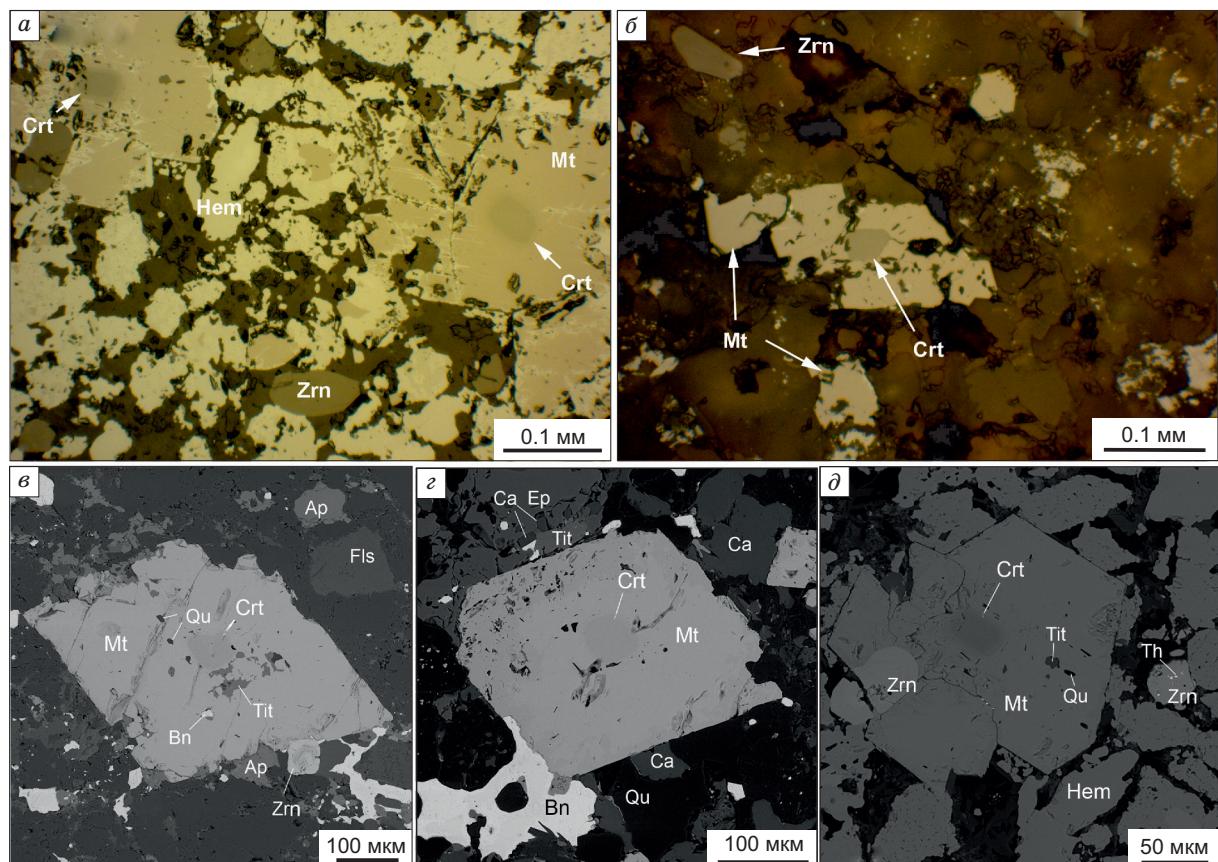


Рис. 3. Магнетит с реликтами хромита:

а, б — отраженный свет; в, г, д — изображение BSE. Hem — гематит, Tit — титанит, Zrn — циркон, Ep — эпидот, Ca — кальцит, Ap — апатит, Fls — полевой шпат, Qu — кварц, Bn — борнит, Mt — магнетит, Crt — хромит.

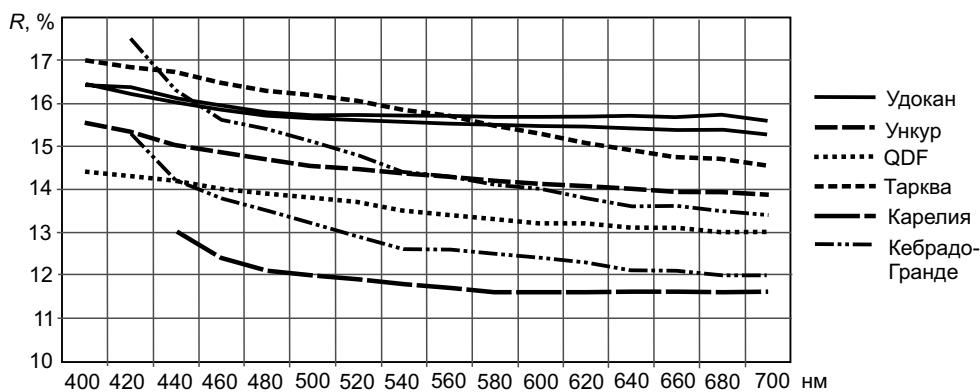


Рис. 4. Спектры отражения хромитов Удокана (89b/15.6, 27b/136.5) и Ункура (111764).

Для сопоставления приведены справочные данные QDF [Cridge, Stanley, 1986], а также цинковый хромит из золотоносных конгломератов месторождения Тарква [Weiser, Hirde, 1997], цинкохромит из Карелии [Нестеров, Румянцева, 1987] и россыпи Кебрадо-Гранде [Johan, Ohnenstetter, 2010].

Изотопный состав углерода $\delta^{13}\text{C}$ кальцита из медистых кварц-полевошпатовых песчаников Ункурского месторождения показал обогащение легким изотопом ^{12}C . В пробе 113416, в составе которой присутствует 15 мас. % кальцита, $\delta^{13}\text{C} = -11.11\text{‰ PDB}$; в пр. 113406 (13 мас. % кальцита) $\delta^{13}\text{C} = -8.38\text{‰ PDB}$.

Zn-хромшпинелиды. Оксиды железа в метапесчаниках представлены рассеянной вкрапленностью эвгедральных и субгедральных кристаллов в различной степени мартитизированного магнетита размером до 2—3 мм. В оксидно-железистых слоях суммарные содержания магнетита и гематита локально могут достигать 75—80 об. %. Магнетит здесь представлен кристаллобластами в массе ангед-

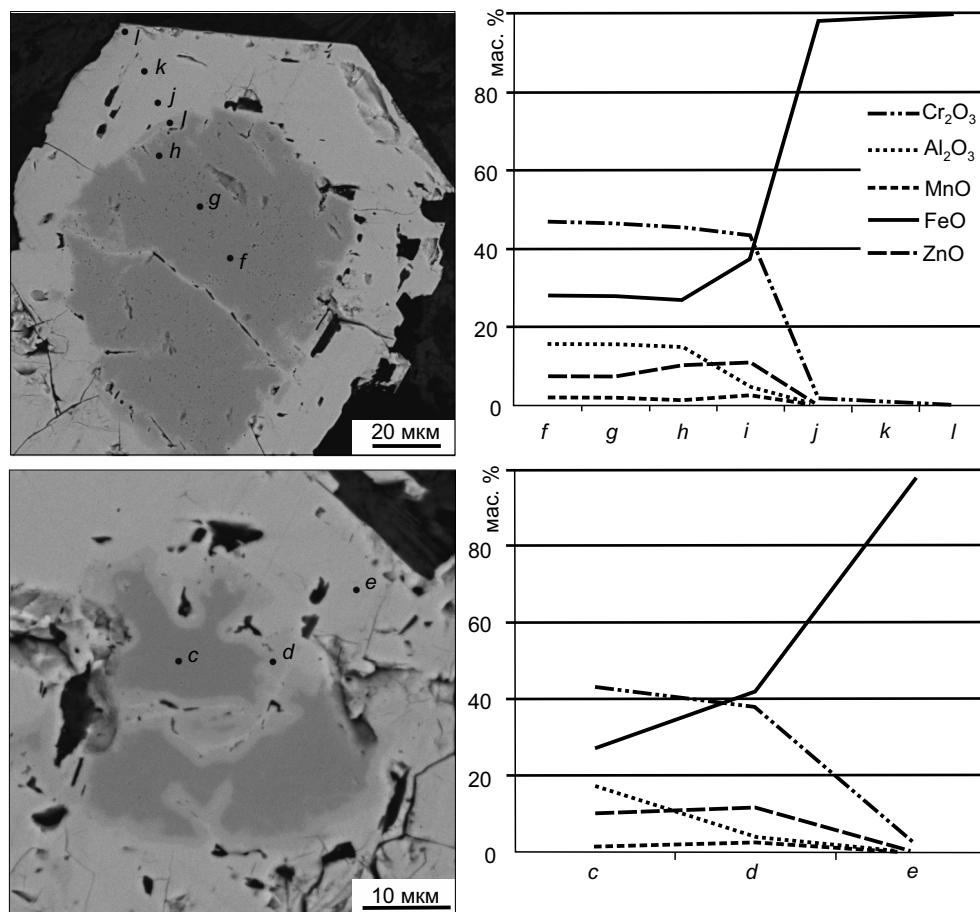


Рис. 5. Поведение элементов при мартитизации хромита.

Таблица 2.

Состав Zn-хромшипинелидов Удоканского бассейна (мас. %)

№ п/п	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	FeO	ZnO	MnO	V ₂ O ₅	SiO ₂	Сумма (Cr + Al)	100Cr'/ (Cr + Al + Fe ³⁺)	Формула
1	37.1	3.55	0.53	—	49.52	4.42	—	—	—	99.39	87.5	53.5 (Fe _{0.73} Mn _{0.14} Zn _{0.12}) _{1.00} (Cr _{1.07} Fe ³⁺ Al _{0.78} Al _{0.15} Ti _{0.01}) _{2.00} O ₄
2	47.45	10.29	0.74	—	29.37	7.26	4.07	—	—	99.55	75.6	67.3 (Fe _{0.66} Zn _{0.19} Mn _{0.12}) _{1.00} (Cr _{1.35} Al _{0.44} Fe ³⁺ Al _{0.22} Ti _{0.01}) _{2.00} O ₄
3	40.34	5.20	—	0.31	43.45	4.97	5.07	—	—	99.34	83.9	57.8 (Fe _{0.69} Mn _{0.17} Zn _{0.13}) _{1.00} (Cr _{1.16} Fe ³⁺ Al _{0.62} Al _{0.22}) _{2.00} O ₄
4	41.4	4.43	0.22	—	41.38	6.17	6.02	—	—	99.62	86.2	59.6 (Fe _{0.64} Mn _{0.19} Zn _{0.17}) _{1.00} (Cr _{1.19} Fe ³⁺ Al _{0.62} Al _{0.19}) _{2.00} O ₄
5	43.94	12.76	1.60	—	30.09	7.86	3.27	—	—	100.01	69.8	61.5 (Fe _{0.69} Zn _{0.21} Mn _{0.10}) _{1.00} (Cr _{1.24} Al _{0.54} Fe ³⁺ Ti _{0.03}) _{2.00} O ₄
6	36.14	2.76	—	—	46.94	6.72	6.32	0.26	0.26	99.4	89.8	52.6 (Fe _{0.61} Mn _{0.20} Zn _{0.18}) _{1.00} (Cr _{1.05} Al _{0.12} Fe ³⁺ Al _{0.20}) _{2.00} O ₄
7	54.07	7.06	0.39	—	25.02	8.28	4.82	—	0.31	99.95	83.7	77.5 (Fe _{0.62} Zn _{0.22} Mn _{0.15}) _{1.00} (Cr _{1.55} Al _{0.30} Fe ³⁺ Al _{0.20}) _{2.00} O ₄
8	59.63	4.42	—	—	23.49	6.74	3.77	—	—	98.05	90.0	88.2 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.19} Mn _{0.12}) _{0.99} (Cr _{1.76} Al _{0.20} Fe ³⁺) _{2.00} O ₄
9	60.32	4.52	—	—	24.91	5.87	2.82	—	—	98.44	90.0	88.8 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.16} Mn _{0.09}) _{0.99} (Cr _{1.77} Al _{0.20} Fe ³⁺) _{2.00} O ₄
10	60.36	4.4	—	—	25.37	5.69	2.88	—	—	98.7	90.2	88.6 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.16} Mn _{0.09}) _{0.99} (Cr _{1.77} Al _{0.20} Fe ³⁺) _{2.00} O ₄
11	57.48	7.38	0.39	—	27.57	4.87	2.35	—	—	100.04	83.9	82.1 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.13} Mn _{0.07}) _{0.99} (Cr _{1.64} Al _{0.31} Fe ³⁺ Ti _{0.01}) _{2.00} O ₄
12	47.98	13.61	0.28	0.31	29.94	6.08	2.36	0.33	—	100.9	70.3	65.9 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.16} Mn _{0.07}) _{0.99} (Cr _{1.32} Al _{0.56} Fe ³⁺ Ti _{0.01}) _{2.00} O ₄
13	43.28	17.37	—	0.46	27.2	10.35	1.65	0.3	—	100.6	62.6	58.8 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.26} Mn _{0.05} Mg _{0.02}) _{0.99} (Cr _{1.18} Al _{0.70} Fe ³⁺) _{2.00} O ₄
14	38.01	4.07	—	—	42.01	11.63	2.69	0.32	0.32	99.05	86.2	55.6 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.32} Mn _{0.08}) _{0.99} (Cr _{1.11} Fe ³⁺ Al _{0.18}) _{2.00} O ₄
15	46.80	15.67	0.36	0.41	28.03	7.51	2.09	—	—	100.85	66.7	63.7 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.19} Mn _{0.06} Mg _{0.02}) _{0.99} (Cr _{1.27} Al _{0.64} Fe ³⁺ Ti _{0.09}) _{2.00} O ₄
16	46.45	15.57	0.28	0.41	27.88	7.45	2.07	—	—	100.13	66.7	63.7 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.19} Mn _{0.06} Mg _{0.02}) _{0.99} (Cr _{1.27} Al _{0.64} Fe ³⁺ Ti _{0.09}) _{2.00} O ₄
17	45.46	15.01	0.25	0.26	26.91	10.24	1.38	—	—	99.52	67.0	63.1 (Fe ₂₊ ⁺ Zn _{0.27} Mn _{0.04} Mg _{0.01}) _{0.99} (Cr _{1.26} Al _{0.62} Fe ³⁺ Ti _{0.12}) _{2.00} O ₄
18	43.37	4.79	—	—	37.36	11.01	2.68	0.38	—	99.6	85.9	62.9 (Fe _{0.61} Zn _{0.30} Mn _{0.08}) _{0.99} (Cr _{1.26} Fe ³⁺ Al _{0.21}) _{2.00} O ₄

Примечание. 1—7 — Удокан; 1—5 — пр. ИФД255/295; 6—7 — ИФД255/466.6, 6 — ИФД276/136.5; 6 — ИФД250/295; 8—18 — Ункур: 8—12 — пр. 111764, 13—18 — 511258.
Прочерк — ниже предела обнаружения.

Таблица 3.

Результаты ИСП-МС-ЛА анализа Zn-хромшинелидов Удоканского месторождения (г/т)

Аналит	As	Se	Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ge	Ga
1	4.4	0.000286	2.23	0.111	0.068	0.000241	0.48	0.129	1.55	0.035	0.066	1.67	0.44	0.193
2	3.4	1.2	5.51	0.221	0.214	0.053	0.76	0.94	2.24	0.116	0.128	2.8	0.8	0.507
3	3.9	1.3	2.65	0.157	0.232	0.03	0.51	0.32	1.57	0.052	0.099	5.71	3.13	0.455
4	2.3	1.1	2.53	0.99	0.277	0.028	0.47	0.25	5.9	0.111	0.04	5.08	1.61	0.65

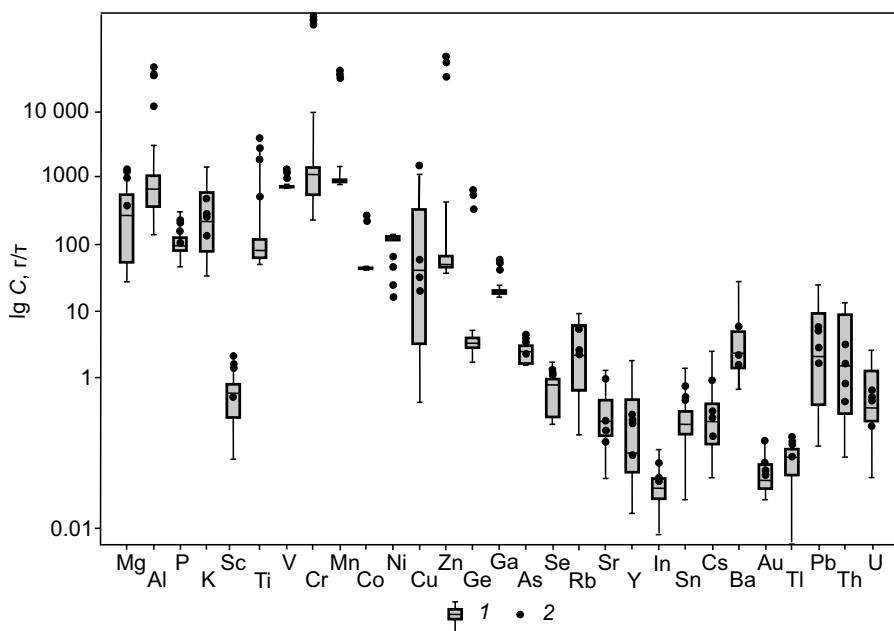


Рис. 6. Совмещенные бокс-диаграмма (серые боксы) для магнетита ($N = 18$) и джиттер-диаграмма (черные точки) для сосуществующего хромита ($N = 4$).

На бокс-диаграмме усами показан разброс содержаний (C), верхняя и нижняя границы бокса — квартили, линия в боксе — медиана. 1 — магнетит, 2 — хромит.

рального гематита. Zn-хромшпинелид встречается в виде крайне редких округлых или угловато-слаженных включений размером до 50 мкм в центре кристаллов магнетита (рис. 3). Граница между магнетитом и Zn-хромшпинелидом оптически может быть как резкой, так и постепенной. Отчетливая переходная зона, отвечающая составу феррихромита, не выявлена.

Отражательная способность Zn-хромшпинелида несколько ниже, чем у магнетита. По сравнению с вмещающим магнетитом цвет Zn-хромшпинелида в отраженном свете нейтрально-серый без выраженных оттенков. Спектры отражения характеризуются слабой нормальной дисперсией (рис. 4). Спектры отражения Zn-хромшпинелидов Удокана и Ункура, будучи близпараллельными друг другу, отличаются по уровню коэффициента отражения — ункурский образец более низкоотражающий и близок к эталонному спектру хромита [Criddle, Stanley, 1986].

Для изученных Zn-хромшпинелидов характерно присутствие алюминия, марганца, цинка, титана и практически полное отсутствие магния (табл. 2). Содержания (мас. %) ZnO варьируют в диапазоне 4.27—11.01, MnO — 2.82—6.02, FeO — 23.49—49.52, TiO₂ — до 1.6.

При магнетитизации Zn-хромшпинелидов содержание хрома постепенно (от 46.8 до 43.4 мас. % Cr₂O₃) снижаются до границы раздела хромшпинелид—магнетит (рис. 5). Во внешней зоне хромшпинелида резко увеличивается содержание FeO, менее контрастно — ZnO (от 7.5 до 11 мас. %). Концентрация глинозема, напротив, падает с 15.7 до 15.1 мас. % Al₂O₃. Примесь хрома в замещающем магнетите сохраняется до края метакристалла. Примеси MnO и ZnO на уровне чувствительности ЭД-анализа в магнетите отсутствуют.

По данным ЛА-ИСП-МС, Zn-хромшпинелид относительно сопутствующего магнетита, помимо марганца и цинка, существенно обогащен германием (до 666 г/т), галлием (до 59.1 г/т), алюминием (до 4.6 мас. %) и кобальтом (до 275.5 г/т), несколько слабее — ванадием, титаном, незначительно — магнием (табл. 3; рис. 6). Содержания никеля в хромите ниже, чем в магнетите. Содержания остальных примесных элементов попадают в диапазон содержаний в магнетите.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический состав Zn-хромшпинелидов Удоканского бассейна. Состав детритовых Zn-хромшпинелидов Ункурского и Удоканского месторождений, расположенных на расстоянии более 30 км друг от друга, сходен (см. табл. 2; рис. 7). Содержания цинка и хрома в них характеризуются близкими средними значениями и вариациями, но ункурские Zn-хромшпинелиды имеют несколько более

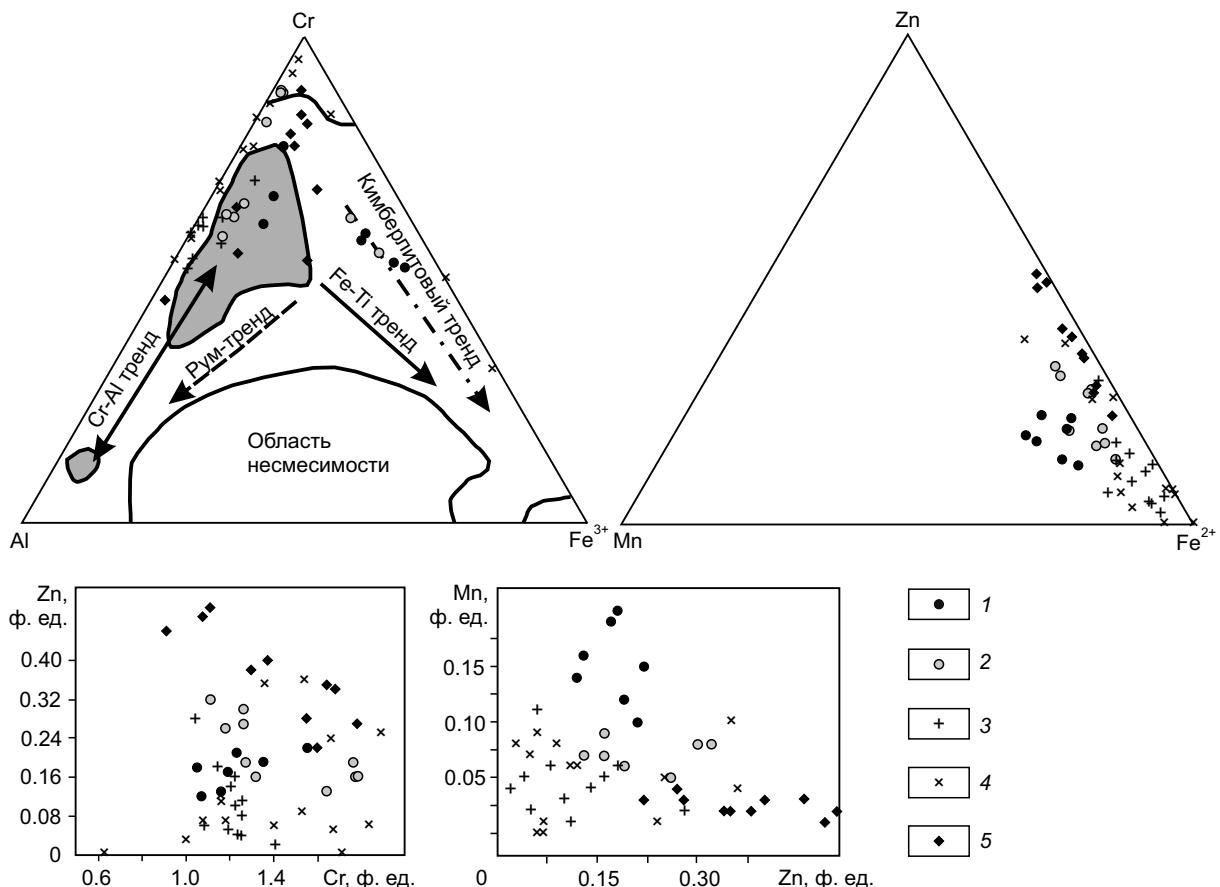


Рис. 7. Химический состав хромитов Удоканского бассейна.

Для сопоставления приведены составы дегритовых хромитов Джек-Хилз [Staddon et al., 2021], Нельсон [Challis et al., 1995] и Тарква [Weiser, Hirdes, 1997]. На диаграмме Al—Cr— Fe^{3+} заливкой показаны поля 50 и 90 % вероятности [Barnes, Roeder, 2001]. 1 — Удокан, 2 — Ункур, 3 — Джек-Хилз, 4 — Нельсон, 5 — Тарква.

низкие содержания суммарного железа и марганца. Близость состава предполагает единство или сходство источников сноса и последующей истории преобразований хромита.

Соотношение катионов в тетраэдрической позиции хромшпинелидов при невысоком (до амфиболитовой фации) уровне метаморфизма существенно не меняется [Barnes, 2000] и может быть индикатором условий его первичной кристаллизации. Большинство составов Zn-хромшпинелидов из осадочной толщи Удоканского бассейна на диаграмме Al—Cr— Fe^{3+} укладываются на Cr-Al тренд [Barnes, Roeder, 2001] и попадают в поле составов земных хромшпинелидов с 90 %-й вероятностью (см. рис. 7). Хромистость Cr# изученных образцов, варьирующая от 0.6 до 0.9, указывает на принадлежность к преддуговым или альпинотипным гарцбургитовым перидотитам [Cookenboo et al., 1997; Lee, 1999]. Применительно к хромовым шпинелям из лавовых фаций составы изученных хромшпинелидов укладываются в поле островодужных базальтов или бонинитов (рис. 8). Обособленные на диаграмме Al—Cr— Fe^{3+} (см. рис. 7) точки составов, вытянутые вдоль «кимберлитового тренда», принадлежат, вероятно, магнетитизированным Zn-хромшпинелидам. Показатель магнезиальности из-за практически полного отсутствия MgO применить невозможно.

Примечательной чертой состава дегритовых хромшпинелидов Удоканского бассейна являются высокие содержания марганца и цинка при отсутствии магния. В целом для дегритовых хромшпинелидов примесь марганца является обычной. Содержание MnO в них варьирует в широких пределах, но в большинстве случаев не превышает 3 мас. % [Исаев и др., 1984; Challis et al., 1995; Weiser, Hirdes, 1997; Дунаев, Зайков, 2005; Макеев, Макеев, 2005; Johan, Ohnenstetter, 2010; Staddon et al., 2021; Pal et al., 2022]. Концентрация MnO в образцах из Удоканского месторождения существенно выше этого диапазона. Более марганцовистыми являются только цинкодержащие хромшпинелиды из песчаников алькесвожской свиты C_3-O_1 на Приполярном Урале, в которых содержания MnO достигают 11.4 мас. % [Макеев, Макеев, 2005; Онищенко, 2011].

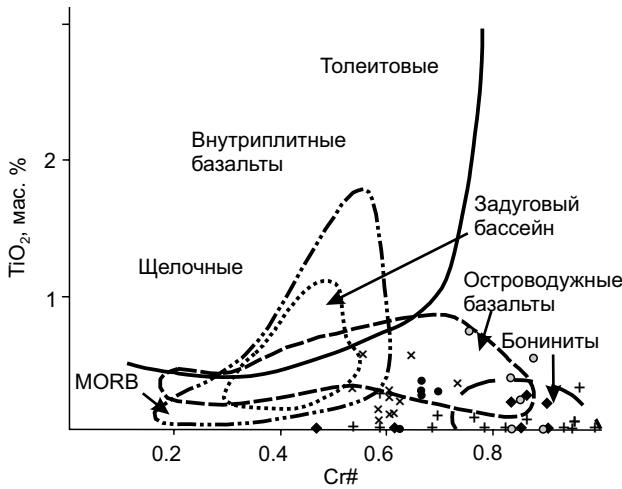


Рис. 8. Состав Zn-хромшпинелидов на бинарной диаграмме TiO_2 — $\text{Cr}\#$.

Поля составов заимствованы из [Lee, 1999]. Усл. обозн. см. на рис. 7.

«Фоновые» содержания ZnO в хромшпинелидах габбро-ультрабазитовых комплексов составляют 0—0.25 %, редко достигая 0.8 % [Силаев и др., 2008]. Большинством исследователей признается эпигенетическая природа Zn-хромшпинелидов [Bevan, Mallison, 1980; Bjerg et al., 1993; Barnes, 2000; Мурзин и др., 2005; Силаев и др., 2008; Johan, Ohnenstetter, 2010; Fanlo et al., 2015]. Изменение состава хромита в ультрамафитах происходит в результате: 1) взаимодействия хромита

водными флюидами при разрушении Mg-Fe силикатов, содержащих Zn в фоновых количествах, при серпентинизации или метаморфизме; 2) взаимодействия хромита с гидротермальными растворами, обогащенными Cu, Zn, Ni, Co [Barnes, 2000; Colás et al., 2014; Staddon et al., 2021 и ссылки в этой статье]. Двухвалентные катионы Zn^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} диффундируют в решетку хромита за счет выноса меньшего по размерам катиона Mg^{2+} [Barnes, 2000; Colás et al., 2014]. Сульфиды цинка для медистых песчаников Удоканского и Ункурского месторождений не характерны. Их отсутствие в ассоциации с обогащенными цинком хромитами позволяет предположить, что обогащение хромшпинелидов цинком происходит при относительно низкой активности сульфидной серы, обусловленной либо окислительными условиями минералообразования, либо низкими концентрациями серы в системе.

Содержание примесных элементов в Zn-хромшпинелидах из осадочной толщи Удоканского месторождения находится в диапазоне концентраций примесей в хромитах из офиолитов, измененных коматитов, кимберлитов [Mukherjee et al., 2015; Venier et al., 2022]. По сравнению с сопутствующим магнетитом они характеризуются повышенными концентрациями Ga и Ge. Содержания Ga в хромшпинелидах из архейских коматитов колеблется от 1.5 до 46.0 г/т [Mukherjee et al., 2015], несколько выше содержания Ga в кимберлитах (13.7—134.6 г/т) [Venier et al., 2022]. Галлий характеризуется геохимическим сходством с Al [Борисенок, 1971], имеет заряд +3 и близкий к Fe^{3+} ионный радиус, что позволяет ему замещать Fe^{3+} как в тетраэдрической, так и октаэдрической позициях шпинели [Nadol et al., 2014]. По нашим наблюдениям, опирающимся на незначительную статистику (4 анализа ЛА-ИСП-МС), в изученных хромшпинелидах связь Ga и Al незначимая (рис. 9). Германий в шпинелидах может замещать Fe^{2+} в октаэдрической позиции [Nadol et al., 2014]. Однако обогащение германием некоторых магнетитов объясняется наличием твердого раствора между магнетитом и брунгайеритом (Fe_2GeO_4), который также имеет шпинелевую структуру [Bernstein, 1985].

Оптические свойства Zn-хромшпинелидов. Исследования зависимости отражательной способности от состава хромита касались в основном главных примесей [Eales, 1987; Lopez-Benito et al., 2017]. При том, что комплексный характер изоморфизма в хромитах затрудняет интерпретацию результатов, считается, что отражательная способность минерала возрастает с увеличением содержаний Fe^{3+} [Eales, 1980] и $\text{Cr}\#$ [Lopez-Benito et al., 2017]. Неоднозначной является корреляция отражательной способности и $\text{Mg}\#$. Магний в хромитах Удоканского бассейна практически полностью замещен цинком и марганцем, что, вероятно, оказывает влияние на значения R . В сопоставлении с бесцинковым хромитом [Cridle, Stanley, 1986] Zn-хромиты Удоканского бассейна имеют более высокое отражение при близкой конфигурации спектров. Zn-хромиты месторождения Тарква сходны с удоканскими по значению R , но спектр имеет несколько более выраженную нормальную дисперсию [Weiser, Hirdes, 1997]. Таким образом, имеющийся ограниченный набор данных позволяет предположить, что замещение магния цинком и марганцем приводит к увеличению отражательной способности. Зональные Zn-хромиты Сикесвилля характеризуются широкими вариациями оптических свойств [Wylie et al., 1987]. Их ядро (ZnO 7.84—19.09 мас. %) имеет отражение даже ниже бесцинкового хромита [Cridle, Stanley, 1986]. Хромит внешних зон имеет более низкие содержания ZnO и более высокую отражательную способность (до 20 %). При этом может быть проявлена анизотропия. Цинкохромит из Карелии (ZnO 37.05 мас. %) имеет существенно более низкую отражательную способность по сравнению с бесцинковыми хромитами (см. рис. 4) [Нестеров, Румянцева, 1987]. Цинкохромиты (содержание ZnO около 30 мас. %) из алмазной россыпи Кебрадо-Гранде (Венесуэла) отличаются выраженной нормальной дисперсией [Johan, Ohnenstetter, 2010]. Таким образом, однозначных выводов о влиянии вхождения цинка в структуру хромита сделать пока нельзя.

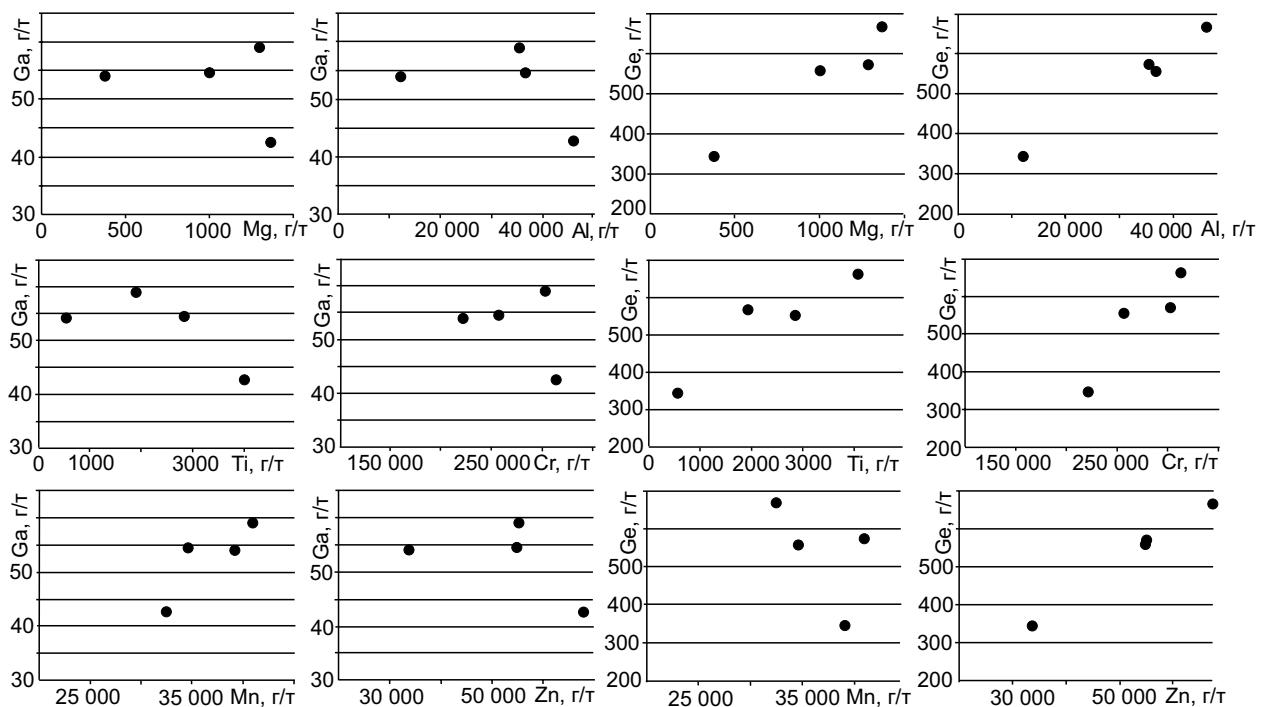


Рис. 9. Бинарные диаграммы состава Zn-хромшпинелидов Удоканского месторождения (по данным ИСП-МС-ЛА).

Происхождение Zn-хромшпинелидов в сакуканской свите. Учитывая вышеизложенное, Zn-хромшпинелиды Удоканского бассейна могли быть образованы 1) при разрушении серпентинизированных ультрамафитов (т. е., хромиты были смесены в осадочный бассейн, уже будучи обогащенными Zn и Mn); 2) при процессах литогенеза в осадочном бассейне и/или 3) в ходе формирования медистых песчаников.

Первую ситуацию мы не можем обсуждать. В настоящее время считается, что осадочный материал Удоканского бассейна имеет гетерогенную природу [Богданов и др., 1973; Подковыров и др., 2006; Ковач и др., 2018]. Но блоки ультраосновных пород, которые могли бы служить источником детритового хромита в Удоканском бассейне, не сохранились либо они не установлены. На основании химического состава хромшпинелидов можно предположить, что это были преддуговые или альпинотипные гарцбургитовые перидотиты, либо островодужные базальты или бониниты.

Хромшпинелиды в осадочных породах Удоканского бассейна обычно приурочены к горизонтам железистых песчаников, где наряду с механическим концентрированием тяжелых минералов (циркона, турмалина, апатита и других) происходило хемогенное осаждение оксигидроксидов железа на геохимическом барьеце река—море [Novoselov et al., 2023]. На основании имеющихся данных об изотопном составе углерода кальцита из песчаников Ункурского месторождения, предполагается присутствие биогенного вещества в осадке. По сравнению с карбонатами морских ($\sim 0\text{ \% PDB}$) и пресноводных водоемов ($-4.93 \pm 2.75\text{ \% PDB}$) [Фор, 1989] здесь наблюдается обогащение легким изотопом ^{12}C , что может быть связано с разложением органического углерода. Очевидно, накопление обломочного материала имело место на фоне специфических химических процессов, сопровождающих осаждение железистого геля в мелководных условиях при участии органического вещества. В эстуариях происходит активное преобразование растворенного в речной воде железа во взвесь, и при солености 15 \% оно почти полностью флоккулирует и при благоприятных условиях осаждается в прибрежной зоне [Гордеев, 1983; Гурский, 2011; Гордеев, Лисицын, 2014]. В отношении марганца и цинка также фиксируется существенное обогащение илового осадка по сравнению с придонными водами. Соосаждение цветных металлов с оксигидроксидами железа доказано экспериментально [Sholkovitz, 1978; Гордеев, 1983; Гурский, 2011; Гордеев, Лисицын, 2014]. Германий также осаждается с Fe(OH)_3 в прибрежной зоне [Burton et al., 1959; Bernstein, 1985]. Поведение галлия, который мигрирует в составе взвесей, на барьеце река—море не столь однозначно [Burton et al., 1959; Борисенок, 1971].

Первоначально процесс коагуляции и раскристаллизации железистого геля происходил в окислительных условиях мелководья в отсутствии восстановителей. Адсорбированные химические элементы

высвобождались в поровый раствор при перекристаллизации геля и его последующей трансформации в гидроксиды, а затем — оксиды железа в условиях литогенеза и раннего диагенеза. Сульфиды на этой стадии не формировались, а дегрит состоял из кварца, полевых шпатов, мусковита, акцессорных циркона, апатита, турмалина. Единственным минералом в осадке, кристаллохимически допускающим цинк в структуру, был хромит, что и могло послужить причиной его диффузии из порового раствора в структуру минерала. Каймы «оцинкования» хромшпинелидов задокументированы в современных осадках [Макеев, Макеев, 2005; Силаев и др., 2008; Johan, Ohnenstetter, 2010; Глухов и др., 2015]. В более древних породах зерна дегритового хромита могут быть полностью преобразованы. Возможность химического преобразования хромита в части замещений в октаэдрической позиции, в которой концентрируются двухвалентные катионы, в условиях метаморфизма фации зеленых сланцев была показана С. Барнес [Barnes, 2000]. Тенденция повышения содержаний цинка от центра к краю зерна хромита из сосуществующих серпентинитов, метапелитов и кварцитов отмечена в работе А. Вили [Wylie et al., 1987]. Вероятно, возникающая зональность распределения цинка в удоканских Zn-хромитах утеряна из-за длительного (почти 2 млрд лет) нахождения хромита в осадке. В качестве ее следов можно рассматривать незначительное увеличение содержаний цинка в хромите на контакте с магнетитом. Аналогичная ситуация отмечалась для Zn-хромитов из древних конгломератов Тарква [Weiser, Hirdes, 1997], которые также незональны.

При позднем диагенезе, происходившем с понижением Eh среды, и зеленосланцевом метаморфизме происходило образование метакристаллов магнетита, в том числе и путем синтаксического нарастания на дегритовый хромит. Этот процесс сопровождался частичным наследованием магнетитом геохимического спектра хромита.

Сульфиды меди осаждались при дальнейшем понижении Eh, сопровождавшемся повышением активности сульфидной серы, на границе обогащенных оксидами железа слоев (red beds) с сероцветными песчаниками. Начало этого процесса, по-видимому, было синхронно с образованием магнетита, о чем свидетельствуют включения сульфидов меди в метакристаллах магнетита [Novoselov et al., 2023]. К этому моменту количество цинка в поровом растворе было незначительным, так как находки сфалерита в рудах являются единичными, а Zn-хромит оказался «запечатанным» в более поздних каймах магнетита. Таким образом, обогащение хромита цинком предшествовало стадии формирования медистых песчаников.

Источником цинка в адсорбированном комплексе железистого геля могли быть речные воды, цинк в которые поступал из разрушающихся магматических минералов. В дальнейшем цинк, так же как и другие элементы, не входящие изоморфно в структуру оксигидроксидов и оксидов Fe^{3+} , высвобождался в раствор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обогащенные цинком хромшпинелиды встречены в различных геологических обстановках. Обычно для них отмечается ассоциация с серпентинизированными ультрамафитами [Thayer et al., 1964; Bevan, Mallison, 1980; Bjerg et al., 1993; Liippo et al., 1995; Мурзин и др., 2005; Weiser et al., 2008; Новоселов и др., 2011; и др.], но также их находки нередки для осадочных пород [Challis et al., 1995; Weiser, Hirdes, 1997; Haugaard et al., 2021; Staddon et al., 2021]. Рассмотренные дегритовые хромиты выявлены в метапесчаниках сакуканской свиты на Удоканском и Ункурском месторождениях медистых песчаников. Минерал тяготеет к прослойям «естественного шлиха», обогащенным цирконом, магнетитом, гематитом, титанитом. Он образует реликтовые субизометричные включения размером до 0.1 мм в ядре метакристаллов магнетита. По данным ЭДА, состав хромита отличается высокими концентрациями цинка (до 11.62 мас. % ZnO) и марганца (до 6.32 мас. % MnO) при практически полном отсутствии магния. По сравнению с ассоциирующим магнетитом хромит существенно обогащен германием (до 666 г/т) и галлием (до 59.1 г/т). Спектры отражения Zn-хромшпинелида демонстрируют некоторые отклонения от справочных данных для хромита [Cridge, Stanley, 1986].

Образование Zn-хромшпинелидов связано с преобразованием дегритового хромита на фоне специфических химических процессов, сопровождающих осаждение и раскристаллизацию железистого геля. При этом происходила десорбция цинка и марганца и их диффузия в хромит из порового раствора. Возникающая при этом зональность распределения цинка, вероятно, утеряна из-за длительного (почти 2 млрд лет) нахождения хромита в осадке. Позднее, с понижением Eh среды и зеленосланцевом метаморфизме, происходило образование метакристаллов магнетита, в том числе и путем синтаксического нарастания на дегритовый хромит. Сульфиды меди осаждались при дальнейшем понижении Eh, сопровождавшемся повышением активности сульфидной серы, на границе красноцветных и сероцветных песчаников.

Авторы благодарны руководству Байкальской горной компании за возможность участвовать в геолого-разведочных работах 2010–2012 гг., компании Тува-Кобальт за предоставленный керновый материал Ункурского месторождения. За консультации и аналитические работы мы признательны В. Ши-

ловских (Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр «Геомодель»), С. Садыкову (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Особую признательность авторы выражают рецензентам.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 22031600292-6.

Дополнительные материалы см.: https://sibran.ru/journals/Suppl_Novoselov_39.pdf

ЛИТЕРАТУРА

Архангельская В.В., Быков Ю.В., Володин Р.Н., Наркелюн Л.Ф., Скурский М.Д., Трубачев А.И., Чечеткин В.С. Удоканско медьное и Катутинское редкометальное месторождения в Читинской области России. Чита, Вост.-Сиб. кн. изд-во, 2004, 520 с.

Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Шиловских В.В., Блинов И.А., Паленова Е.Е. Минералы-концентраты РЗЭ и Th в метапесчаниках Удоканского бассейна (Россия) // Минералогия, 2022, т. 8, № 2, с. 64—82, doi: 10.35597/2313-545X-2022-8-2-6.

Бережная Н.Г., Бибикова Е.В., Сочава А.В., Кирнозова Т.И., Макаров В.А., Богомолов Е.С. Изотопный возраст чинейской подсерии удоканской серии Кодаро-Удоканского прогиба // Докл. АН СССР, 1988, т. 302, № 5, с. 1209—1212.

Богданов Ю.В., Бурьянова Е.З., Кутырев Э.И., Феоктистов В.П., Трифонов Н.П. Стратифицированные месторождения меди СССР. Л., Недра, 1973, 312 с.

Буфеев Ю.В., Щербакова И.П. Геологическая карта СССР м-ба 1:200 000. Серия бодайбинская. Лист О-50-XXXV. Л., ВСЕГЕИ, 1978, 123 с.

Борисенок Л.А. Геохимия галлия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, 230 с.

Володин Р.Н., Чечеткин В.С., Богданов Ю.В., Наркелюн Л.Ф., Трубачев А.И. Удоканско месторождение медистых песчаников (Восточная Сибирь) // Геология рудных месторождений, 1994, т. 36, № 1, с. 3—30

Габлина И.Ф., Василовская Л.В. О первичных формационных признаках пород удоканской серии // Докл. АН СССР, 1988, т. 301, № 5, с. 1175—1178.

Габлина И.Ф., Ермилов В.В. Новые данные о магнетитах рудовмещающих отложений Удокана // Литология и полезные ископаемые, 1990, № 1, с. 119—123.

Глухов Ю., Макеев Б., Варламов Д., Шевчук С., Исаенко С. Хромшпинелиды с цинксодержащими эпигенетическими каймами из девонских конглобрекчий горизонтов россыпепроявления Ичетью (Средний Тиман) // Литосфера, 2015, № 2, с. 103—120.

Гонгальский Б.И. Месторождения уникальной металлогенической провинции Северного Забайкалья. М., ВИМС, 2015, 248 с.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М., Наука, 1983, 160 с.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (5—6), с. 721—744.

Гурский Ю.Н. Влияние раннего диагенеза на преобразование форм химических элементов в системе река—море // Минеральные индикаторы литогенеза: материалы совещания / Ред. Я.Э. Юдович. Сыктывкар, Геопринт, 2011, с. 74—76.

Дунаев А.Ю., Зайков В.В. Хромшпинелиды Иштинского кобальт-медноколчеданного месторождения в ультрамафитах Главного Уральского разлома. Миасс, УрО РАН, 2005, 110 с.

Дунаев А.Ю., Зайков В.В., Котляров В.А., Чурина Е.И. Цинкосодержащие хромшпинелиды гипербазитов Каахемской офиолитовой зоны // Металлогения древних и современных океанов — 2004 / Под ред. В.В. Зайкова, Е.В. Белогу. Миасс, ИМиН УрО РАН, 2004, т. 1, с. 195—202.

Исаев В.А., Малахов И.А., Воронина Л.К. Хромшпинелиды из песчаников кидрясовской свиты нижнего ордовика Южного Урала // Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 5, с. 1205—1209.

Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д., Горюховский Б.М., Подковыров В.Н., Загорная Н.Ю., Плоткина Ю.В. Возраст и источники метапесчаников чинейской подсерии удоканской серии (Алданский щит): результаты геохронологических U-Th-Pb (LA-ICP-MS) и изотопных Nd-исследований // ДАН, 2018, т. 482, № 2, с. 177—180, doi: 10.31857/S086956520003184-5.

Макеев А.Б., Макеев Б.А. Цинковые хромшпинелиды Среднего Тимана и Приполярного Урала // ДАН, 2005, т. 404, № 2, с. 235—240.

Мурзин В.В., Варламов Д.А., Кудрявцев В.И. Хромшпинелиды альбитизированных родингитов и нефритоидов Агардагского проявления медистого золота (Южная Тыва) // Вестник Уральского отделения РМО, 2005, № 4, с. 90—95.

Немеров В.К., Будяк А.Е., Развозжаева Э.А., Макрыгина В.А., Спиридонов А.М. Новый взгляд на происхождение медистых песчаников месторождения Удокан // Известия СО Секции наук о Земле РАН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений, 2009, т. 35, № 2, с. 4—17.

Нестеров А.Р., Румянцева Е.В. Цинкохромит $ZnCr_2O_4$ — новый минерал из Карелии // Записки ВМО, 1987, т. 116, № 3, с. 367—371.

Новоселов К.А., Ермолина О.С., Хворов П.В., Михайлов А.Б. Геологическое строение и минерализация западной части пояса Иломантси (Финляндия) // Литосфера, 2011, № 5, с. 70—79.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Котляров В.А., Шиловских В.В. Бетехтинит из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье, Россия) // Минералогия, 2017, № 2, с. 14—21.

Онищенко С.А. Минералы хрома в отложениях алькесвожской свиты на хребте Малдынырд // Минеральные индикаторы литогенеза: материалы совещания / Ред. Я.Э. Юдович. Сыктывкар, Геопринт, 2011, с. 114—117.

Онищенко С.А. Цинкохромит на золоторудном месторождении Чудное (Приполярный Урал) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшклинские чтения — 2020): материалы конференции. 2020, с. 223—224.

Подковыров В.Н., Котов А.Б., Ларин А.М., Котова Л.Н., Ковач В.П., Загорная Н.Ю. Источники области сноса раннепротерозойских терригенных пород удоканской серии южной части Кодаро-Удоканского прогиба: результаты Sm-Nd изотопно-геохимических исследований // ДАН, 2006, т. 408, № 2, с. 223—227.

Покровский Б.Г., Григорьев В.С. Новые данные о возрасте и геохимии изотопов удоканской серии, нижний протерозой Восточной Сибири // Литология и полезные ископаемые, 1995, № 3, с. 273—283.

Силаев В.И., Шабалин В.Н., Голубева И.И., Хазов А.Ф., Белоусова Е.А. О цинксодержащих и цинкистых хромшпинелидах Тимано-Уральского региона // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008, № 8, с. 6—16.

Федоровский В.С. Стратиграфия нижнего протерозоя хребтов Кодар и Удокан. М., Наука, 1972, 130 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М., Мир, 1989, 590 с.

Юдович Я.Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л., Наука, 276 с.

Чечеткин В.С., Юргенсон Г.А., Наркелон Л.Ф., Трубачев А.И., Салихов В.С. Геология и руды Удоканского месторождения меди (обзор) // Геология и геофизика, 2000, т. 41(5), с. 733—745.

Юргенсон Г.А., Абрамов Б.Н. Минеральный состав железистых песчаников и источники обломочного материала меденосных отложений удоканской серии // Записки РМО, 2000, т. 129, № 2, с. 44—53.

Arai Sh., Ishimaru S. Zincian chromite inclusions in diamonds: Possibility of deep recycling origin // J. Mineral. Petrol. Sci., 2011, v. 106 (2), p. 85—90, doi: 10.2465/jmps.101014.

Barnes S. Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism // J. Petrol., 2000, v. 41 (3), p. 387—409.

Barnes S., Roeder P. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // J. Petrol., 2001, v. 42 (12), p. 2279—2302, doi: 10.1093/petrology/42.12.2279.

Bernstein L. Germanium geochemistry and mineralogy // Geochim. Cosmochim. Acta, 1985, v. 49 (11), p. 2409—2422, doi: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.

Bevan J.C., Mallison L.G. Zinc- and manganese-bearing chromites and associated grossular from Zimbabwe // Mineral. Mag., 1980, v. 43, p. 811—814.

Bjerg E., De Brodtkorb M., Stumpf E. Compositional zoning in Zn-chromites from the Cordillera Frontal Range, Argentina // Mineral. Mag., 1993, v. 57 (386), p. 131—139, doi: 10.1180/minmag.1993.057.386.13.

Bosi F., Biagioli C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup // Eur. J. Mineral., 2019, v. 31, p. 183—192, doi: 10.1127/ejm/2019/0031-2788.

Burton J.D., Culkin F., Riley J.P. The abundances of gallium and germanium in terrestrial materials // Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, v. 16, p. 151—180.

Challis A., Grapes R., Palmer K. Chromian muscovite, uvarovite, and zincian chromite: products of regional metasomatism in northwest Nelson, New Zealand // Can. Mineral., 1995, v. 33, p. 1263—1284.

Colás V., González-Jiménez J.M., Griffin W., Fanlo I., Gervilla F., O'Reilly S., Pearson N., Kerestdjian Th., Proenza J.A. Fingerprints of metamorphism in chromite: New insights from minor and trace elements // Chem. Geol., 2014, v. 389, p. 137—152, doi: 10.1016/j.chemgeo.2014.10.001.

Cookenboo H.O., Bustin R.M., Wilks K.R. Detrital chromian spinel compositions used to reconstruct the tectonic setting of provenance; implications for orogeny in the Canadian Cordillera // J. Sediment. Res., 1997, v. 67, p. 116—123, doi: 10.1306/D4268509-2B26-11D7-8648000102C1865D.

Criddle A.J., Stanley C.J. The quantitative data file for ore minerals of the Commission on Ore Microscopy of the IMA. London, Br. Mus. (Nat. Hist.), 1986, 420 p.

Eales H.V. The application of reflectivity measurements to the study of chromiferous spinels // Can. Mineral., 1980, v. 18, p. 17—23.

Fanlo I., Gervilla F., Colás V., Subías I. Zn-, Mn- and Co-rich chromian spinels from the Bou-Azzer mining district (Morocco): Constraints on their relationship with the mineralizing process // Ore Geol. Rev., 2015, v. 71, p. 82—98, doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.05.006.

- Groves D.I., Barrett F.M., Binns R.A., McQueen K.G.** Spinel phases associated with metamorphosed volcanic-type iron-nickel sulfide ores from Western Australia // Econ. Geol., 1977, v. 72, p. 1224—1244.
- Johan Z., Ohnenstetter D.** Zincochromite from the Guaniamo River diamondiferous placers, Venezuela: Evidence of its metasomatic origin // Can. Mineral., 2010, v. 48, p. 361—374, doi: 10.3749/cammin.48.2.361.
- Haugard R., Waterton P., Ootes L., Pearson D.G., Luo Y., Konhauser K.** Detrital chromites reveal Slave craton's missing komatiite // Geology, 2021, v. 49 (9), p. 1079—1083, doi: 10.1130/G48840.1.
- Hisada K., Arai S.** Detrital chrome spinels in the Cretaceous Sanchu sandstone, central Japan: indicator of serpentinite protrusion into a fore-arc region // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 1993, v. 105 (1—2), p. 95—109, doi: 10.1016/0031-0182(93)90109-V.
- Lee Y.** Geotectonic significance of detrital chromian spinel: a review // Geosci. J., 1999, v. 3, p. 23—29, doi: 10.1007/BF02910231.
- Liipo J., Vuollo J., Nykanen V., Piirainen T.** Zoned Zn-rich chromite from the Naataniemi serpentinite massif, Kuhmo greenstone belt, Finland // Can. Mineral., 1995, v. 33, p. 537—545.
- López-Benito A., Gervilla F., Catalina J., Castroviejo R.** Chromite typology and composition characterized through multispectral specular reflectance // Ore Geol. Rev., 2017, v. 89, p. 132—142, doi: 10.1016/j.oregeorev.2017.06.010.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R.** Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 1255—1273, doi: 10.1016/0016-7037(72)90048-8.
- Moore A.** Zinc-bearing chromite (donathite?) from Norway: a second look // Mineral. Mag., 1977, v. 41, p. 351—355.
- Mukherjee R., Mondal S., González-Jiménez J., Griffin W., Pearson N., O'Reilly S.** Trace-element fingerprints of chromite, magnetite and sulfides from the 3.1 Ga ultramafic—mafic rocks of the Nuggihalli greenstone belt, Western Dharwar craton (India) // Contrib. Mineral. Petrol., 2015, v. 169, 59, doi: 10.1007/s00410-015-1148-1.
- Nadol P., Angerer T., Mauk J., French D., Walshe J.** The chemistry of hydrothermal magnetite: a review // Ore Geol. Rev., 2014, v. 61, p. 1—32.
- Novoselov K., Belogub E., Shilovskikh V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K.** Origin of ironstones of the Udokan Cu deposit (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS // J. Geochem. Explor., 2023, v. 249, 107221, doi: 10.1016/j.gexplo.2023.107221.
- Pal D., Sarkar B.Ch., Ghosh S., Sen R., Jana A., Mukhopadhyay S., Sinha D.** Geochemistry of detrital zinc-rich chromite in conglomerates from eastern India // Mineral. Mag., 2022, v. 86 (2), p. 214—221, doi: 10.1180/mgm.2022.12.
- Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J.** Iolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data // J. Anal. At. Spectrom., 2011, v. 26, p. 2508—2518.
- Perelló J., Sillitoe R., Yakubchuk A., Valencia V., Cornejo P.** Age and tectonic setting of the Udokan sediment-hosted copper-silver deposit, Transbaikalia, Russia // Ore Geol. Rev., 2017, v. 86, p. 856—866, doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.11.004.
- Pober E., Faupl P.** The chemistry of detrital chromian spinels and its implications for the geodynamic evolution of the Eastern Alps // Geol. Rundsch., 1988, v. 77, p. 641—670, doi: 10.1007/BF01830175.
- Sholkovitz E.R.** The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // Earth Planet. Sci. Lett., 1978, v. 41, p. 77—86, doi: 10.1016/0012-821X(78)90043-2.
- Staddon L.G., Parkinson I.J., Cavosie A.J., Elliott T., Valley J.W., Fournelle J., Kemp A., Shirey S.B.** Detrital chromite from Jack Hills, Western Australia: signatures of metamorphism and constraints on provenance // J. Petrol., 2021, v. 62 (12), doi: 10.1093/petrology/egab052.
- Thayer T.P., Milton Ch., Dinnin J., Rose H.** Zincian chromite from Outokumpu, Finland // Am. Mineral., 1964, v. 49 (9—10), p. 1178—1183.
- Venier M., Ziberna L., Princivalle F., Petrelli M., Lugh V., Logvinova A., Sobolev N., Turco G., Lenaz D.** Trace elements in chromian spinels from four Siberian kimberlites // Minerals, 2022, v. 12, doi: 10.3390/min12111439.
- Weiser Th., Hirdes W.** Zinc-rich chromite from Paleoproterozoic conglomerates at Tarkwa gold mine, Ghana // Can. Mineral., 1997, v. 35, p. 587—595.
- Weiser Th., Kojonen K., Lodziak J.** New data of eskolaite, Zn-bearing chromite, willyamite and ullmannite from the Outokumpu mine, eastern Finland // Bull. Geol. Soc. Finl., 2008, v. 80, p. 5—18.
- Wylie A.G., Candela P.A., Burke T.M.** Compositional zoning in unusual Zn-rich chromite from the Sykesville district of Maryland and its bearing on the origin of “ferritchromit” // Am. Mineral., 1987, v. 72, p. 413—422.
- Zientek M., Chechetkin V., Parks H., Box S., Briggs D., Cossette P., Dolgopolova A., Hayes T., Seltmann R., Syusyura B., Taylor C., Wintzer N.** Assessment of undiscovered sandstone copper deposits of the Kodar-Udokan area, Russia, Chapter M of Global Mineral Resource Assessment, 2014, 134 p., doi: 10.3133/sir20105090M.