

Микровключения и элементы-примеси в кристаллах касситерита месторождения Каньон, Магаданская область

Аннотация. Изучены микровключения и элементы-примеси в кристаллах касситерита месторождения Каньон. Месторождение расположено в Сеймчанском оловоносном районе Магаданской области и относится к апоскарновому-оловянному промышленному типу редкометалльно-вольфрам-оловянной формации. Электронно-микроскопическими исследованиями (РЭМ) в касситерите установлены микровключения самородного олова (впервые), уранинита, кварца, алюмосиликата, вольфрам- и железосодержащих минералов, сфалерита. Методом ЛА-ИСП-МС в кристаллах касситерита установлены 16 элементов-примесей с содержанием выше 1 мг/кг. Содержания Mg, Al, Mn, Zn, Ga, Ta, Pb менее 10 мг/кг и фиксируются в отдельных измерениях. Содержания Hf, V, Zr, Nb, U менее 100 мг/кг, а Ti, Fe, Sb и W находятся в диапазоне 217–792 мг/кг. Математическими методами определены особенности распределения содержаний элементов, их корреляционные связи, сделаны предположения о возможных минеральных микровключениях.

Ключевые слова: месторождения олова, касситерит, элементы-примеси, микровключения, Магаданская область.

ПЕТРОЧЕНКОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой¹, p-d-a@mail.ru

ФОМИНА МАРИНА ИВАНОВНА, кандидат геолого-минералогических наук, учёный секретарь², fomina@tsnigri.ru

ЧИЖОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник³, tchijova@igem.ru

¹ ФГБОУ ВО Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе (МГРИ), г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» (ФГБУ «ЦНИГРИ»), г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), г. Москва

Microinclusions and trace elements in cassiterite crystals of the Kanyon deposit, Magadan Region

D. A. PETROCHENKOV¹, M. I. FOMINA², I. A. CHIZHOVA³

¹ Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University (MGRI), Moscow

² Federal State Budgetary Institution "Central Research Institute of Geological Prospecting for Base and Precious Metals" (TsNIGRI), Moscow

³ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow

Annotation. Microinclusions and trace elements in cassiterite crystals from the Kanyon deposit were studied. The ore deposit is located in the Seimchan tin-bearing district of the Magadan Region and belongs to the aposkarn tin industrial type of the rare metal-tungsten-tin formation. Electron microscopy (SEM) studies of the cassiterite revealed microinclusions of native tin (the first), uraninite, quartz, aluminosilicate, tungsten- and iron-bearing minerals, and sphalerite. Using the LA-ICP-MS technique, 16 trace elements with contents exceeding 1 mg/kg were detected in the cassiterite crystals. The contents of Mg, Al, Mn, Zn, Ga, Ta, and Pb are less than 10 mg/kg and are recorded sporadically in individual measurements. The contents of Hf, V, Zr, Nb, and U are less than 100 mg/kg, and those of Ti, Fe, Sb, and W range from 217 to 792 mg/kg. Mathematical methods were used to determine the distribution patterns of the element contents and their correlations, and hypotheses were made regarding possible mineral microinclusions.

Key words: tin deposits, cassiterite, impurity elements, microinclusions, Magadan region.

Месторождение Каньон расположено в Сеймчанском оловоносном районе Магаданской области, оно было открыто в 1941 г. Е. Я. Радиным. Район расположен вдоль южной границы Колымского массива, преимущественно в пределах Чалбыга-Бургалийской переходной зоны. Месторождение связано с известковыми скарнами, расположенными в пермских осадочных породах, и приурочено к юго-западной части Большеканьонского рудного узла, окружающего раннемеловой гранитный массив Большой Каньон. Наиболее интенсивное оловянное оруденение локализовано в пределах Каньонского рудного поля, вытянутого в меридиональном направлении вдоль западной границы интрузива [3].

Основная часть рудных тел – пластообразные протяжённые до сотен метров залежи оловорудных скарнов, залегающих согласно с вмещающими породами. Мощность их достигает 20–25 м, по падению они прослежены на первые сотни метров. В скарнах присутствуют волластонит, везувиан, гроссуляр, андрадит, салит, скаполит, геденбергит, малайит, кальцит, кварц. В этап формирования боросиликатных метасоматитов образованы аксинит, данбурит, датолит, турмалин. В скарновых залежах развита тонкая вкрапленность касситерита. Встречаются гнёзда, линзы, жилы кварц-мусковитового, кварц-турмалинового, кварц-сульфидного, кварц-карбонатного, кварц-флюоритового состава с вкрапленностью касситерита с размером кристаллов от 0,1 до 20 мм. Для месторождения характерны уникальные по размерам кристаллы малайита (до 20 мм), геденбергита (до 200 мм). Коллекционный интерес представляют кристаллы полихромного везувиана и граната гроссуляр-андрадитового состава (рис. 1).

При изучении месторождения в 70–80 годы XX столетия [3] установлено, что минералы рудного этапа сформировались в следующие стадии: грейзеновую, касситерит-грейзеновую (основная стадия), кварц-турмалин-касситеритовую, раннюю сульфидную, позднюю сульфидную, кварц-кальцит-флюоритовую. Температура кристаллизации минералов постепенно уменьшалась от 445–420 °С для грейзеновой стадии до 250–170 °С для кварц-кальцит-флюоритовой. Основными минералами оловянных руд являются: кварц, мусковит, сидерофиллит, турмалин, касситерит, арсенопирит, пирротин, сфалерит, флюорит, хлорит, кальцит; второстепенными – апатит, альбит, калий-натровый полевой шпат, халькопирит, антимонит, си-

дерит. Месторождение относится к апоскарново-оловянному промышленному типу редкометалльно-вольфрам-оловянной формации [7, 10].

Задачами данных исследований являлись изучение микровключений и элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения Каньон, выявление их типоморфных признаков.

В настоящее время изучены также касситериты двадцати одного месторождения, включающие редкометалльные пегматиты (3), олово-кварцевый (8), олово-грейзеновый (4), апоскарново-оловянный (3) и олово-силикатный (2) промышленные типы. Это позволяет с использованием факторного анализа определить геохимическую специализацию касситерита как отдельных месторождений, так и промышленных типов в целом.

Методы исследования. Образцы для исследований предоставлены Музеем естественной истории СВКНИИ ДВО РАН (г. Магадан). Изучены 4 кристалла касситерита размером от 5 до 7 мм, расположенные в рудном скарне. Для них характерно зональное строение, проявленное в присутствии непрозрачных чёрных, коричневых и прозрачных серых, оранжевых зон. Комплекс исследований проведён в лабораториях МГРИ, ФГБУ «ВИМС», ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва).

Изучение структурных особенностей и микровключений в касситерите проведено в ФГБУ «ВИМС» на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SM-32 (Китай) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом и энергодисперсионным спектрометром Ultim Max 65. Диаметр зонда 3–5 мкм; программное обеспечение Aztec ЭДС компании Oxford Instruments Nano Analysis (Великобритания); аналитик Н. Н. Кривощёков. Анализировались образцы в обратнорассеянных электронах (ОРЭ), вторичных электронах (ВЭ), установлены содержания химических элементов по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии.

Аналитические исследования по определению элементов-примесей в касситерите выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» А. М. Исмагуловым. Определение содержания элементов-примесей осуществлялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, с приставкой лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС). Измерения проводились на квадрупольном масс-спек-

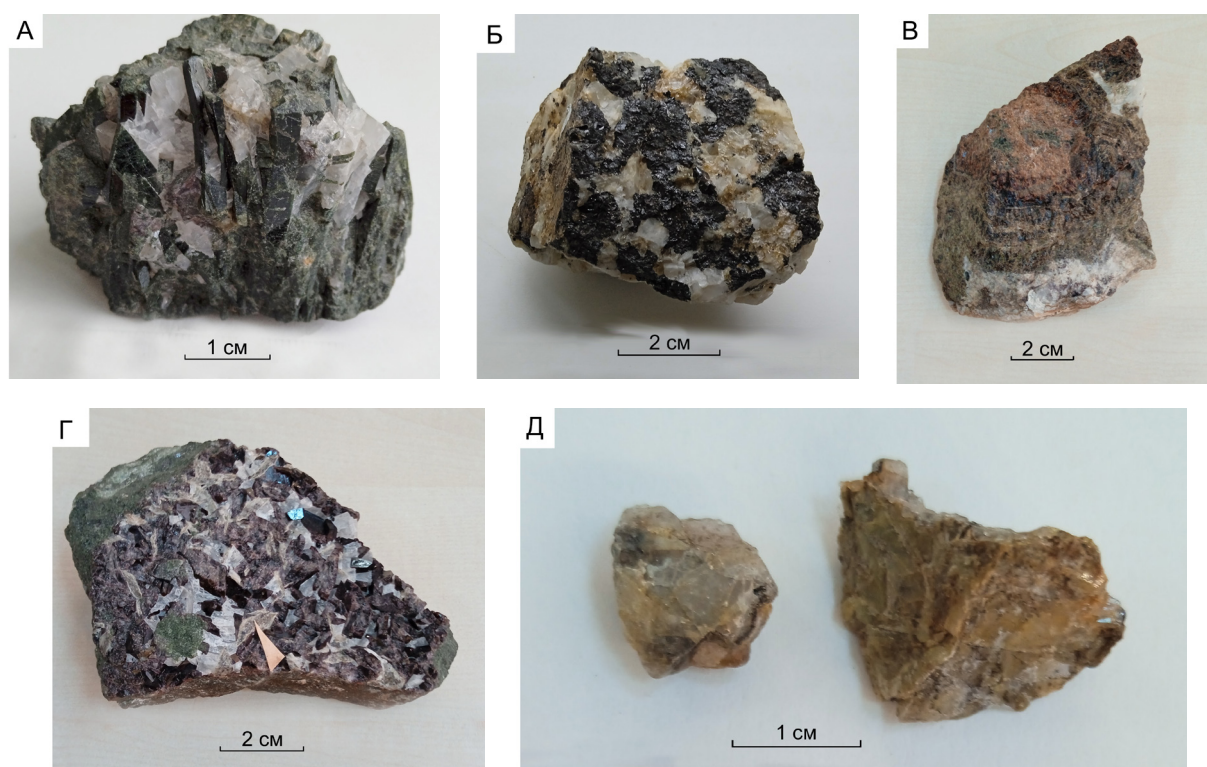


Рис. 1. Коллекционные образцы руд с месторождения Каньон:

А – геденбергитовый скарн; Б – прожилок кварца в скарне с касситеритом и халькопиритом; В – гранатовый скарн; Г – кварцевый прожилок в скарне с касситеритом и малахитом (указан стрелкой); Д – кристаллы малахита; место хранения: А, Б – Геологический музей Магаданского филиала ФГУ ТФГИ по ДВФО; В–Д – Литотека ФГБУ «ВИМС». Фото А. А. Петроченкова

тронетре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e (Perkin Elmer, США). Для лазерного пробоотбора применялась приставка NWR 213 (New Wave Research). Диаметр пятна лазерного луча составил 80 мкм. В каждой намеченной точке (около 500 мкм) проводились 3 измерения. Градуировку осуществляли по твёрдому стандартному образцу NIST SRM 610.

Чувствительность метода на элементы-примеси в касситерите (в мг/кг): Li – 2, Be – 20, Mg – 2, Al – 10, Si – 1000, P – 60, S – 500, Cl – 500, K – 5, Ca – 1000, Sc – 5, Ti – 5, V – 5, Cr – 5, Mn – 2, Fe – 10, Cu – 1, Zn – 1, Ga – 1, Ge – 5, As – 5, Se – 20, Rb – 1, Sr – 1, Y – 1, Zr – 1, Nb – 1, Rb – 1, Mo – 1, Ag – 1, In – 0,1, Sb – 1, Cs – 1, Ba – 0,5, Hf – 0,1, Ta – 0,1, W – 0,1, Pb – 0,1, Bi – 0,1, Th – 0,1, U – 0,1. Ошибка анализа для большинства элементов составляла до 10 % и зависела от их содержания. Содержание ряда элементов измерить с удовлетворительным пределом обнаружения невозможно из-за на-

ложения от матрицы пробы: Co, Ni – наложение от двухразрядного олова, In – изобарное наложение. Из-за наличия микровключений касситерит неоднородный, поэтому внутри некоторых измерений отмечается изменение содержания W на величину одного-двух порядков.

Значения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита обработаны математическими методами, используемыми в геологии [5, 13]. Были определены следующие математические показатели, характеризующие геохимические выборки: среднее – $C_{\text{ср}}$, минимальное – $C_{\text{мин}}$, максимальное – $C_{\text{мак}}$ содержания элемента; среднеквадратичное отклонение – СКО; коэффициент вариации – КВ; коэффициент асимметрии, отнесённый к его ошибке, – А/ош; коэффициент эксцесса, отнесённый к его ошибке, – Э/ош; установлено соответствие распределения значений содержаний нормальному закону – Норм. $C_{\text{ср}}$, $C_{\text{мин}}$, $C_{\text{мак}}$, СКО измерялись в мг/кг, КВ – в %, А/ош и Э/ош –

безразмерные показатели. Параметр Норм принял 2 значения: соответствует нормальному закону – да, и не соответствует – нет.

Значения C_{cp} условно разделены (в мг/кг): очень низкие – n , низкие – $n0$, невысокие – $n00$, высокие – $n000$, очень высокие – $n0000$. Значения КВ разделены (в %): очень низкие – до 50, низкие – 51–100, высокие – 101–200, очень высокие – больше 201. В соответствии со значениями КВ выборка разделяется (в %): однородная – КВ меньше 100, неоднородная – 101–200, очень неоднородная – больше 201. Важной характеристикой является различие значений содержаний в пределах точек наблюдения (три измерения в зоне размером около 500 мкм). Условно для содержаний выше 0,00 n мг/кг различия значений до полуторакратного являются очень близкими, от 1,6 до 2 – близкими, от 2,1 до 3 – значительными и более трёхкратного – очень значительными. Единичные значения содержаний элементов, превышающие трёхкратное значение СКО, рассматривались как «ураганные», но из математической обработки они не исключались.

Значения A/σ и \mathcal{E}/σ характеризуют степень отклонения распределения содержаний элементов выборки от нормального закона. При значении менее трёх (критическое значение согласно критерию нормальности по асимметрии и эксцессу [13]) выборка подчиняется нормальному закону распределения, при значении 3 и более – не подчиняется. При положительном значении A/σ в выборке преобладают содержания ниже среднего; при отрицательном значении – выше среднего. При положительном значении A/σ содержания выше среднего отличаются от него более значительно, чем содержания ниже среднего; при отрицательном значении A/σ большее отличие характерно для содержаний ниже среднего. При положительном значении \mathcal{E}/σ содержания концентрируются около среднего; при отрицательном значении \mathcal{E}/σ распределение значений более равномерное.

Чем выше значения A/σ и \mathcal{E}/σ , тем больше отклоняется распределение выборки от нормального закона. Условно можно разделить значения A/σ и \mathcal{E}/σ на: очень низкие – 0–1,5, низкие, соответствующие нормальному закону распределения – 1,6–2,9, высокие – 3–6, очень высокие – больше 6. Установлены корреляционные связи элементов (парная корреляция) положительные и отрицательные при значениях выше (равные) крити-

ческого. При значениях 0,7 и выше корреляционные связи считались сильными, при значениях ниже 0,7 – слабыми.

С учётом значений содержаний, однородности распределения их в пределах точек наблюдения и в кристалле, корреляционных связей элементов, близости строения атомов (размер, валентность) с атомом Sn сделаны предположения о форме нахождения элемента в касситерите (вхождение в структуру или в состав микровключения). На основании химического состава, корреляционных связей элементов, а также с учётом анализа ранее опубликованных работ по данной тематике [1–4, 6, 8, 9, 11, 12] выдвинуты гипотезы о минеральном составе микровключений в касситерите.

Микровключения в кристаллах касситерита. В изученных кристаллах установлены различные виды включений. Большинство из них газожидкие, реже газожидкие с твёрдой фазой и различные минеральные включения. По данным опубликованных работ [1–4, 6, 8, 14, 15], в кристаллах касситерита было установлено около шестидесяти минералов. Основное количество и разнообразие минеральных включений связано с микровключениями. Ультрамикровключения (размером менее 0,5 мкм) в касситерите остаются в настоящее время крайне слабоизученными [9].

Как показали исследования, большинство включений образовались одновременно с кристаллами касситерита и позднее в результате их перекристаллизации (сингенетические). Они расположены в зонах роста, порах, микрizonaх деформаций, микротрещинах [8]. Минеральные включения, образованные до касситерита (протогенетические), весьма ограничены. Минералы высокотемпературные, связаны с начальными этапами формирования месторождения и расположены, как правило, во внутренних частях кристалла.

В касситерите могут присутствовать разнообразные включения, образованные после формирования кристаллов (эпигенетические). Они расположены в трещинах (микротрещинах) кристаллов, возникших в результате тектонических деформаций и обусловлены привнесением вещества поздними растворами. Минералы, как правило, низкотемпературные, связаны с завершающими этапами формирования месторождения.

В изученных кристаллах касситерита месторождения Каньон установлено большое количество микропор и микротрещин. Микропоры изометричной и сильновытянутой формы с извилистым

и ровным контуром, размером от 2 до 100 мкм. Для отдельных участков кристаллов характерны скопления микротрещин с близкой ориентировкой, более крупные из которых шириной до 85 мкм. В кристаллах обнаружены микровключения самородного олова, вольфрам- и железосодержащих минералов, кварца, уранинита, сфалерита (рисунки 2, 3).

Самородное олово установлено в микротрещинах и микропорах. Выделения изометричной и удлинённой сложной формы с ровным контуром, размером от 10 до 200 мкм, в ОРЭ белого цвета с

химическим составом (в мас.%): О – от 0,2 до 9,5, Sn – от 90,5 до 99,8. Выделения неоднородные, состоят из срастания микронных (около 1 мкм) частичек (см. рисунки 2, А–В и 3, А, Б, Д, Е). В настоящее время самородное олово как минеральный вид установлено в россыпях, коренных проявлениях, в гранитах и кварцевых жилах [2]. В кристаллах касситерита самородное олово ранее не фиксировалось, и как следствие условия его образования не изучались. Можно предположить, что образование самородного олова связано с возникновением восстановительной среды в микро-

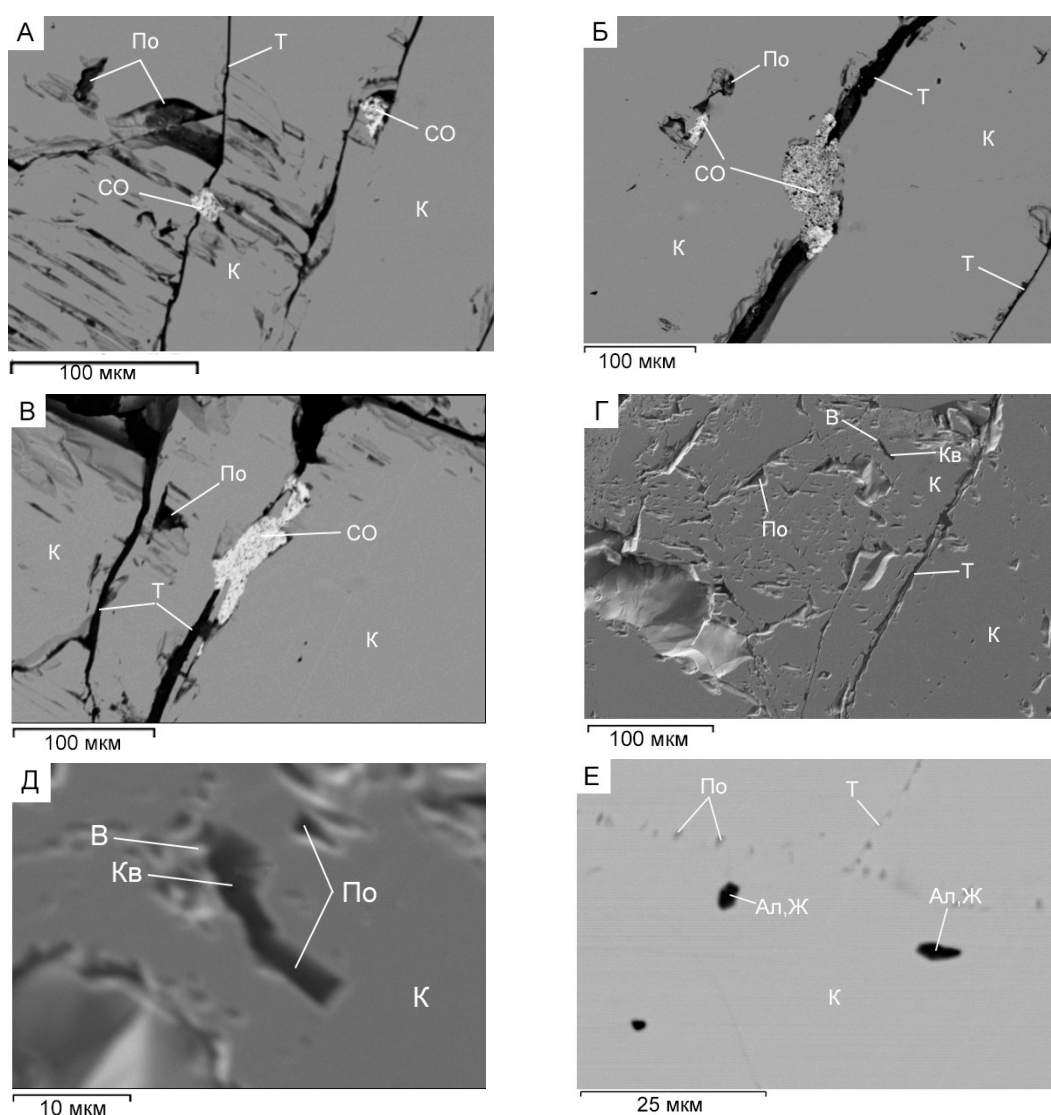


Рис. 2. Фрагменты кристаллов касситерита (К) месторождения Каньон с микровключениями самородного олова (СО), вольфрамсодержащего минерала (В), кварца (Кв), алюмосиликата (Ал), железосодержащего минерала (Ж) (А–Е); РЭМ, А–В, Е – ОРЭ, Г, Д – ВЭ; По – микропоры, Т – микротрещины

фрагментах кристалла при повышенных температурах (около 700 °С). Восстановительной средой могли являться микровключения аморфного углеродистого вещества, графита и графитизированного углеродистого вещества, часто присутствующие в касситерите [10]. Нагрев кристаллов скорее всего произошёл из-за внедрения даек. Содержания кислорода вероятнее всего связаны с касситеритом. Отметим, что известен также минерал ромаркит (SnO), присутствие которого нельзя исключать в выделениях самородного олова.

Вольфрамсодержащее микровключение размером около 10 мкм установлено в микропоре (см. рис. 2, Г, Д), имеет состав (в мас.%): O – 56,8, Sn – 16,8, W – 26,4. Присутствие Sn можно объяснить попаданием в спектр касситерита, в котором находится микровключение. Учитывая отсутствие содержаний Fe и Mn, а также неопределяемость H, его химический состав более всего соответствует тунгститу ($WO_2(OH)_2$).

В микропорах, расположенных вдоль микротрещин, и в микротрещинах касситерита обнаружены микровключения кварца (см. рисунки 2, Д; 3, В–Е). Для них характерна вытянутая вдоль микротрещин форма и ширина до 400 мкм. В ОПЭ и ВЭ микровключения чёрного цвета. Элементы-примеси в кварце не фиксируются. Микровключения кварца, по-видимому, широко распространены в касситерите, на это указывают содержания Si во многих спектрах.

В микропоре присутствует микровключение белого цвета в ОПЭ, сложной формы, размером около 5 мкм (см. рис. 3, Г). По составу оно соответствует ураниниту (UO_2) (в мас.%): O – 16,7, U – 83,3. Микровключения уранинита фиксировались ранее и в кристаллах касситерита других месторождений [8].

В одном из фрагментов кристалла (см. рис. 2, Е) в микропорах овальной формы размером 3,5 и 6 мкм по удлинению установлены содержания (в мас.%): O – 35,53, 36,95, Na – 0,62, 0,74, Mg – 0,51, 0,57, Al – 3,32, 4,24, Si – 11,31, 15,6, Cl – 1,05, 1,39, K – 1,11, 1,29, Ca – 4,88, 6,83, Mn – 0,34, 0,49, Fe – 15,77, 21,42, Ni – 0,35, 0, Sn – 25,21, 10,47. Большое количество элементов указывает на полиминеральный агрегат, расположенный в микропорах. Содержания Sn связаны с касситеритом. Na, Mg, Al, Si, K, Ca могут быть связаны с алюмосиликатом. Учитывая состав руд, можно предположить мусковит ($KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$), калий-натро-

вый полевой шпат ($(Na_2K)AlSi_3O_8$), сидерофиллит ($KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$). Повышение содержания Al и Si установлены и в другом фрагменте касситерита вместе с самородным оловом, расположенным в микротрещине (см. рис. 3, Е).

Высокие содержания Fe указывают на железосодержащий минерал. Как показали исследования [1, 2, 4, 8], лишь небольшая часть железа (менее 0,5 мас.%) в виде Fe^{3+} входит в касситерит изоморфно и нерегулярных гематитовых структурных встроок. Для касситерита характерны магнетит ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$), гематит (Fe_2O_3), гётит ($FeO \cdot OH$), станнаты ($FeSnO_3$, $FeSn_2O_4$), гидростаннаты ($FeSn(OH)_6$) [1, 2]. Преобладают более поздние эпигенетические микровключения, отлагающиеся в микротрещинах кристаллов.

Повышенные содержания Ca могут быть связаны с алюмосиликатами, гидростаннатом ($CaFeSn(OH)$), на который может указывать положительная корреляционная связь кальция и железа. Отметим повышенные содержания Cl с присутствием повышенных содержаний K, а также Na. Ранее были установлены в касситерите микровключения сильвина (KCl) и галита (NaCl), образовавшиеся в результате раскристаллизации гидротермальных растворов в газовой-жидких включениях [8, 15]. Повышенные содержания Na (5,68, 6,07 мас.%), при низких содержаниях Al (0,44, 0,40 мас.%) и Si (0,59, 0,50 мас.%) были зафиксированы и в другом фрагменте касситерита в ассоциации с самородным оловом (см. рис. 3, Е).

В этом же фрагменте фиксируются высокие содержания S (30,19, 28,1 мас.%), Fe (7,68, 7,38 мас.%), Zn (52,43, 52,53 мас.%), что указывает на микровключения сфалерита (ZnS), в который может входить и Fe. Размер микровключений менее 4 мкм. Агрегат самородного олова и микровключения сфалерита находятся в микротрещине, выполненной кварцем, что указывает на их более позднее по отношению к касситериту образование.

Можно предположить, что микровключения вольфрамсодержащего минерала и частично кварца, алюмосиликата образовались сингенетично с касситеритом в рудный этап минералообразования в процессе роста кристаллов. Микровключения самородного олова, уранинита, сфалерита, железосодержащих минералов, частично кварца и алюмосиликата образованы в результате перекристаллизации касситерита и позднее, с привнесением химических элементов гидротермальными растворами, циркулирующими в его микротрещинах.

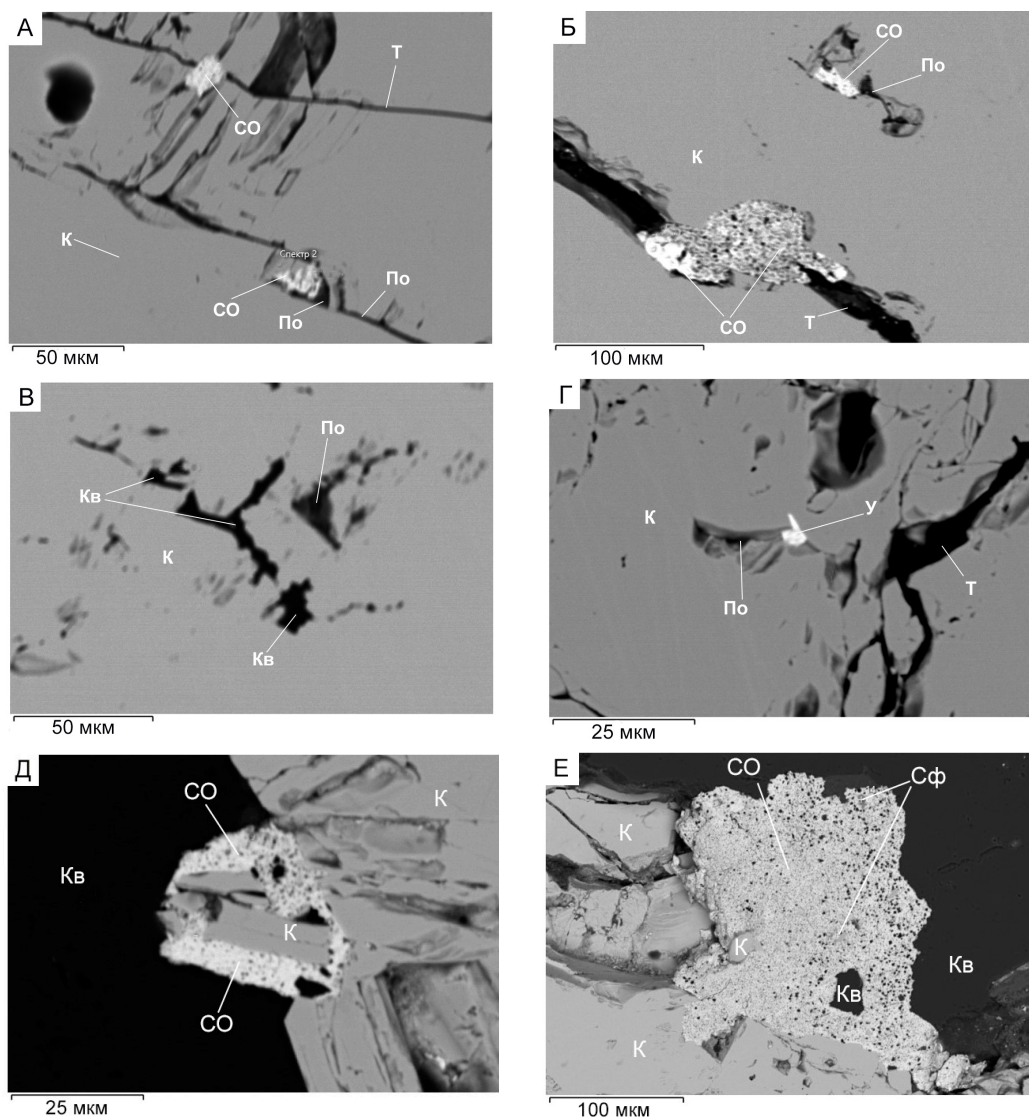


Рис. 3. Фрагменты кристаллов касситерита (К) месторождения Каньон с микровключениями самородного олова (СО), уранинита (У), кварца (Кв), сфалерита (Сф) (А–Е). РЭМ, ОРЭ; По – микропоры, Т – микротрещины

Элементы-примеси в кристаллах касситерита. В касситерите из месторождений различных промышленных типов обнаружены 48 элементов-примесей. Из них постоянными и часто встречаемыми являются: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, In, Ta, W, Th, U [2, 4]. Элементы-примеси находятся в касситерите в составе включений: минеральных; газовой-жидких, представляющих собой реликты гидротермальных растворов, из которых происходил рост кристаллов; входят в его структуру.

В структуру касситерита элементы-примеси: могут входить изоморфно, замещая атомы олова;

в виде нерегулярных гематитовых (Fe), тапиолитовых (Ta, Nb) и рутиловых (Ti) встроек; занимать пространство в полых структурных каналах. В решётку касситерита могут входить Ti, V, Cr, Fe, Zr, Nb, In, Ta, W, U [1, 2, 4, 6, 8].

В касситерите месторождения Каньон установлены содержания выше 1 мг/кг у шестнадцати элементов-примесей: Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn, Ga, Zr, Nb, Sb, Hf, Ta, W, Pb, U. Содержание Sn находится в диапазоне от 783 000 до 787 000 мг/кг. Mg, Al, Mn, Zn, Ga, Ta, Pb присутствуют в отдельных измерениях с очень низкими и низкими, не превышающими 22 мг/кг, содержаниями. Они вхо-

дят в состав микровключений, а Та, возможно, и в структуру касситерита. Содержания остальных элементов фиксировались во всех измерениях и были обработаны математическими методами (таблицы 1, 2).

Содержания Тi невысокие, в среднем 622 мг/кг, находятся в диапазоне от 252 до 944 мг/кг, распределение однородное (КВ – 35 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). В пределах кристалла значения содержаний преимущественно близки, отличаются от 1,1 до 1,7 раза. Значения А/ош (-0,5), Э/ош (-0,9) отрицательные, существенно ниже критического. Количество значений выше и ниже среднего близко, также как их отличия от него. Установлены корреляционные связи Тi положительные сильные с Nb (0,74), слабые с W (0,51), U (0,60) (см. табл. 2). Тi преимущественно входит в структуру касситерита и, возможно, в состав микровключений, ассоциирует с Nb, W, U. Учитывая отсутствие корреляционных связей Тi с Fe, наиболее вероятны микровключения рутила (TiO₂), часто фиксируемые в касситерите. Электронно-микроскопическим методом включения минералов Тi не были установлены, возможно из-за их крайне малого размера.

Содержания V низкие, в среднем 30 мг/кг, находятся в диапазоне от 8 до 49 мг/кг, распределение однородное (КВ – 44 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). Содержания в пределах кристалла могут быть очень близкими, отличаться в 1,1–1,3 раза, и отличаться в 1,9–2,1 раза. Значения А/ош (-0,5), Э/ош (-1,0) отрицательные, су-

щественно ниже критического. Преобладают содержания выше среднего, и они отличаются от него на меньшую величину. Корреляционные связи V положительные слабые с Fe (0,55) (см. табл. 2). V, вероятно, входит в структуру касситерита и в состав микровключений, ассоциирует с Fe. Корреляционная положительная связь V с Fe позволяет предположить вхождение его в минералы железы.

Содержания Fe невысокие, в среднем 792 мг/кг, находятся в диапазоне от 128 до 3050 мг/кг, распределение неоднородное (КВ – 120 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). В пределах кристалла значения содержаний отличаются от 1,1 до 2,3 раза. Значение А/ош (2,2) положительное, близкое к критическому, Э/ош (0,4) положительное существенно его ниже. Значительно преобладают содержания ниже среднего, и они отличаются от него на меньшую величину. Можно выделить одно «ураганное» значение – 3050 мг/кг, которое указывает на микровключение. Корреляционные связи Fe положительные слабые с V (0,55), отрицательные слабые с W (-0,56), U (-0,51) (см. табл. 2). Fe входит в структуру касситерита и в состав микровключений, ассоциирует с V.

Содержания Zr низкие, в среднем 58 мг/кг, находятся в диапазоне от 17 до 142 мг/кг, распределение однородное (КВ – 73 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). В пределах кристалла содержания близкие, отличаются от 1,1 до 1,8 раза. Значение А/ош (1,8) положительное, Э/ош (-0,4) отрицательное, значительно ниже критиче-

Табл. 1. Характеристики распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения Каньон

Элементы	Характеристики (n = 15)							
	C _{ср}	C _{мин}	C _{макс}	СКО	КВ	А/ош	Э/ош	Норм
Ti	622	252	944	217	35	-0,5	-0,9	да
V	30	8	49	13	44	-0,5	-1,0	да
Fe	792	128	3050	947	120	2,2	0,4	да
Zr	58	17	142	42	73	1,8	-0,4	да
Nb	25	8	48	13	51	0,3	-1,0	да
Sb	217	48	539	418	69	0,7	-0,7	да
Hf	5	1	11	4	76	1,1	-0,9	да
W	762	8	2020	781	102	0,6	-1,3	да
U	63	6	142	49	77	0,3	-1,4	да

Примечание. n – число измерений 15.

Табл. 2. Корреляционные связи элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения Каньон

Элемент	Ti	V	Fe	Zr	Nb	Sb	Hf	W	U
Ti	1	-0,32*	-0,36	0,26	0,74	0,11	0,14	0,51	0,60
V	-0,32	1	0,55	0,30	-0,34	-0,28	0,25	-0,02	-0,07
Fe	-0,36	0,55	1	-0,42	0,11	0,36	-0,44	-0,56	-0,51
Zr	0,26	0,30	-0,42	1	-0,02	-0,74	0,96	0,57	0,56
Nb	0,74	-0,34	0,11	-0,02	1	0,36	-0,08	0,11	0,27
Sb	0,11	-0,28	0,36	-0,74	0,36	1	-0,80	-0,05	-0,02
Hf	0,14	0,25	-0,44	0,96	-0,08	-0,80	1	0,44	0,41
W	0,51	-0,02	-0,56	0,57	0,11	-0,05	0,44	1	0,95
U	0,60	-0,07	-0,51	0,56	0,27	-0,02	0,41	0,95	1

Примечание. * – критическое значение коэффициента парной корреляции 0,51.

ского. Преобладают содержания ниже среднего, и они отличаются от него на меньшую величину. Корреляционные связи Zr положительные сильные с Hf (0,96), слабые с W (0,57), U (0,56); отрицательные сильные с Sb (-0,74) (см. табл. 2). Zr вероятно входит преимущественно в структуру касситерита и в состав микровключений, ассоциирует с Hf, W, U. В кристаллах касситерита ряда месторождений были обнаружены микровключения циркона ($ZrSiO_4$), в состав которых могут входить и Hf, U.

Содержания Nb низкие, в среднем 25 мг/кг, находятся в диапазоне от 8 до 48 мг/кг, распределение однородное (КВ – 51 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). Содержания в пределах кристалла отличаются от 1,4 до 6,0 раза. Значение А/ош (0,3) положительное, Э/ош (-1,0) отрицательное, существенно ниже критического. Количество значений выше и ниже среднего близко. Содержания выше среднего отличаются от него более значительно. Корреляционные связи Nb положительные сильные с Ti (0,74) (см. табл. 2). Nb преимущественно входит в состав микровключений, ассоциирует с Ti, частично он может входить и в структуру касситерита. Из микровключений в касситерите встречается тапиолит ($(Nb, Ta, Ti, Sn)_2 O_6$), колумбит ($Fe Nb_2 O_6$), в состав которых может входить и Ti. Nb также может входить в состав рутила (TiO_2), ильменорутила ($(Fe, Mn, Ta, Nb) TiO_2$), установленных в кристаллах касситерита ряда месторождений [8, 10].

Содержания Sb невысокие, в среднем 217 мг/кг, находятся в диапазоне от 48 до 539 мг/кг, распределение однородное (КВ – 69 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). Значения содержаний

в пределах кристалла отличаются от 1,1 до 3,0 раза. Значение А/ош (0,7) положительное, Э/ош (-0,7) отрицательное, существенно ниже критического. Количество значений выше и ниже среднего близко. Содержания выше среднего отличаются от него на большую величину. Корреляционные связи Sb отрицательные сильные с Zr (-0,74), Hf (-0,80) (см. табл. 2). Sb, вероятно, входит в структуру касситерита и в состав микровключений, с другими элементами-примесями не ассоциирует. Известны в природе самородная сурьма, минерал стиштаит ($SbSn$), но в кристаллах касситерита они не фиксировались.

Содержания Hf очень низкие, в среднем 5 мг/кг, находятся в диапазоне от 1 до 11 мг/кг, распределение однородное (КВ – 76 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). Содержания в пределах кристалла близки или совпадают, максимально отличаются на 3 мг/кг. Значение А/ош (1,1) положительное, Э/ош (-0,9) отрицательное, существенно ниже критического. Преобладают значения ниже среднего, и они отличаются от него на меньшую величину. Корреляционные связи Hf положительные сильные с Zr (0,96), отрицательные сильные с Sb (-0,80) (см. табл. 2). Hf, вероятно, преимущественно входит в структуру касситерита, ассоциирует с Zr, что может указывать на его связь с цирконом.

Содержания W невысокие, в среднем 762 мг/кг, находятся в диапазоне от 8 до 2020 мг/кг, распределение неоднородное (КВ – 102 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). В пределах кристалла содержания изменяются от 1,3 до 3,6 раз. Значение А/ош (0,6) положительное, Э/ош (-1,3) отрицательное, существенно ниже критического.

Количество данных выше и ниже среднего близко, значения выше среднего отличаются от него на большую величину. Корреляционные связи W положительные сильные с U (0,95), слабые с Ti (0,51), Zr (0,57); отрицательные слабые с Fe (-0,56) (см. табл. 2). W, вероятно, входит в структуру касситерита и в состав микровключений, ассоциирует с Ti, Zr и U. Характерным микровключением в касситерите является вольфрамит (Fe, MnWO₄). Отрицательная корреляционная связь W с Fe указывает на микровключения тунгстита, который предполагается и по данным РСМА.

Содержания U низкие, в среднем 63 мг/кг, находятся в диапазоне от 6 до 142 мг/кг, распределение

однородное (КВ – 77 %), подчиняется нормальному закону (см. табл. 1). В пределах кристалла значения могут быть очень близкими – отличаться менее чем в 1,1 раза и отличаться значительно – до 2,5 раза. Значение А/ош (0,3) положительное, Э/ош (-1,4) отрицательное, существенно меньше критического. Количество значений ниже и выше среднего близко, содержания выше среднего отличаются от него на большую величину. Корреляционные связи U положительные сильные с W (0,95), слабые с Ti (0,60), Zr (0,56) (см. табл. 2). U входит в состав микровключений и в структуру касситерита, ассоциирует с Ti, Zr, W. Из микровключений установлен уранинит.

Табл. 3. Содержание элементов в полиминеральном включении в касситерите месторождения Каньон

Элемент	Содержание элемента (мг/кг) в трёх измерениях		
	1	2	3
Li	106	202	158
Be	28	24	13
B	1880	1040	957
Na	281	578	404
Mg	5310	5850	3070
Al	126 000	179 000	148 000
Si	229 000	174 000	262 000
K	59 700	91 800	76 700
Ca	14 500	24 500	< 1500
Sc	3	9	3
Ti	114	193	178
V	158	137	71
Cr	161	19	< 7
Mn	3920	2320	816
Fe	80 100	79 900	37 400
Cu	1	5	< 1
Zn	211	171	39
Ga	129	191	150
As	186	143	9
Rb	776	1120	858
Sr	5	11	1
Y	23	26	1
Zr	3	1	< 0,5
Nb	2	1	< 0,5
Sn	32 600	6720	1310
Sb	39	13	18
Cs	65	65	45
Ba	503	631	550
W	1	1	< 0,5
Tl	5	7	5
Pb	3	2	0,4
U	1	0,5	< 0,1

Примечание. По данным ЛА-ИСП-МС, аналитик А. М. Исмагулов.

В кристалле касситерита установлено включение размером около 0,25 мм, в котором фиксируются 32 элемента с содержанием выше 1 мг/кг. Содержание Sn колеблется в нём от 1310 до 32 600 мг/кг (см. табл. 3). Количество Sc, Cu, Sr, Zr, Nb, W, Tl, Pb и U менее 11 мг/кг; Be, Y, Sb, Cs находятся в диапазоне 10–100 мг/кг; Li, Na, Ti, V, Cr, Zn, Ga, As, Ba – от 100 до 1000 мг/кг. С очень высокими содержаниями (более 1000 мг/кг) фиксируются: B, Mg, Al, Si, K, Ca, Mn, Fe, Rb. Большое количество элементов в том числе и с очень высокими содержаниями свидетельствует о полиминеральном агрегате. Включение полиминерального агрегата указывает на разнообразие возможных минеральных микровключений в касситерите.

Последние исследования показали, что в кристаллах различных минералов присутствуют ультрамикровключения (нанокристаллы) и химические соединения в докристаллических формах: кватароны, кватарины, фуллерены. Ультрадисперсные частицы формируются в микрополостях внутри минеральных индивидов и агрегатов, как в микроавтоклавных системах, в которых могут создаваться аномально высокие термобарические условия. В результате образуются ультрамикровключения, нехарактерные для макро- и микроминералов: самородные металлы (Al, Fe, Cu, Ag, Sn, Os, Au, Pb, Bi, U), интерметаллиды, сплавы, сульфиды необычного состава [9]. Такие химические соединения возможны и в кристаллах касситерита.

Выводы. В кристаллах касситерита месторождения Каньон электронно-микроскопическими исследованиями (РЭМ) были установлены микровключения самородного олова (впервые в кристаллах касситерита), вольфрамсодержащего минерала (тунгстит ?), железосодержащих минералов, кварца, алюмосиликата, уранинита, сфалерита, возможно присутствие сильвина, галита. Микровключения расположены в микротрещинах, микропорах, образованы как сингенетично с касситеритом, так и позднее в результате его перекристаллизации и с привнесением химических элементов, более поздними гидротермальными растворами.

Методом ЛА-ИСП-МС в касситерите установлены 16 элементов-примесей с содержаниями выше 1 мг/кг. Из них содержания Mg, Al, Mn, Zn, Ga, Ta, Pb очень низкие, фиксируются в отдельных измерениях, преимущественно входят в состав микровключений. Элементы, фиксируемые во всех измерениях, – Ti, V, Fe, Zr, Nb, Sb, Hf, W и U. Содержания этих элементов обработаны математическими методами. Средние содержания Hf – очень низкие (менее 10 мг/кг); V, Zr, Nb, U – низкие (менее 100 мг/кг); Ti, Fe, Sb, W – невысокие, находятся в пределах 217–792 мг/кг. Относительно низкие содержания элементов-примесей в касситерите подтверждаются высокими содержаниями Sn от 783 000 до 787 000 мг/кг, при теоретическом – 788 100 мг/кг. Для содержания всех элементов характерен нормальный закон распределения.

На основании положительных корреляционных связей элементов-примесей в касситерите можно выделить ассоциации: Ti – Zr – Nb – W – U; V – Fe; Hf – Zr. Отрицательные корреляционные связи малочисленны и указывают на элементы-антагонисты: Fe – W – U; Zr – Sb – Hf. Исходя из значений содержаний элементов-примесей, особенностей их распределения и корреляционных связей, можно предположить, что в структуру касситерита входят Ti, Zr, Nb, Sb, Hf, W, U.

В кристалле касситерита встречено включение полиминерального агрегата, в котором установлены 32 элемента, с содержанием выше 1 мг/кг, при содержании олова от 1310 до 32 600 мг/кг. С содержанием выше 10 мг/кг фиксируются Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Ga, As, Rb, Sb, Cs, Ba, что указывает на широкий диапазон возможных минеральных включений в касситерите.

В результате проведённых исследований в касситерите месторождения Каньон установлены микровключения и элементы-примеси, сделаны предположения о формах нахождения элементов в кристаллах. В рамках проводимых авторами исследований полученная информация будет использована для определения типоморфных признаков касситерита оловорудных месторождений различных промышленных типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронина Л. В., Гайдукова В. С., Добровольская Н. В. [и др.] О формах вхождения железа в состав касситерита // Геохимия. – 1978. – № 10. – С. 1474–1491.
2. Геология оловорудных месторождений СССР Т. 1. Геологические основы прогноза, поисков и оценки оловорудных месторождений / Под ред. С. Ф. Лугова. – М. : Недра, 1986. – 332 с.
3. Геология оловорудных месторождений СССР. Т. 2. Кн. 1. Оловорудные месторождения СССР / Под ред. С. Ф. Лугова. – М. : Недра, 1986. – 429 с.
4. Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Ракчеева А. Д. [и др.] Касситерит и типоморфные особенности // Типоморфизм минералов. – М. : Наука, 1969. – С. 128–184.
5. Каждан А. Б., Гуськов О. И., Шиманский А. А. Математические методы в геологии : Учебник для вузов. – М. : Недра, 2010. – 251 с.
6. Кривоконова Г. К., Сирина Т. Н. Рентгенографические признаки формационной принадлежности касситерита // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 4. – С. 40–46.
7. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твёрдых полезных ископаемых. Олово. – М. : НП НАЭП, 2002. – 48 с.
8. Микронеоднородность касситерита. Атлас электронно-микроскопических фотографий и микродифракционных картин / Под ред. А. И. Гинзбурга. – М. : Недра, 1981. – 219 с.
9. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Б. А. Голдина, С. К. Кузнецова. – СПб. : Наука, 2005. – 581 с.
10. Петроченков Д. А. Коллекционные и ювелирные касситериты. – М. : Горная книга, 2019. – 280 с.
11. Политов В. К. Факторы локализации руд Каньонского месторождения // Структура, минералогия и зональность оловорудных месторождений СССР в связи с вопросами локального прогноза. – М. : Недра, 1983. – 273 с.
12. Политов В. К., Парцевский А. И. Минеральный состав и условия формирования скарнов Каньонского рудного узла // Структура, минералогия и зональность оловорудных месторождений СССР в связи с вопросами локального прогноза. – М. : Недра, 1983. – 273 с.
13. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах // Сост. А. А. Беус, С. В. Григорян, М. Т. Ойзерман [и др.]. – М. : Недра, 1965. – 120 с.
14. Kolin J. H. Cassiterite from Viloko, Bolivia // Gems & Gemology. – Summer. – 2002. – P. 175–176.
15. Wenging H., Jungui Z., Ting Sh. [et al.] Gemological and Trace Element Characteristics of Cassiterite from Yunling, China // Gems & Gemology. – Summer. – 2024. – P. 168–193.

REFERENCES

1. Voronina L. V., Gaydukova V. S., Dobrovol'skaya N. V. [et al.] O formakh vkhozhdeniya zheleza v sostav kassiterita [On the forms of iron inclusion in cassiterite], Geokhimiya, 1978, No. 10, pp. 1474–1491. (In Russ.)
2. Geologiya olovorudnykh mestorozhdeniy SSSR, T. 1. Geologicheskiye osnovy prognoza, poiskov i otsenki olovorudnykh mestorozhdeniy [Geology of tin ore deposits of the USSR, Ed. S. F. Lugov. Vol. 1. Geological foundations of forecasting, prospecting and evaluation of tin ore deposits], ed. S. F. Lugov, Moscow, Nedra publ., 1986, 332 p. (In Russ.)
3. Geologiya olovorudnykh mestorozhdeniy SSSR. T. 2. Kn. 1. Olovorudnyye mestorozhdeniya SSSR [Geology of tin ore deposits of the USSR. Vol. 2. Book 1. Tin ore deposits of the USSR], ed. S. F. Lugov, Moscow, Nedra publ., 1986, 429 p. (In Russ.)
4. Dolomanova Ye. I., Boyarskaya R. V., Rakcheyeva A. D. [et al.] Kassiterit i tipomorfnyye osobennosti [Cassiterite and typomorphic features], Tipomorfizm mineralov, Moscow, Nauka publ., 1969, pp. 128–184. (In Russ.)
5. Kazhdan A. B., Gus'kov O. I., Shimanskiy A. A. Matematicheskiye metody v geologii. Uchebnik dlya vuzov [Mathematical methods in geology. Textbook for universities], Moscow, Nedra publ., 2010, 251 p. (In Russ.)

6. *Krivokoneva G. K., Sirina T. N.* Rentgenograficheskiye priznaki formatsionnoy prinadlezhnosti kassiterita [X-ray characteristics of the formational affiliation of cassiterite], *Razvedka i okhrana nedr*, 2005, No. 4, pp. 40–46. (In Russ.)
7. *Metodicheskiye rekomendatsii po primeneniyu klassifikatsii zapasov mestorozhdeniy i prognoznykh resursov tvordykh poleznykh iskopayemykh. Olovo* [Guidelines for the Application of the Classification of Deposit Reserves and Prospective Resources of Solid Minerals. Tin], Moscow, NP NAEP publ., 2002, 48 p. (In Russ.)
8. *Mikroneodnorodnost' kassiterita. Atlas elektronno-mikroskopicheskikh fotografii i mikrodiffraktsionnykh kartin* [Microheterogeneity of cassiterite. Atlas of electron microscopic photographs and microdiffraction patterns], ed. A. I. Ginzburg, Moscow, Nedra publ., 1981, 219 p. (In Russ.)
9. *Nanomineralogiya. Ul'tra- i mikrodispersnoye sostoyaniye mineral'nogo veshchestva* [Nanomineralogy. Ultra- and microdispersed state of mineral matter], ed. B. A. Goldina, S. K. Kuznetsova, St. Petersburg, Nauka publ., 2005, 581 p. (In Russ.)
10. *Petrochenkov D. A.* Kollektсионnyye i yuvelirnyye kassiterity [Collectible and jewelry cassiterites], Moscow, Gornaya kniga publ., 2019, 280 p. (In Russ.)
11. *Politov V. K.* Faktory lokalizatsii rud Kan'onskogo mestorozhdeniya [Factors of ore localization at the Kanyonское deposit], *Struktura, mineralogiya i zonal'nost' olovorudnykh mestorozhdeniy SSSR v svyazi s voprosami lokal'nogo prognoza*, Moscow, Nedra publ., 1983, 273 p. (In Russ.)
12. *Politov V. K., Partsevskiy A. I.* Mineral'nyy sostav i usloviya formirovaniya skarnov Kan'onskogo rudnogo uzla [Mineral composition and conditions of formation of skarns of the Kanyon ore cluster], *Struktura, mineralogiya i zonal'nost' olovorudnykh mestorozhdeniy SSSR v svyazi s voprosami lokal'nogo prognoza*, Moscow, Nedra publ., 1983, 273 p. (In Russ.)
13. *Rukovodstvo po predvaritel'noy matematicheskoy obrabotke geokhimicheskoy informatsii pri poiskovykh rabotakh* [Guide to Preliminary Mathematical Processing of Geochemical Information in Exploration Work], A. A. Beus, S. V. Grigoryan, M. T. Oyzerman [et al.], Moscow, Nedra publ., 1965, 120 p. (In Russ.)
14. *Kolin J. H.* Cassiterite from Viloko, Bolivia, *Gems & Gemology*, Summer, 2002, pp. 175–176
15. *Wenging H., Jungui Z., Ting Sh.* [et al.] Gemological and Trace Element Characteristics of Cassiterite from Yunling, China, *Gems & Gemology*, Summer, 2024, pp. 168–193.

Статья поступила в редакцию 22.11.25; одобрена после рецензирования 05.02.26; принята к публикации 05.02.26.
The article was submitted 22.11.25; approved after reviewing 05.02.26; accepted for publication 05.02.26.

По всем вопросам, связанными со статьями, следует обращаться в редакцию
по тел. +7 (495)315-43-65 доб. 227
E-mail: ogeo@tsnigri.ru

Адрес редакции: 117545, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 129, корп. 1