

УДК 549.612.1 + 549.514.63

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-3-63-76

ХРОМИСТЫЙ ТУРМАЛИН И CR-SB-W-СОДЕРЖАЩИЙ РУТИЛ КАМЕННООЗЕРСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ ХРОМИТИТОВ, СРЕДНИЙ УРАЛ, РОССИЯ

Иван Андреевич Бакшеев¹✉, Юрий Викторович Ерохин²,
Ирина Александровна Екименкова³, Анатолий Владимирович Захаров⁴,
Валерий Васильевич Григорьев⁵, Василий Олегович Япаскерт⁶,
Наталья Николаевна Кошлякова⁷

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; baksheev@geol.msu.ru ✉

² Институт геологии и геохимии имени А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Россия; erokhin-yu@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-002-0577-5898>

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; iekim@bk.ru

⁴ Институт геологии и геохимии имени А.Н. Заварицкого, Екатеринбург, Россия; zakharov-zav@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-001-8790-7892>

⁵ Уральский геологический музей Уральского государственного горного университета, Екатеринбург, Россия;
vagrigroriev@yandex.ru

⁶ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; yvo72@geol.msu.ru,
<https://orcid.org/0000-0003-4277-7216>

⁷ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; nkoshlyakova@gmail.com

Аннотация. В настоящей работе охарактеризован турмалин, рутил и ассоциирующие минералы из прожилков, секущих хромититы Каменноозерского проявления, входящего в состав Шабровского рудного поля на Среднем Урале. Турмалин относится к ряду дравит—оксидравит, содержит хром (0,52–2,06 а.ф.), никель Ni (до 0,03 а.ф.), V (до 0,02 а.ф.). Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света свидетельствуют о наличии Fe³⁺ в составе турмалина. Рутил, ассоциирующий с турмалином, содержит Cr (2,00–8,02 масс.% Cr₂O₃), Sb (4,68–11,69 масс.% Sb₂O₅), W (0,88–1,14 масс.% WO₃). Предполагается, что турмалин прожилков и ассоциирующие минералы формировались в окислительных условиях.

Ключевые слова: дравит, оксидравит, рутил, хромититы, Каменноозерское, Шабровское рудное поле, Средний Урал

Для цитирования: Бакшеев И.А., Ерохин Ю.В., Екименкова И.А., Захаров А.В., Григорьев В.В., Япаскерт В.О., Кошлякова Н.Н. Хромистый турмалин и Cr-Sb-W-содержащий рутил Каменноозерского проявления хромититов, Средний Урал, Россия // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 3. С. 63–76.

CHROMIAN TOURMALINE AND CR-SB-W-BEARING RUTILE OF THE KAMENNOOZERSKOE CHROMITITE OCCURRENCE, CENTRAL URALS, RUSSIA

Ivan A. Baksheev¹✉, Yury V. Erokhin², Irina A. Ekimenkova³, Anatoly V. Zakharov⁴,
Valery V. Grigoriev⁵, Vasily O. Yapaskurt⁶, Natalia N. Koshlyakova⁷

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; baksheev@geol.msu.ru ✉

² Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia; erokhin-yu@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-002-0577-5898>

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; iekim@bk.ru

⁴ Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia; zakharov-zav@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-001-8790-7892>

⁵ Ural Geological Museum, Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia; vagrigroriev@yandex.ru

⁶ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; yvo72@geol.msu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4277-7216>

⁷ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; nkoshlyakova@gmail.com

Abstract. This paper is focused on the tourmaline and associated minerals from veinlets cutting chromitite of the Kamennoozerskoe occurrence, which is a part of the Shabrovskoe district in the Central Urals. Tourmaline belongs to the dravite—oxy-dravite solid solution series, contains Cr (0,52–2,06 а.ф.), Ni (до 0,03 а.ф.), V (до 0,02 а.ф.) The Raman spectroscopy indicates Fe³⁺ in tourmaline. Rutile associated with tourmaline contains, wt %: 4.68–11.69 Sb₂O₅, 2.00–8.02 Cr₂O₃, and 0,88–1,14 WO₃. Combination of high Sb and Cr contents in rutile is established possibly for

the first time. It is suggested that tourmaline and associated minerals from the veinlets cutting chromite were formed in oxidizing environment.

Keywords: dravite, oxy-dravite, chromitite, Kamennoozerskoe, Shabrovskoe district, Central Urals

For citation: Baksheev I.A., Erokhin Yu.V., Ekimenkova I.A., Zakharov A.V., Grigoriev V.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N. Chromian tourmaline and Cr-Sb-W-bearing rutile of the Kamennoozerskoe chromitite occurrence, Central Urals, Russia. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 3: 63–76. (In Russ.).

Введение. Впервые турмалины, обогащенные хромом, обнаружили на Урале в XIX веке [Cossa, 1883] в копи хромистого железняка, расположенной юго-восточнее современного поселка Шабровский в окрестностях г. Екатеринбург. С тех пор турмалины, обогащенные хромом, находят во многих регионах мира. Они установлены в углеродистых метакarbonатных породах и метапелитах, метаморфизованных серпентинитах, апосерпентинитовых метасоматитах и сопряженных жилах различной формационной принадлежности.

В кальцит-кварц-диопсидовых породах карьера Перевальное вблизи поселка Слюдянка Иркутской области открыт хромо-алюминиевый повондраит, концентрация хрома в котором составляет 3,47 а.ф., кроме того, минерал содержит ванадий (0,22 а.ф.) и фтор (0,25 а.ф.) [Reznitskii, 2014]. Здесь же описаны окси-хромовый дравит (5,33 а.ф. Cr, 0,87 а.ф. V и 0,46 а.ф. F) [Bosi et al., 2012] и ванадиевый окси-хромовый дравит (1,85 а.ф. Cr, 3,55 а.ф. V и 0,14 а.ф. F) [Bosi et al., 2014]. В тальк-тремолит-куммингтонитовых сланцах среди мраморов северо-западной части Адирондакского массива на руднике Балмат в штате Нью-Йорк выявлен обогащенный кальцием ванадийсодержащий хромо-алюминиевый повондраит (2,91 а.ф. Cr, 0,05 а.ф. V) [Dannenberg, 2019]. В 1983 году на U-V проявлении Великая Губа в Медвежьегорском районе Карелии в слюдистых метасоматитах в зонах разрывных нарушений среди нижнепротерозойских глинисто-карбонатных пород впервые был описан хромовый дравит с 4,71 а.ф. Cr и 0,22 а.ф. V [Румянцева, 1983]. В Приморском крае в контактово-метаморфизованных углеродистых породах установлен окси-дравит, содержащий 0,28 а.ф. Cr и 0,53 а.ф. V [Kazachenko, 1993].

В метаморфизованных серпентинитах из района месторождения меди Оутокумпу в Финляндии (Peltola, 1968) описаны хромистые дравит (1,23 а.ф. Cr) и оксидравит (1,18 а.ф. Cr). В Новой Зеландии хромистые дравит (0,10–0,13 а.ф. Cr) и окси-дравит (0,14–0,46 а.ф. Cr) обнаружены в глыбах и гальке пород, сложенных корундом и хромистыми силикатными минералами; источником хрома служили метаморфизованные гипербазиты [Grapes, 1996]. На золоторудном проявлении Баффало в Канаде [King, 1989] в золотоносных кварцевых жилах в карбонизированных коматититах выявлен хромистый дравит (0,17 а.ф. Cr).

Турмалины с хромом установлены в апогипербазитовых метасоматитах и сопряженных жилах и прожилках различного генезиса. На контакте

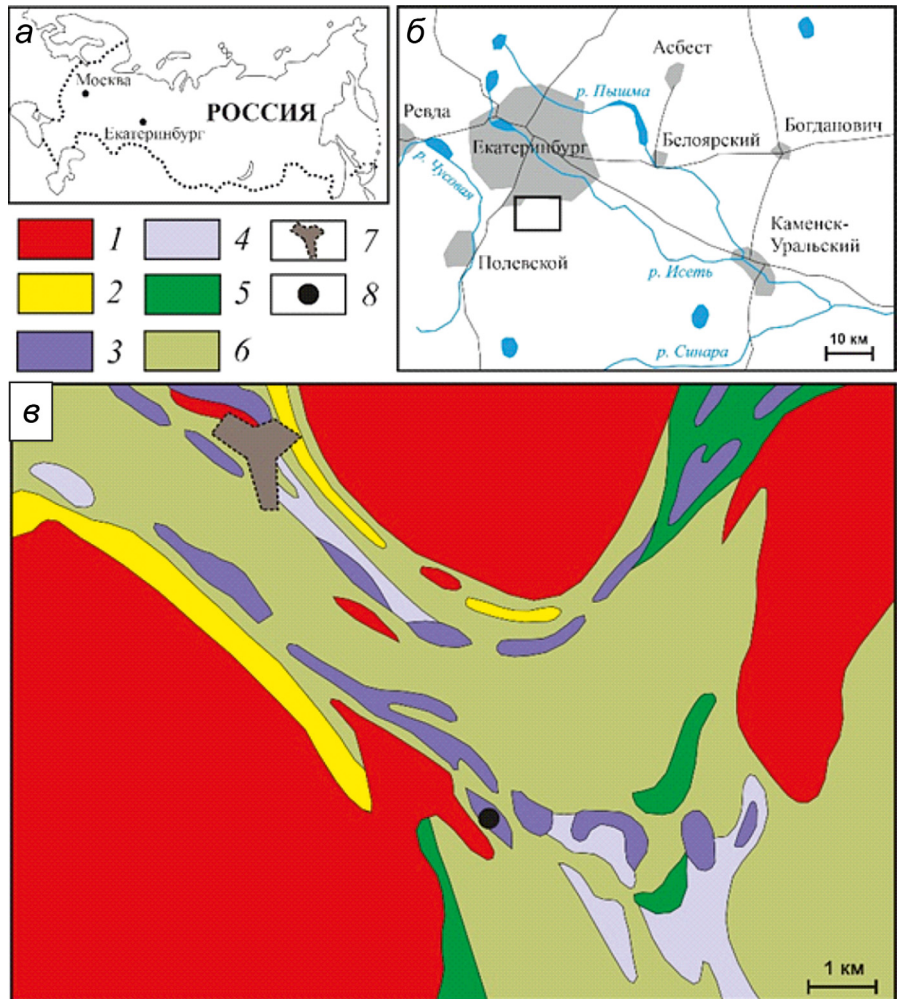
брекчированных тел хромититов и турмалин-флогопитовых жил цвиттеровой (грейзеновой) формации Мариинского месторождения изумрудов развиты метасоматиты, сложенные реликтовым хромшпинелидом, хромистыми и фтористыми флогопитом и парагонитом, турмалином со второстепенным мариинским, акцессорными эсколаитом, фторрапатитом и цирконом [Паутов, 2012]. Турмалин этих метасоматитов классифицируется как хромистые фтор- или оксидравит с концентрацией Cr (0,10–3,25 а.ф.), F (0,05–0,77 а.ф.) и ^WO (0,10–0,82 а.ф.) [Baksheev et al., 2018]. Хромистые дравит и оксидравит (Cr 0,88–1,40 а.ф.) описаны и в изумрудносных метасоматитах месторождений долины реки Свот в Пакистане [Arif, 2010]. Э.М. Спиридонов и П.А. Плетнев (2002) выявили высокохромистый (0,67–1,38 а.ф. Cr) никельсодержащий (0,06–0,07 а.ф. Ni) дравит в метасоматитах пропиловитовой формации Карабашского массива на Южном Урале. В гидротермальных кварцевых жилах среди гематит-тальк-магнезитовых метасоматитов Березовского золоторудного месторождения на Среднем Урале установлены дравит, оксидравит и магнезиофойтит, содержащие Cr (0,19–1,56 а.ф.), Ni (0,02–0,53 а.ф.), Fe (0,21–0,76 а.ф.), но без F в ассоциации с никельсодержащим тальком или хромистым мусковитом [Baksheev, 2004].

Обогащенный хромом рутил распространен в породах основного состава, эклгитах (до 10 масс.% Cr₂O₃), кимберлитах (до 8,2 масс.% Cr₂O₃); рутил из карбонатитов, лунных породах и метеоритов содержит до 3 масс.% Cr₂O₃ [Резницкий, 2016]. В рутиле метаморфических пород концентрация хрома обычно не превышает 2–3 масс.% Cr₂O₃; однако в рутиле метаморфитов Слюдянского комплекса в Прибайкалье выявлено наиболее высокое содержание Cr (15–16 масс.% Cr₂O₃) [Резницкий, 2016].

В рутиле нередко обнаруживается вольфрам. Его самая высокая концентрация (до 12,4 масс.% WO₃) установлена в этом минерале из метаморфитов Слюдянского комплекса [Резницкий, 2016]. Вольфрамсодержащий рутил выявлен в грейзенах Центрального массива во Франции и месторождения Панашкейра в Португалии, в околорудных метасоматитах золоторудного месторождения Калгурли в Австралии, в калишпат-кварцевых жилах одного из проявлений в Западной Чукотке. В этих образованиях максимальное содержание W варьирует от 8,5 до 12,1 масс.% WO₃ [Сандалов, 2020].

Рутил, обогащенный сурьмой, в природе редок. Он известен в месторождениях и проявлениях, об-

Рис. 1. Схема геологического строения Шабровского рудного поля (фрагмент геологической карты И.Д. Соболева, 1967 с упрощениями авторов): 1 — гранитоиды позднего палеозоя, 2 — мраморы и мраморизованные известняки нижнего силура, 3 — серпентиниты, 4 — тальк-карбонатные породы, 5 — апогаббровые амфиболиты, 6 — толща метаморфических пород (зеленые сланцы, кварц-серицитовые, кварц-хлорит-серицитовые и др. породы) нижнего силура, 7 — контуры поселка Шабровский, 8 — хромитовый рудник



разованных при высоком окислительном потенциале. В рутиле из рудопроявлений марганца высокое содержание Sb сочетается с высокой концентрацией трехвалентного железа: 33,8 мас.% Sb_2O_5 и 15,5 мас.% Fe_2O_3 (проявление Праборна в Италии), 38,6 мас.% Sb_2O_5 и до 18,5 мас.% Fe_2O_3 (месторождение Каджлидо в Индии) [Сандалов, 2020]. В контактовых метасоматитах, развитых в метаморфическом комплексе Пелагонийского массива в Северной Македонии, описан минерал ряда рутил-трипугит, содержащий (мас.%) Sb_2O_5 40,7–48,0, Fe_2O_3 19,4–22,2, Mn_2O_3 0,9–1,5 [Варламов и др., 2017]. Рутил из рудных тел Au месторождения Эмло в Канаде наряду с повышенным содержанием Sb (до 8,0 мас.% Sb_2O_5) характеризуется высокой концентрацией V (до 6,1 мас.% V_2O_3) [Urban, 1992].

Кроме копи хромистого железняка [Cossa, 1883] хромистый турмалин в пределах Шабровского рудного поля на Среднем Урале выявлен в гематит-тальк-магнезитовых метасоматитах карьера «Старая линза» Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня. Здесь он представлен дравитом, содержащим Cr (0,11–0,53 а.ф.), Ni (0–0,04 а.ф.), Fe (0,65–1,01 а.ф.) и F (0–0,15 а.ф.) [Бакшеев, 2012].

В настоящей статье описаны геологическое положение, формы выделения, химический состав

ассоциирующих хромистого турмалина, необычного обогащенного хромом, сурьмой и вольфрамом рутила, хром- и никельсодержащего клинохлора и хромистого мусковита из прожилков, секущих хромититы Каменнозерского проявления, расположенного несколько севернее копи хромистого железняка. Для турмалина приведены результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Краткий очерк геологического строения.

Геология и минералогия Шабровского рудного поля достаточно подробно описана в работах [Уральский, 1938; Коренбаум, 1967; Огородникова, 2000; Бакшеев, 2006, 2012].

Шабровское рудное поле находится на Среднем Урале в южных окрестностях г. Екатеринбурга (рис. 1, а, б). В его пределах развиты месторождения тальк-магнезитового камня, талька, железистых кварцитов, гондитов, родонита, декоративно-облицовочного серпентинита, золота и мраморов, а также проявления наждака, гематита, хромититов. Добыча золота была прекращена в 1970-х годах, а тальк-магнезитового камня — несколько лет назад. В настоящее время ведется добыча мрамора, отрабатываются два из трех месторождений серпентинита. Согласно тектонической схеме центральной части Среднего Урала Шабровское рудное поле локализовано между Сысертским гнейсово-мигматитовым

комплексом и платиноносным Уктусским габбро-гипербазитовым массивом [Огородников и др., 2000].

Метаморфическая толща, чей возраст по разным оценкам составляет 200–600 млн лет [Echtler, 1997; Краснобаев, 2009; Пономарев, 2019], сложена разнообразными кварц-серицитовыми, хлорит-серицит-кварцевыми и другими сланцами с прослоями мраморов и кварц-альбит-амфиболовых сланцев [Огородников, 2000]. Она содержит конформные тела серпентинизированных гипербазитов длиной 1–2 км (иногда до 6 км) (рис. 1, в), которые пронизаны многочисленными дайками габброидов и гранитоидов. Дайки местами интенсивно будинированы. Размеры будин варьируют в широких пределах от первых десятков сантиметров до нескольких десятков метров. Габброиды местами родингитизированы. Метаморфиты сысертского комплекса интродуцированы гранитоидами двух массивов — Шабровского на севере и Осиновского на юге. По данным работы [Прибавкин, 2011] возраст пород главной интрузивной фазы первого массива 300 ± 4 млн лет. Возраст второго плутона, по аналогии с идентичными Шабровским, Шарташским, Большеседельниковским и другими массивами, также принимается как позднекаменноугольный [Прибавкин, 2011].

Вблизи контакта с гранитоидами Шабровского массива расположены месторождения тальк-магнезитового камня (Старая и Новая Линзы), Григорьевское месторождение благородного змеевика, которые приурочены к телам серпентинизированных гипербазитов. Месторождения тальк-магнезитового камня, по-видимому, сформированы под воздействием гидротермальных растворов, связанных с Шабровским массивом. Здесь апогипербазитовые серпентиниты заместились гематит-тальк-магнезитовыми с редким турмалином метасоматитами. На контакте с дайками метаморфизованных габброидов состав апосерпентинитовых метасоматитов иной — это магнетит-тальк-доломитовые породы с тремолитом и хлоритом. Сами габброиды превращены в кварц-хлорит-доломит-эпидот-альбит-актинолитовые пропилиты, а по дайкам плагиогранитов развиты кварц-мусковит-альбитовые \pm турмалин метасоматиты. Детальная информация по минеральному составу метасоматитов, химическому составу минералов приведена в работах [Коренбаум, 1967; Бакшеев, 2006, 2012]. По данным К-Аг датирования валовых проб и монофракций мусковита возраст апогранитных метасоматитов раннепермский (244–294 млн лет. [Ерохин, 2003]), что близко возрасту внедрения Шабровского плутона. Формирование тальк-карбонатных пород поля протекало при участии флюидов магматического происхождения при температуре 285–350 °С, давлении 1,2–3,0 кбар и высокой фугитивности кислорода, которая к концу процесса, вероятно, несколько снизилась, но увеличилась фугитивность сульфидной серы, поскольку в небольшом объеме

кристаллизовались сульфидные минералы: пирит, блеклые руды, борнит, джарлеит, халькозин и другие [Бакшеев, 2006; Филимонов, 2002; Ерохин, 2002].

В пределах южной части Шабровского рудного поля известно проявление хромитовых руд, расположенное примерно в 4 км к ЮВ от карьера «Новая линза». По литературным данным [Вахромеев и др., 1936], проявление представлено цепочкой рудных залежей. Согласно реестру уральских месторождений хрома здесь выделено два рудопоявления — Каменноозерское (Василье-Федоровский рудник) и Шпаньковское. Нами опробовано первое из них (N 56°57'72.8", E 60°66'05.3"), находящееся вблизи контакта с гранитоидами Осиновского массива, приуроченное к телу антигоритовых серпентинитов размером 0,3×1,4 км. Тела хромитовых руд линзовидные и залегают в тальк-хлорит-карбонатных породах [Перевозчиков и др., 2000]. В настоящее время рудопоявление отработано, карьер рекультивирован и засажен деревьями (рис. 2). Вдоль кромки бывшего карьера сохранились небольшие отвалы, в которых встречаются хромититы с темно-зеленым турмалином.

Материалы и методы. Нами изучены турмалин и ассоциирующие минералы из гнезд и прожилков из трех типовых образцов хромититов, выбранных из большой коллекции (30 штуфов) и одного образца, предоставленного И.В. Пековым. Хромититы характеризуются однородной и массивной текстурой. Они черные, реже темно-коричневые, средне- и крупнозернистые, местами разбиты тонкими прожилками хлорита мощностью до 0,5 см (рис. 3). Темно-зеленый турмалин встречается нечасто и, возможно, был приурочен к краевой части одного из тел хромититов. Он вместе с хлоритом выполняет гнезда и цементирует брекчированные хромшпинелиды.

Изображения в отраженных электронах и составы минералов получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480, оборудованном энергодисперсионной приставкой Inca Energy-350 в Лаборатории локальных методов исследования на кафедре петрологии и вулканологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока ~2 нА, диаметр пучка электронов 3 мкм. Погрешность измерения главных и второстепенных элементов составила для оксида 1,5 и 5 относительных процента. Для процедуры коррекции использованы ХРР поправки.

Формулы турмалина рассчитаны на основе 15 катионов в тетраэдрической и октаэдрических позициях (Т, Z и Y), исключая Na, Ca, и K, что предполагает низкое содержание Li в изученном турмалине [Henry, 2011]. Общее железо представлено в форме Fe²⁺. Количество OH⁻ и O²⁻ в позициях V и W рассчитаны по балансу зарядов. Рассчитанное количество O²⁻ приписано позиции W. Доля вакансии в позиции X (□) рассчитана как $[1 - (Na + Ca + K)]$. Концентрации V₂O₃ и H₂O рассчитаны по стехиометрии.



Рис. 2. Рекультивированный карьер Каменноозерского проявления. Борт карьера маркируется крупными деревьями, собственно карьер немного занижен в рельефе и отмечен молодыми посадками. Фото Ю.В. Ерохина, октябрь 2018 г.

Из-за малого объема материала ЯГР исследования не проведены. Минимальное отношение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ рассчитано по балансу зарядов при $V(O)$ и $W(O) = 0$. В отсутствие данных рентгеноструктурного анализа, распределение элементов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям выполнено согласно работе [Henry, 2011].

Формулы хромшпинелидов, хлорита и мусковита рассчитаны на 3 и 10 катионов и 22 отрицательных заряда соответственно. Концентрация H_2O в хлорите и мусковите рассчитана по стехиометрии.

Спектры КРС получены на спектрометре Epspectr R532 с длиной волны лазера 532 нм на геологическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Диапазон волновых чисел $100-4000\text{ см}^{-1}$, разрешающая способность около $6,0\text{ см}^{-1}$. Из-за сильной люминесценции

образца съемка проводилась до 1500 см^{-1} . Мощность лазера на поверхности образца 50–80 МВт. Данные получены за 1000 и 2000 миллисекунд сбора, более 20–30 накоплений. Зерна турмалина были ориентированы случайным образом. Спектральные полосы отнесены в соответствии с работой [Watenphul, 2016].

Результаты. Многочисленные турмалин-хлоритовые прожилки, в состав которых также входит рутил, рассекают кристаллы хромшпинелида (рис. 4, а). Другими словами, агрегаты турмалина и хлорита цементируют брекчированные кристаллы хромшпинелидов. Изредка в последних встречаются короткие просечки мусковита (рис. 4, е). Кристаллы турмалина и реликтового хромшпинелида рассекаются тончайшими прожилками оксида железа (рис. 4, ж); точно определить является ли этот оксид магнети-

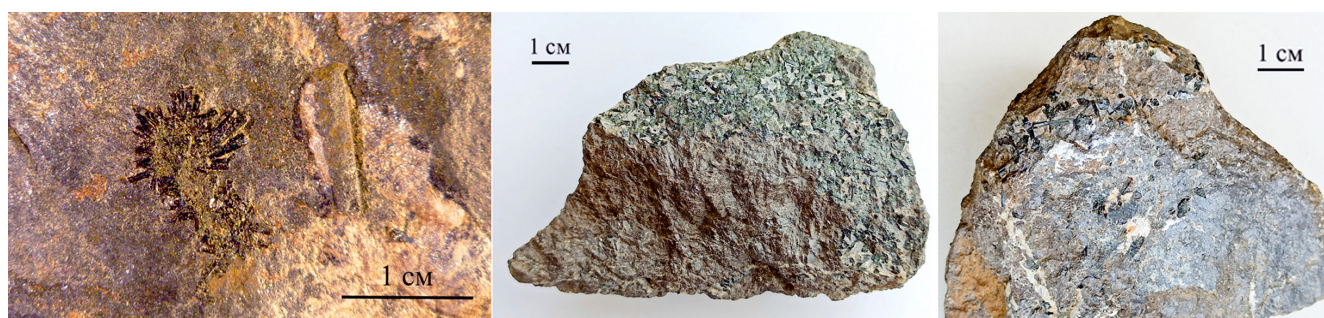


Рис. 3. Фотографии образцов хромитов с турмалином

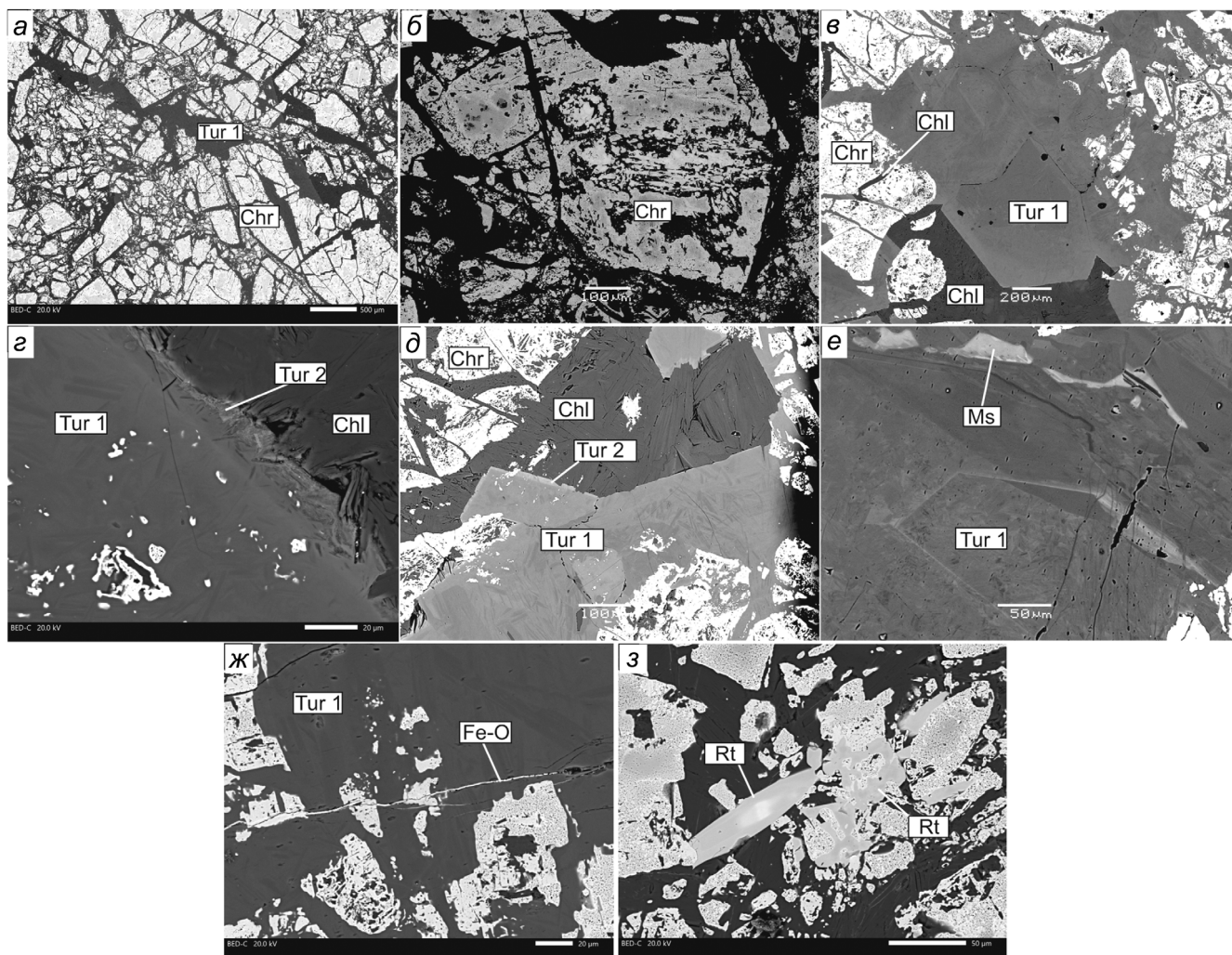


Рис. 4. Взаимоотношения минералов в брекчированных хромититах Каменноозерского проявления хромититов: а — Обломки кристаллов хромшпинелидов, сцементированные турмалином и хлоритом; б — зональный кристалл хромшпинелида: более темная центральная часть — алюмомагнезиохромит, более светлая краевая часть — магнезиальный алюмохромит; в — агрегат слабозональных кристаллов турмалина с реликтами хромшпинелидов; г — кайма нарастания более железистого турмалина на менее железистом; д — сростание хлорита и турмалина; е — просечки мусковита в турмалине; ж — тонкий прожилок оксида железа, секущий турмалин и хромшпинелид; з — индивидуальный кристалл рутила и рутил, замещающий хромшпинелид. Все фото в отраженных электронах. Chl — хлорит, Chr — хромшпинелид, Fe-O — магнетит или гематит, Ms — мусковит, Rt — рутил, Tur — турмалин

том или гематитом невозможно из-за очень мелкого размера выделений. Во вrostках в хромшпинелидах отмечается мелкий барит.

Формы выделения и химический состав минералов. Реликтовые хромшпинелиды слагают брекчированные кристаллы размером до 1 см (рис. 4, а, б). Внутренние гомогенные части кристаллов представлены алюмомагнезиохромитом (табл. 1, ан. 1-4), а внешние пористые — магнезиальным глиноземистым хромитом (табл. 1, ан. 5-7) (рис. 5). При этом содержание Cr и Fe во втором случае выше, а концентрация Al и Mg меньше, чем в первом. Можно отметить, что при выбранном способе расчета формул Fe^{3+} хромшпинелидах не выявлено. Хромит замещается магнетитом и рутилом (рис. 4, з), а поры в нем заполнены хлоритом.

Турмалин. Турмалин прожилков в хромититах в проходящем свете плеохроирует от бесцветного до очень бледно-зеленого. На фотографиях в отражен-

ных электронах, видна неоднородность кристаллов турмалина (рис. 4, в, д, е), обусловленная в первую очередь разным содержанием хрома: более светлые участки обогащены этим элементом. Такие кристаллы рассматриваются нами как турмалин первого зарождения (турмалин 1). Некоторые кристаллы имеют более светлую кайму нарастания (рис. 4, г, д), что обусловлено на порядок более высоким содержанием железа в ней, чем в основном объеме кристалла (0,88 а.ф. против 0,03–0,10 а.ф.) (табл. 2). Эти каймы нарастания, существенно обогащенные железом, можно рассматривать как турмалин второго зарождения (турмалин 2).

В основном короткопризматические кристаллы турмалина из гнезд достигают 2–3 см в длину. Они образуют как отдельные индивиды, так и сноповидные агрегаты. Цвет от темно-зеленого до черного, в последнем случае в тонких сколах видна изумрудно-зеленая окраска. Кристаллы турмалина

Таблица 1

Представительные составы (масс.%) реликтовых хромшпинелидов Каменноозерского проявления хромитов, Средний Урал

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂	0,13	0,09	0,24	0,10	0,08	0,04	0,14
FeO	16,62	14,22	15,42	13,68	20,64	17,66	18,99
MgO	15,23	12,67	11,90	13,67	7,90	9,20	8,23
ZnO	н.п.о.	0,08	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MnO	н.п.о.	0,31	0,34	0,44	н.п.о.	0,28	0,79
Cr ₂ O ₃	46,48	56,33	53,44	50,43	66,57	59,92	65,43
V ₂ O ₃	0,14	0,15	0,22	0,15	0,14	0,15	0,13
Al ₂ O ₃	25,93	15,08	16,26	23,30	5,19	10,38	7,94
Сумма	100,53	98,93	97,82	101,83	100,52	97,63	101,65
Формула в расчете на 3 катиона							
Mg	0,676	0,605	0,574	0,613	0,402	0,465	0,408
Fe ²⁺	0,314	0,381	0,418	0,344	0,589	0,501	0,529
Ti	0,003	0,002	0,006	0,002	0,002	0,001	0,004
Mn		0,008	0,009	0,011		0,008	0,022
Zn		0,002					
Cr	1,094	1,427	1,367	1,199	1,795	1,606	1,722
Al	0,910	0,570	0,620	0,826	0,209	0,415	0,312
V	0,003	0,004	0,006	0,004	0,004	0,004	0,003

Примечание. (1-4) алюмомагнезиохромит, (5-7) глиноземистый магнезиальный хромит. Образцы: (1, 5) CHR; (2, 3, 6) SRT; (4, 7) CRT.

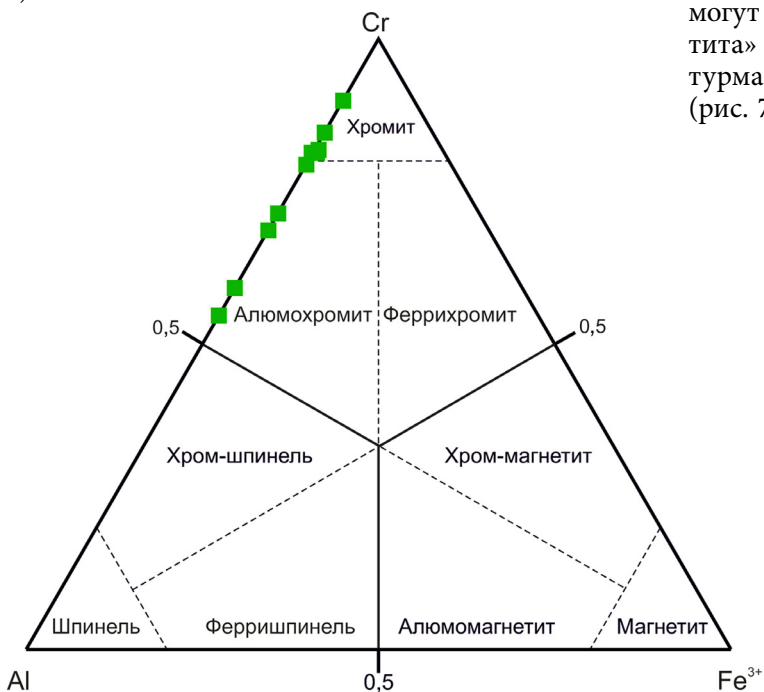


Рис. 5. Соотношение Al, Cr и Fe³⁺ в хромшпинелидах хромитов Каменноозерского проявления

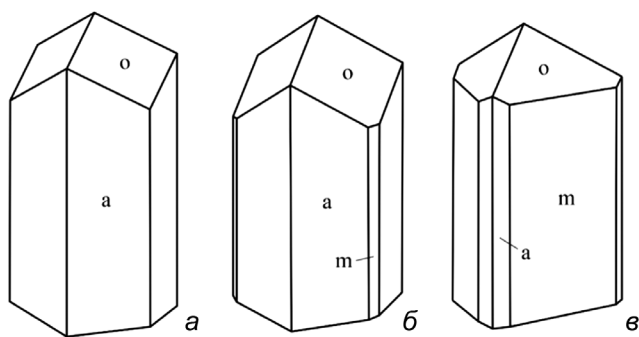


Рис. 6. Морфология кристаллов турмалина из хромитов Каменноозерского проявления. Индексы граней приведены в тексте

представлены тремя простыми формами: пирамидой — o{02-21} и призмами — a{11-20} и m{10-10}. Основная масса кристаллов (примерно 70 об.%) в гнездах имеет простую огранку — комбинация o{02-21} + a{11-20} (рис. 6, а). В остальных индивидах (около 30 об.%) к этим простым формам добавляется узкая грань m{10-10} (рис. 6, б), которая в единичных случаях становится преобладающей и сечение кристаллов меняется с гексагонального на тригональное (рис. 6, в).

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что все проанализированные кристаллы турмалина из прожилков низкокальциевые (0–0,15 а.ф.). Поэтому оптимальным для первичной классификации турмалинов будет график в координатах Fe_{общ}/(Fe_{общ} + Mg)--X-вакансу/(X-вакансу + Na) (рис. 7). Эта диаграмма не позволяет различить ОН-, F- и О-виды. Однако, содержание F находится ниже предела обнаружения во всех проанализированных кристаллах, поэтому в позиции W преобладают O²⁻ или ОН⁻. Следовательно, поля магнезиофойтита и дравита могут рассматриваться как поля «оксимагнезиофойтита» и оксидравита соответственно. Все составы турмалина попадают в поле дравита—оксидравита (рис. 7). Содержание Cr в турмалине варьирует от

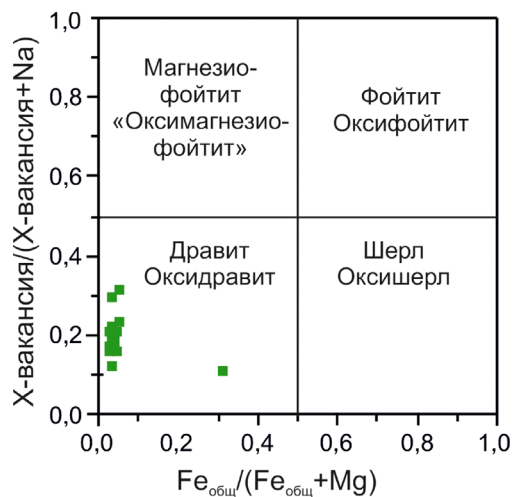


Рис. 7. Классификационная диаграмма в координатах Fe_{общ}/(Fe_{общ}+Mg)—X-вакансу/(X-вакансу + Na) для турмалина из хромитов Каменноозерского проявления

Таблица 2

**Представительные составы (масс.%) хромистых драгита и оксидрагита Каменноозерского проявления хромититов,
Средний Урал**

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	36,10	35,73	35,55	36,17	36,50	36,36	36,41	36,83	36,88	36,38	36,52	36,84	35,56
TiO ₂	0,21	0,19	н.п.о.	0,13	0,22	0,21	0,14	0,20	0,27	0,25	0,23	0,14	0,03
Cr ₂ O ₃	11,22	8,38	15,27	7,92	4,07	4,87	9,00	5,89	4,02	7,17	7,23	8,98	15,41
V ₂ O ₃	н.п.о.	0,12	н.п.о.	0,08	0,12	0,12	0,08	0,05	0,07	0,06	0,08	0,09	0,05
Al ₂ O ₃	26,64	28,66	23,84	28,65	32,91	32,44	28,07	29,72	31,08	29,39	29,22	28,52	22,28
NiO	0,19	0,23	0,17	0,14	0,17	0,14	0,15	0,18	0,19	0,18	0,13	0,13	0,11
FeO	0,50	0,56	0,21	0,68	0,51	0,52	0,67	0,70	0,66	0,60	0,56	0,48	6,41
MnO	0,09	н.п.о.	0,11	н.п.о.	0,04	н.п.о.	0,03	0,02	0,03	0,05	0,03	н.п.о.	н.п.о.
MgO	8,91	8,90	7,84	8,97	9,60	9,34	9,16	9,75	9,96	9,37	9,30	9,12	8,00
CaO	0,57	0,66	н.п.о.	0,39	0,75	0,78	0,53	0,61	0,66	0,59	0,55	0,45	0,14
Na ₂ O	2,44	2,22	2,73	2,42	2,27	2,26	2,46	2,35	2,45	2,38	2,48	2,52	2,72
B ₂ O ₃	10,48	10,46	10,17	10,48	10,85	10,80	10,56	10,66	10,72	10,61	10,59	10,64	10,60
H ₂ O	2,99	3,07	2,71	3,07	3,33	3,23	3,08	3,22	3,25	3,15	3,07	3,04	2,94
Сумма	100,34	99,18	98,60	99,09	101,34	101,07	100,34	100,18	100,24	100,19	99,99	100,95	104,96
Формула в расчете на 15 катионов, исключая (Na+Ca)													
B	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Si	5,99	5,94	6,07	6,00	5,84	5,85	5,99	6,01	5,98	5,96	5,99	6,02	5,83
^T Al	0,01	0,06			0,16	0,15	0,01		0,02	0,04	0,01		0,17
Сумма T	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,01	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
^Z Al	5,19	5,55	4,80	5,60	6,00	6,00	5,44	5,71	5,92	5,63	5,65	5,49	4,14
^Z Cr	0,81	0,65	1,20	0,40			0,56	0,29	0,08	0,37	0,35	0,51	1,86
Сумма Z	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Mg	2,20	2,20	2,00	2,22	2,29	2,24	2,25	2,37	2,41	2,29	2,28	2,22	1,96
^Y Cr	0,66	0,65	0,86	0,64	0,52	0,62	0,61	0,47	0,43	0,56	0,59	0,65	0,14
Fe ²⁺	0,07	0,08	0,03	0,09	0,07	0,07	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,07	0,76
Ti	0,03	0,02		0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	
Ni	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
V		0,02		0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mn	0,01		0,02		0,01					0,01			
Сумма Y	3,00	3,00	2,93	3,00	3,02	3,01	3,00	2,99	2,99	3,00	3,01	2,99	3,00
Na	0,78	0,72	0,90	0,78	0,70	0,71	0,79	0,74	0,77	0,76	0,79	0,80	0,87
X-vacancy	0,12	0,16	0,10	0,15	0,17	0,16	0,12	0,15	0,12	0,14	0,11	0,12	0,11
Ca	0,10	0,12		0,07	0,13	0,13	0,09	0,11	0,11	0,10	0,10	0,08	0,02
Сумма X	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
^V OH	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
^W OH	0,31	0,40	0,09	0,40	0,55	0,48	0,38	0,51	0,51	0,45	0,37	0,31	1,000
^W O	0,69	0,60	0,91	0,60	0,45	0,52	0,62	0,49	0,49	0,55	0,63	0,69	
Сумма W	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Al _{общ}	5,21	5,61	4,80	5,60	6,21	6,16	5,44	5,71	5,94	5,67	5,65	5,49	4,31
Cr _{общ}	1,47	1,10	2,06	1,04	0,52	0,62	1,17	0,76	0,52	0,93	0,94	1,16	2,00
Mg _{общ}	2,20	2,20	2,00	2,22	2,29	2,24	2,25	2,37	2,41	2,29	2,28	2,22	1,96
Fe/(Fe+Mg)	0,03	0,03	0,01	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,31
^X □/(^X □+Na)	0,13	0,19	0,10	0,16	0,19	0,18	0,13	0,17	0,13	0,16	0,13	0,13	0,11

Примечание. (1-4) образец CHR, (5,6) образец SRT. (7-13) образец CRT, В позиции Y учтено количество 0,06 и 0,01 а.ф. Al и 0,12 а.ф. Fe³⁺ в составах 5, 6, 13 соответственно.

Таблица 3

Представительные составы (масс.%) никельсодержащего хромистого клинохлора Каменноозерского проявления хромитов, Средний Урал

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	27,30	27,94	28,39	28,08	27,88	27,84
Cr ₂ O ₃	4,30	3,90	4,04	4,23	4,06	4,08
V ₂ O ₃	н.п.о.	0,05	0,03	0,06	н.п.о.	н.п.о.
Al ₂ O ₃	22,32	23,93	23,86	24,54	24,18	22,12
NiO	0,71	0,51	0,51	0,54	0,65	0,54
FeO _{общ}	0,80	0,91	1,08	0,98	0,82	1,03
MgO	30,16	30,16	30,96	30,44	30,19	30,29
H ₂ O	12,02	12,13	12,43	12,33	12,18	12,03
Сумма	97,61	99,54	101,38	101,24	100,01	97,93
Формула в расчете на 10 катионов						
Si	2,64	2,65	2,65	2,62	2,63	2,69
^T Al	1,36	1,35	1,35	1,38	1,34	1,31
Сумма T	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Mg	4,36	4,27	4,31	4,24	4,25	4,36
^O Al	1,19	1,33	1,27	1,33	1,33	1,20
Cr	0,33	0,29	0,30	0,31	0,30	0,31
Fe ²⁺ _{общ}	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,08
Ni	0,06	0,04	0,04	0,04	0,05	0,04
Сумма O	6,00	6,00	6,000	6,00	6,00	5,99
O ²⁻	0,22	0,31	0,28	0,32	0,33	0,24
ОН ⁻	7,78	7,69	7,72	7,68	7,67	7,76
Al _{общ}	2,55	2,68	2,62	2,71	2,69	2,51
Fe/(Fe+Mg)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

Примечание. Образцы: (1) CHR, (2-4) SRT, (6) CRT.

0,51 до 2.06 а.ф. (табл. 3); кроме того, турмалин содержит Ni (до 0,03 а.ф.) и V (до 0,02 а.ф.). Как было указано выше, в каймах некоторых кристаллов фиксируется гораздо более высокое содержание железа, чем во внутренних зонах. Расчеты показывают, что в этих каймах железо присутствует как в двух-, так и трехвалентной формах (табл. 3, ан. 15); состав классифицируется как дравит, однако прямое определение Fe³⁺ могло бы изменить такое отнесение.

График в координатах Al—Cr (рис. 8, а) свидетельствует об обратной зависимости между содержаниями этих элементов (коэффициент корреляции -0,97) и, следовательно, о замещении Al ↔ Cr в изученном турмалине. Диаграмма Mg—Fe (рис. 8, б) демонстрирует, что фигуративные точки составов расположены параллельно обменным векторам □R³⁺(NaMg)₋₁ или R³⁺O(Mg(OH))₋₁, где R³⁺ = Al, Cr, V. Для установления преобладающего вектора были построены графики в координатах Na + Mg

-- X-вакансия + Cr, Na+Mg -- X-вакансия + Al, Cr + ^WO -- Mg + ^WОН и Al + ^WO -- Mg + ^WОН (рис. 8, в-д). Содержание V низкое (0–0,02 а.ф.) и практически постоянное, поэтому им при рассмотрении обменных векторов можно пренебречь. Графики на рис. 8, в и 8, г свидетельствуют об отсутствии корреляции между парами Na + Mg -- X-вакансия + Cr и Na + Mg -- X-вакансия + Al (рассчитанные коэффициенты корреляции -0,27 и -0,06). Поэтому вектор □R³⁺(NaMg)₋₁ можно исключить. Диаграмма на рис. 8, д демонстрирует отрицательную корреляцию между парами Cr + ^WO и Mg + ^WОН (рассчитанный коэффициент корреляции -0,81). В то же время корреляции между парами Al + ^WO и Mg + ^WОН нет (рис. 8, е) (рассчитанный коэффициент корреляции -0,08). Графики на рис. 8, д и 8, е свидетельствуют о преобладании обменного вектора CrO(Mg(OH))₋₁, который отвечает замещению Cr + ^WO ↔ Mg + ^WОН. Таким образом, изученные дравит и оксидравит характеризуются замещениями Al ↔ Cr и Cr + ^WO ↔ Mg + ^WОН.

Рутил слагает призматические кристаллы длиной до нескольких десятков микронов, а также зерна неправильной формы. Кроме того, он замещает пористый магнезиальный глиноземистый хромит (рис. 4, з). На фотографии в отраженных электронах видно, что кристаллы рутила могут быть зональными по химическому составу. По результатам электронно-зондового микроанализа химический состав рутила в центральной части следующий, масс. %: TiO₂ 83,15, Sb₂O₅ 11,69, Cr₂O₃ 8,02, WO₃ 1,14, FeO_{общ} 0,15, сумма 104,15; состав внешней зоны, масс. %: TiO₂ 95,86, Sb₂O₅ 2,00, Cr₂O₃ 4,68, WO₃ 0,88, FeO_{общ} 0,14, сумма 103,56. Эти данные показывают, что центральная часть кристалла обогащена Sb и Cr, а краевая обеднена этими компонентами. Возможная схема изоморфизма 2Ti⁴⁺ ↔ Cr³⁺ + Sb⁵⁺.

Хлорит слагает агрегаты мелких чешуек в прожилках и порах в магнезиальном глиноземистом хромите. В прожилках хлорит образует сростания с турмалином (рис. 4, г, д). В проходящем свете агрегаты бесцветные. По химическому составу хлорит относится к клинохлору. Содержание Fe в нем низкое и не превышает нескольких сотых а.ф. Клинохлор содержит Cr (0,29–0,33 а.ф.) и Ni (0,04–0,05 а.ф.) (табл. 3).

Мусковит слагает редкие длиной до 100 мкм мономинеральные прожилки в турмалине (рис. 4, е). По результатам электронно-зондового микроанализа (3 точки) химический состав минерала следующий, масс. %: SiO₂ 43,78–44,64, TiO₂ 0,19–0,47, Cr₂O₃ 5,48–5,86, V₂O₃, н.п.о. -0,06, Al₂O₃ 31,24–34,08, FeO 0,21–0,29, MgO 1,27–1,37, CaO н.п.о. -0,06, K₂O 8,62–9,60, Na₂O 1,46–1,52, H₂O_{расч} 4,38–4,51, сумма 98,02–101,07; формула в расчет на 22 отрицательных заряда: (K_{0,75–0,79}Na_{0,19–0,20})_{0,95–0,99}(Al_{1,56–1,61}Cr_{0,29–0,32}Mg_{0,13–0,14}Ti_{0,01–0,02}Fe_{0,01–0,02}V_{0–0,003})_{1,72–1,78}[Si_{2,95–3,04}Al_{0,66–1,05}O₁₀](ОН)₂. Как видно, мусковит обогащен Na и Cr.

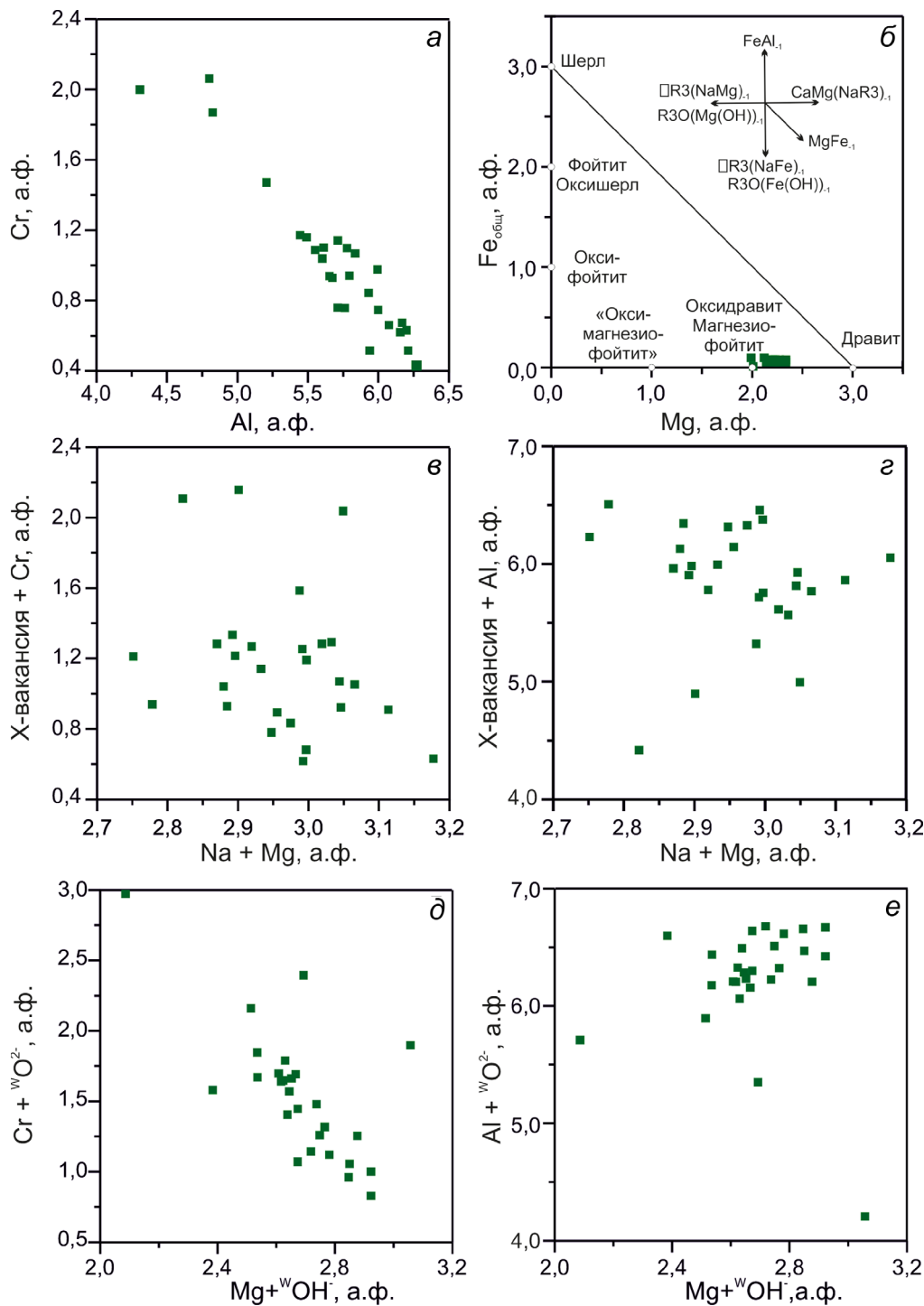


Рис. 8. Соотношения компонентов в составе турмалина из хромитов Каменноозерского проявления: а — Al и Cr; б — Mg и Fe_{общ}; в — Na + Mg и X-вакансия + Cr; г — Na + Mg и X-вакансия + Al; д — Mg + ^WOH⁻ и Cr + ^WO²⁻; е — Mg + ^WOH⁻ и Al + ^WO²⁻. R3 = Al, Cr

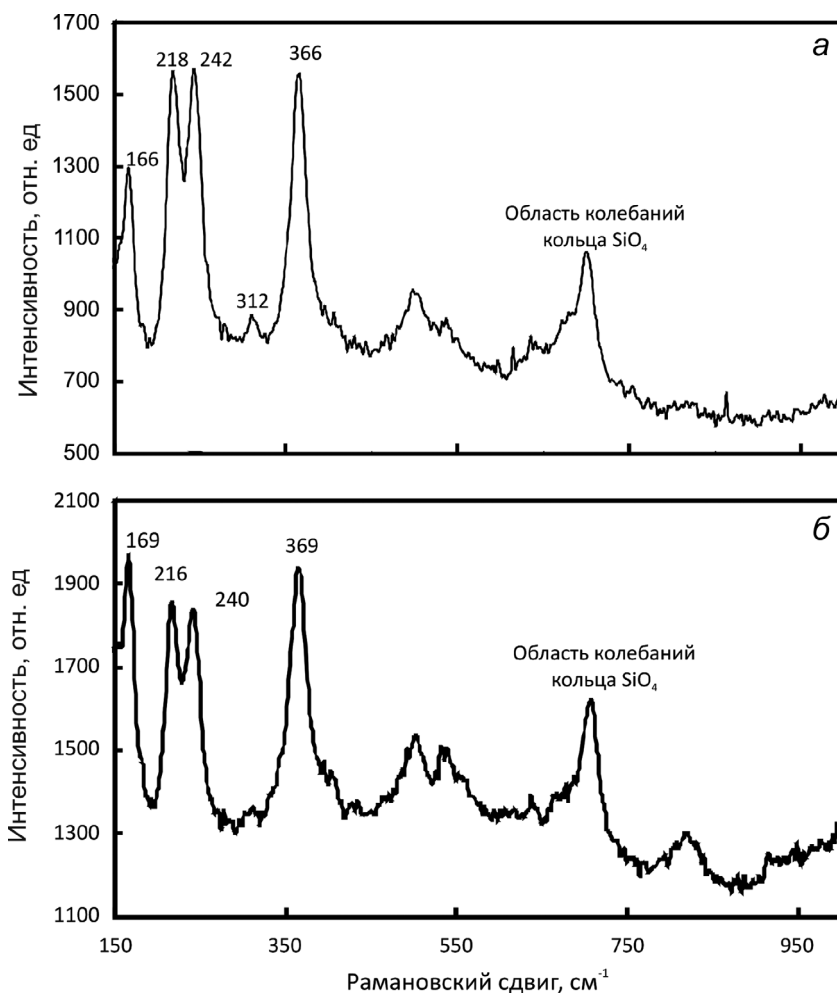
Кроме перечисленных выше минералов в глиноземистом магнезиальном хромите выявлены мелкие выделения следующего состава, масс. %: TiO₂ 0,21–0,32, Cr₂O₃ 51,16–51,25, V₂O₃ 0,12–0,14, Al₂O₃ 33,58–33,60, NiO н.п.о–0,15, FeO_{общ} 0,50–0,66, сумма 85,66–86,03, который удовлетворительно пересчитывается на формулу (Cr_{0,499–0,502}Al_{0,488–0,490}Fe³⁺_{0,003–0,005}Ti_{0,002–0,003}Fe²⁺_{0,002–0,001}Ni_{0–0,001})O(OH) и с учетом преобладания Cr формально удовлетворяет бресуэлиту или гримальдиту или гвианаиту.

Приведенные сведения позволяют наметить последовательность образования изученных минералов: алюмомагнезиохромит → магнезиальный

глиноземистый хромит → хромистые бедные Fe клинохлор и оксидравит + Cr-Sb-W-содержащий рутил + магнетит → хромистый дравит обогащенный Fe³⁺ + оксид Fe (гематит или магнетит) + хромистый Na-содержащий мусковит → бресуэллит или гримальдит или гвианаит + барит. Объединение минералов в последнюю ассоциацию является предположительным, поскольку они явно более поздние, чем предыдущие, но соотношения между ними не ясны.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Получены несколько КРС спектров турмалина из двух образцов в частотном диапазоне 100–1500 см⁻¹, несущем информацию о заполнении

Рис. 9. Рамановские спектры турмалина из хромититов Каменноозерского проявления: *a* — образец CRT, *б* — образец CHR



позиции Y железом и магнием. Представительные спектры показаны на рис. 9.

В спектрах обоих образцов полоса при $\sim 366 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ проявлена интенсивно; она характерна для турмалинов, где Al доминирует в ZO_6 -октаэдрах. Диапазон $\sim 650\text{--}720 \text{ см}^{-1}$ связан с колебаниями кольца SiO_4 -тетраэдров; он содержит максимально проявленную полосу $\sim 701 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, а также серию слабых полос, образующих пологое плечо со стороны более низких частот. Четкий разрешенный дублет $\sim 217 \pm 3$ и $\sim 242 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ характеризует турмалины с преобладанием Mg, в то время как для минералов с преобладанием Fe свойственен не дублет, а одна полоса.

В спектре, снятом в краевой части одного из кристаллов образца CRT, присутствует полоса при $\sim 312 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ (рис. 9, б), которая, согласно работе [Watenphul, 2016], приписывается деформационным колебаниям Y-O-Z и чувствительна к содержанию Fe^{3+} в Y-полиэдре. В спектрах других кристаллов этой полосы нет и они идентичны спектрам кристаллов в обр. CHR (рис. 9, а). В спектрах кристаллов обр. CHR полоса в этой области не проявлена.

Мы полагаем, что с учетом химического состава разница в интенсивности полосы в области 312 см^{-1} связана с тем, что в случае образца CRT спектр был снят в краевой части кристалла, отвечающей

турмалину 2, обогащенному Fe, в то время как спектр кристалла из образца CHR отвечает турмалину 1.

Обсуждение. Сведения, приведенные в настоящей статье, показывают, что хромовые турмалины метаморфизованных осадочных пород обогащены V и содержат F, а турмалины метаморфизованных ультраосновных пород не содержат эти элементы. Обогащенные хромом турмалины апогипербазитовых метасоматитов различной формационной принадлежности могут содержать существенные количества Ni и F.

Турмалины метасоматически измененных хромититов Мариинского месторождения и изумрудноносных апогипербазитовых метасоматитов месторождений долины р. Свот в Пакистане похожи на дравит и оксидравит Каменноозерского проявления по содержанию Cr (0,10–3,30 и 0,50–1,48 соответственно), Ni (до 0,05 и до 0,10 а.ф.) и Fe (до 0,03 и 0,52 а.ф.) [Bakshiev, 2018; Arif, 2010, 2011]. Однако, турмалины Мариинского обогащены F (до 0,77 а.ф.) и Ca (до 0,21 а.ф.) [Bakshiev, 2018]; в цитируемых публикациях по турмалинам из месторождений Пакистана данных о содержании фтора нет, а максимальное содержание Ca составляет 0,08 а.ф. [Arif, 2011].

Коэффициенты корреляции между Cr и Al, парами элементов Na + Mg -- X-вакансия + Cr, Na

+ Mg -- X-вакансия + Al, Cr + ^WO -- Mg + ^WOH и Al + ^WO -- Mg + ^WOH в турмалине из линз хромитов Мариинского месторождения, рассчитанные по данным из работы [Baksheev et al., 2018] составляют $-0,99, -0,95, 0,90, -0,87, 0,75$ соответственно, что указывает на замещения $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Al}, \text{X} \square + \text{Cr} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Mg}, \text{Cr} + ^W\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{OH}$. При этом, по-видимому, замещение $\text{X} \square + \text{Cr} \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Mg}$ преобладает, в то время как в турмалине Каменноозерского проявления оно отсутствует.

По результатам Мёссбауэровской спектроскопии отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в турмалине из других ассоциаций Мариинского месторождения варьирует от 4 до 11% (наши неопубликованные данные). Поэтому можно ожидать такие же низкие значения и в случае хромистого турмалина. Низкое отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ дает основание полагать, что турмалины Мариинского месторождения формировались в слабоокислительных условиях.

Коэффициенты корреляции между Cr и Al, парами элементов Na + Mg -- X-вакансия + Cr, Na + Mg -- X-вакансия + Al, Cr + ^WO -- Mg + ^WOH и Al + ^WO -- Mg + ^WOH в турмалине из месторождений долины р. Свот, рассчитанные по данным из работы [Arif, 2010, 2011] составляют $-0,85, -0,16, -0,43, -0,79, -0,48$ соответственно. Все коэффициенты, кроме второго, значимые. Они указывают на замещения $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Al}, \text{Na} + \text{Mg} \rightleftharpoons \text{X-вакансия} + \text{Al}, \text{Cr} + ^W\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg} + ^W\text{OH}$ и $\text{Al} + ^W\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg} + ^W\text{OH}$. Однако, поскольку третий и четвертый коэффициенты свидетельствуют о слабой корреляции, то можно говорить о преобладании замещений $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Al}$ и $\text{Cr} + ^W\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg} + ^W\text{OH}$, что идентично турмалину Каменноозерского проявления. Данных о соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в турмалинах месторождений долины р. Свот нет.

По сравнению с дравитом и окси-дравитом Каменноозерского проявления, турмалины из гематит-талк-магнезитовых метасоматитов карьера Старая Линза Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня, кварц + турмалиновых (\pm никелистый тальк \pm хромистый мусковит) жил среди гематит-талк-магнезитовых пород Березовского золоторудного месторождения и тальк-карбонатных пород Карабашского массива характеризуются большим содержанием железа, а содержание хрома в них варьирует от нескольких десятых до 1,56 а.ф. [Baksheev, 2012; Спиридонов, 2002; Baksheev, 2004]. Большая концентрация железа приводит к большему количеству схем замещения в турмалине, по сравнению с турмалинами, где концентрация этого элемента низкая. Возможные схемы замещений в турмалинах Шабровского и Березовского месторождений обсуждаются в работах [Baksheev, 2012; Baksheev, 2004].

На диаграмме в координатах избыточный заряд — $\text{Fe}_{\text{общ}} + \text{Mg} + \text{X-вак}$ (рис. 10) составы турмалинов из этих объектов находятся как выше, так и ниже точки дравита. Последнее указывает на замещение $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}$ в минерале. Присутствие Fe^{3+} подтверж-

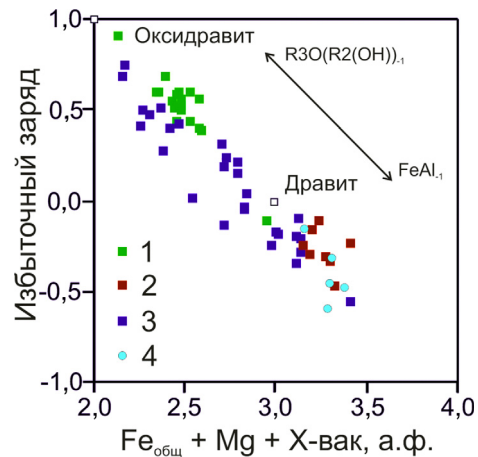


Рис. 10. Соотношение $\text{Fe}_{\text{общ}} + \text{Mg} + \text{X-вак}$ и величины избыточного заряда (58-суммарный заряд всех катионов) в обогащенных хромом турмалинах из проявлений различной формационной принадлежности. 1 — Каменноозерское проявление, Средний Урал; 2 — Карьер Старая Линза, Шабровское месторождение тальк-магнезитового камня Средний Урал [наши данные]; 3 — Березовское золоторудное месторождение [Baksheev, Kudryavtseva, 2004]; 4 — Карабашский массив, Южный Урал [Спиридонов, Плетнев, 2002]

дается данными расчетов и прямыми определениями с помощью Мёссбауэровской спектроскопии. Так согласно расчетам по балансу зарядов, отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в турмалине гематит-талк-магнезитовых пород варьирует от 0,12 до 0,56; в турмалинах других ассоциаций Шабровского месторождения эта величина согласно результатам Мёссбауэровской спектроскопии варьирует от 0,32 до 0,55 [Baksheev, 2012]. По данным Мёссбауэровской спектроскопии отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в турмалине в гидротермальных кварцевых жилах среди гематит-талк-магнезитовых метасоматитов Березовского золоторудного месторождения составляет 0,53 [Baksheev, 2004]. Рассчитанное нами по балансу зарядов отношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в турмалине Карабашского массива 0,14–0,72. Таким образом, данные Мёссбауэровской спектроскопии и расчетные данные предполагают, что турмалины Шабровского и Березовского месторождений и Карабашского массива формировались в окислительных условиях. Авторы цитируемых работ отнесли их к пропилитовой формации.

Сведения, приведенные во Введении, показывают, что рутил, обогащенный сурьмой, формируется при высоком окислительном потенциале и приурочен к различным геологическим формациям. Во всех упомянутых случаях наряду с сурьмой рутил обогащен трехвалентным железом или ванадием. В работе [Сандалов, 2020] описан богатый сурьмой рутил (до 14,4 масс.% Sb_2O_3) из фумаролы Арсенатная вулкана Толбачик на Камчатке. Этот рутил содержит до 1,5 масс.% Cr_2O_3 . Более высокого содержания хрома в рутиле при высоком содержании сурьмы в литературе найти не удалось. Поэтому наша находка рутила, одновременно обогащенного Cr и Sb, вероятно является первой и позволяет пред-

положить существование природного хромистого аналога трипугиита.

Химический состав турмалина и рутила, а также ассоциирующие с ними минералы, позволяют судить об остановке формирования прожилков в хромититах. Отсутствие фтора в составе дравита и оксидравита указывает на низкую активность этого элемента во флюиде и не позволяет отнести изученный турмалин к грейзеновой (цвиттеровой) формации, к которой принадлежат турмалины Мариинского месторождения. Малое количество имеющегося материала и тесные сростания с другими минералами не позволили провести Мёссбауровские исследования турмалина Каменноозерского проявления. Вместе с тем высокое содержание Sb в рутиле, ассоциирующий магнетит и наличие Fe^{3+} в турмалине второго зарождения предполагают окислительные условия формирования минеральной ассоциации прожилков. Определить формационную принадлежность ассоциации пока сложно.

Выводы. Метаморфизм фации зеленых сланцев обусловил преобразование алюмомагнезохромита в глиноземистый магнезиальный хромит. Затем последовало брекчирование хромитов и трещины были залечены агрегатом гидротермальных никельсодержащих хромистых дравита и оксидравита, Cr-Sb-W-

содержащего рутила и Cr-Ni-содержащего клинохлора. Наличие сурьмы в составе рутила указывает на окислительные условия формирования минерала и, следовательно, всей минеральной ассоциации. Находка рутила, в котором сочетаются высокие содержания Cr и Sb, по-видимому, является первой и свидетельствует о возможном существовании хромистого аналога трипугиита. При последовавшем новом не столь интенсивном растрескивании образовались трещины, которые были заполнены оксидом железа и хромистым натрийсодержащим мусковитом. В результате низкотемпературного процесса (возможно цеолитовая фация метаморфизма, воздействие низкотемпературных гидротермальных растворов) кристаллизуются бресуэлит (гримальдит, гвианаит) и барит.

Финансирование. Сотрудники ИГГ УрО РАН выполняли исследования в рамках гранта Российского научного фонда (проект № 22-17-00027).

Благодарности. Мы благодарны профессору Э.М. Спиридонову (МГУ) и главному научному сотруднику И.В. Пекову (МГУ) за полезное обсуждение материалов рукописи, а также главному научному сотруднику К.С. Иванову (ИГГ УрО РАН) и доценту В.В. Смоленскому (Санкт-Петербургский горный университет) за ценные замечания и рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакшеев И.А., Сазонов В.Н., Устинов В.И. и др. Генезис Шабровского месторождения талькового камня (Средний Урал), по данным изучения минералогии, флюидных включений и стабильных изотопов // Уральская минералогическая школа-2006. Сборник статей. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2006. С. 14–32.
2. Бакшеев И.А., Ерохин Ю.В., Вигасина М.Ф., Брызгалов И.А. Турмалин из пород пропилютовой формации (Шабровское месторождение, Средний Урал) // Записки РМО. 2012. Ч. 141. № 3. С. 68–83.
3. Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пирохлора из несльфидной эндогенной ассоциации Pb–Zn–Sb–As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // Зап. РМО. 2017. № 4. С. 65–78.
4. Вахромеев С.А., Зимин И.А., Кожевников К.Е. и др. Уральские месторождения хромита // Труды ВИМС. 1936. Вып. 85. 240 с.
5. Ерохин Ю.В., Прибавкин С.В., Кабалина М.А. Сульфидное оруденение доломитовых мраморов Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня // Вестник Уральского отделения РМО. 2002. № 1. С. 31–36.
6. Ерохин Ю.В., Прибавкин С.В., Иванов К.С., Калеганов Б.А. О возрасте метасоматитов Шабровского месторождения тальк-магнезитового камня, Средний Урал // Материалы научной конференции «IX чтения А.Н. Заварицкого». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2003. С. 171–172.
7. Коренбаум С.А. Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М.: Наука, 1967. 279 с.
8. Краснобаев А.А., Пужаков Б.А., Петров В.И., Бушарина С.В. Цирконология метаморфитов Кыштымской-Аракульской толщ Сысертско-Ильменогорского комплекса // Труды ИГГ УрО РАН. 2009. Т. 156. С. 264–268.
9. Огородников В.Н., Сазонов В.П., Поленов Ю.А., Григорьев В.В. Шабровский рудный район (Средний Урал). Геологическая позиция, продуктивные вещественные комплексы, оруденение. Екатеринбург: Изд-во УГГА, 2000. 80 с.
10. Паутов Л.А., Попов М.П., Ерохин Ю.В. и др. Мариинскит $FeCr_2O_4$ — новый минерал, хромовый аналог хризоберилла // Записки РМО. 2012. Ч. 141, вып. 6. С. 43–62.
11. Перевозчиков Б.В., Булькин Л.Д., Попов И.И. и др. Реестр хромитопоявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала. Пермь: КамНИИКИГС, 2000. 474 с.
12. Пономарев В.С., Хиллер В.В., Ерохин Ю.В. Th-U-Pb-датирование монацита из метаморфических пород иткульской свиты Сысертского комплекса (Средний Урал) // Вестн. Санкт-Петербург. ун-та. Сер. Науки о Земле. 2019. Т. 64, № 2. С. 315–327.
13. Прибавкин С.В., Пушкарев Е.В. Возраст поздних орогенных гранитоидов Урала по данным U-Pb-изотопии цирконов (на примере Шарташского и Шабровского массивов) // Доклады РАН. 2011. Т. 438, № 3. С. 369–373.
14. Резницкий Л.З., Склярёв Е.В., Суворова Л.Ф. и др. V–Cr–Nb–W-содержащий рутил из метаморфических пород Слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Зап. РМО. 2016. № 4. С. 60–79.
15. Румянцева Е.В. Хромдравит — новый минерал из Карелии // Записки ВМО. 1983. № 2. С. 222–226.
16. Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н. и др. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугиита и касситерита из возгонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // Зап. РМО. 2020. № 2. С. 22–41.
17. Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. Месторождение медистого золота Золотая Гора (о «золото-роддингитовой формации»). М.: Научный мир, 2002. 220 с.

18. Филимонов С.В. Блеклые руды тальк-карбонатных метасоматитов пропилитовой формации Шабровского месторождения (Средний Урал) // Уральский геологический журнал. 2002. № 4 (28). С. 145–149.
19. Уральский Б.П. Шабровское месторождение талько-магнезитового камня. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья. Вып. 129. М.; Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1938. 75 с.
20. Arif M., Henry D.J., Moon C.J. Cr-bearing tourmaline associated with emerald deposits from Swat, NW Pakistan: genesis and its exploration significance // Amer. Mineral. 2010. Vol. 5. P. 799–809.
21. Arif M., Henry D.J., Moon C.J. Host rock characteristics and source of chromium and beryllium for emerald mineralization in the ophiolitic rocks of the Indus Suture Zone in Swat, NW Pakistan // Ore Geol. Rev. 2011. Vol. 39. P. 1–20.
22. Baksheev I.A., Kudryavtseva O.E. Nickeliferous tourmaline from the Berezovskoe gold deposit, Middle Urals, Russia // Canad. Mineral. 2004. Vol. 42. P. 1065–1078.
23. Baksheev I.A., Trumbull R.B., Popov M.P. et al. Chemical and boron isotopic composition of tourmaline from the Mariinsky emerald deposit, Central Urals, Russia // Mineral. Deposita. 2018. Vol. 53. P. 565–583.
24. Bosi F., Reznitskii L., Skogby H. Oxy-chromium-draughtite, $\text{NaCr}_3(\text{Cr}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup // Amer. Mineral. 2012. Vol. 97. P. 2024–2030.
25. Cossa A., Arzruni A. Chromturmalin aus den Chromisenlagern des Ural // Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 1883. Vol. 7. P. 1–16.
26. Dannenberg S.G., Di Paolo D., Ehlers A.M. et al. Atomic arrangement of Cr-rich Tourmaline from the #1 Mine, Balmat, St. Lawrence County, New York, USA // Minerals. 2019. Vol. 9. Article 398.
27. Ehtler H.P., Ivanov K.S., Ronkin Yu.L. et al. The tectono-metamorphic evolution of gneiss complexes in the Middle Urals, Russia: a reappraisal // Tectonophysics. 1997. Vol. 276. P. 229–251.
28. Grapes R., Palmer K. (Ruby-sapphire)-chromian mica-tourmaline rocks from Westland, New Zealand // J. Petrol. 1996. Vol. 37. P. 293–315.
29. Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C. et al. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals // Amer. Mineral. 2011. Vol. 96. P. 895–913.
30. Peltola E., Vuorelainen Y., Häkli T.A. A chromian tourmaline from Outokumpu, Finland // Bull. Geol. Soc. Finland. 1968. Vol. 40. P. 35–38.
31. Reznitskii L., Clark C.M., Hawthorne F.C. et al. Chromo-alumino-povondraite, $\text{NaCr}_3(\text{Al}_4\text{Mg}_2)(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup // Amer. Mineral. 2014. Vol. 99. P. 1767–1773.
32. Urban A.J., Hoskins B.F., Grey I.E. Characteristics of V-Sb-W rutile from the gold deposit Hemlo, Ontario // Canad. Mineral. 1992. Vol. 30. P. 319–326.

Статья поступила в редакцию 07.03.2023,
одобрена после рецензирования 22.03.2023,
принята к публикации 22.07.2023