

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В СФАЛЕРИТЕ ИЗ СКАРНОВ
ПИТКЯРАНТСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ, РОССИЯ)

© 2021 г. д. чл. В. И. Иващенко*

*Институт геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия***e-mail: ivashche@krc.karelia.ru*

Поступила в редакцию 24.03.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Приведены результаты прецизионных исследований сфалерита Питкярантских месторождений. С использованием микрозондового и LA-ICP-MS анализов в сфалерите определены содержания примесных элементов (Fe, Cu, Mn, Cd) и микроэлементов (In, Co, Ni, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb, Bi). По 169 анализам вычислены их средние содержания. Показано, что большинство примесей сфалерита являются компонентами твердого раствора. Среднее содержание In 1927 г/т, максимальное – 1.5 мас. %. Обогащенный In сфалерит характеризуется средним содержанием Fe (3–6 мас. %), невысоким содержанием Mn (300–400 г/т) и высоким – Co (0.1–0.2 мас. %). Параметры “индиевого окна”, благоприятные для вхождения максимальных количеств In по схеме $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ в кристаллическую решетку сфалерита, составляют 0.6–1.2% Cd. Наиболее высокие содержания In в сфалерите характерны для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако собственно индиевый минерал – рокезит – часто ассоциирует со сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит в этой ассоциации отличается невысоким содержанием индия (260–657 г/т). Отношение содержаний In в сфалерите и халькопирите ($\text{In}_{\text{Zn}}/\text{In}_{\text{Cu}}$) в рокезитсодержащих ассоциациях варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит обычно во много раз выше (10–215). Особенности распределения In в изученном сфалерите с повышенными содержаниями Cd, Ag, Au свидетельствуют о наибольшей перспективности на индий и эти металлы не содержащих рокезит, пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках относительно крутого (40°–50°) погружения кровли Салминского массива рапакиви без проявлений Li–F гранитов (м. Кителя, р. Кулисмайоки, р. Хопунлампи).

Ключевые слова: сфалерит, индий, рокезит, скарны, граниты рапакиви, Питкярантский рудный район

DOI: 10.31857/S0869605521030047

ВВЕДЕНИЕ

Питкярантский рудный район (ПРР) расположен на северо-восточном берегу Ладожского озера, протягиваясь на ~40 км с севера на юг в западном экзоконтакте Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита (рис. 1). В пределах ПРР в период с 1832 по 1904 г. действовало более 50 рудников, добывавших Fe, Cu, Sn, Ag (Grüstedt, 1908). В конце XX в. здесь было открыто и разведано несколько мелких месторождений с Fe–Cu–Zn–Sn и Fe–Zn–Sn–Be рудами, не имеющих в настоящее время промышленного значения (Минерально-сырьевая..., 2005). В скарных рудах открыто

три новых минерала – берборит (Нефедов, 1967), фторвезувиан (Britvin et al., 2003), гидроксилхондродит (Пеков и др., 2011) и установлено более 100 рудных минералов (Trustedt, 1907; Palmunen, 1939; Нефедов, 1973; Ларин и др., 1991; Александров, Тронева, 2009; Ивашенко, 2016; и др.).

Скарновые месторождения ПРР размещаются в западном полого погружающемся эзоконтакте Салминского батолита в области развития его наиболее дифференцированных гранитов (рис. 1). Скарны образованы по карбонатным породам питкярантской свиты (PR₁) в обрамлении ремобилизованных гнейсогранитных куполов (AR). Они повсеместно пропилитизированы, а в ряде мест грейзенизированы. В зависимости от степени грейзеновых преобразований скарны характеризуются Sn–Cu-полиметаллическим оруденением с магнетитом (Питкярантский купол – Старое Рудное Поле, Кителя, Хепосельский и Кулисмайокский купола), грейзенизация здесь проявлена слабо или совсем не проявлена, и Be–Sn-полиметаллическим оруденением с флюоритом и магнетитом (Питкярантский купол – Новое Рудное Поле, Люпикковский, Уксинский и Ристиниемский купола), грейзенизация здесь проявлена сильно.

В начале XXI в. были получены минералого-геохимические данные (Ivashchenko et al., 2011; Ивашенко, 2016; Ivashchenko, 2021; Valkama et al., 2016), свидетельствующие о высокой перспективности Питкярантских скарновых месторождений на ряд критических металлов и в первую очередь на индий. На основе современных методов исследований были выявлены закономерности образования индиевой минерализации (рокезита) и распределения индия в сфалерите в условиях полиэтапного скарно- и рудообразования при многократном разорванном во времени поступлении гидротермальных растворов, генерируемых гранитоидами Салминского батолита.

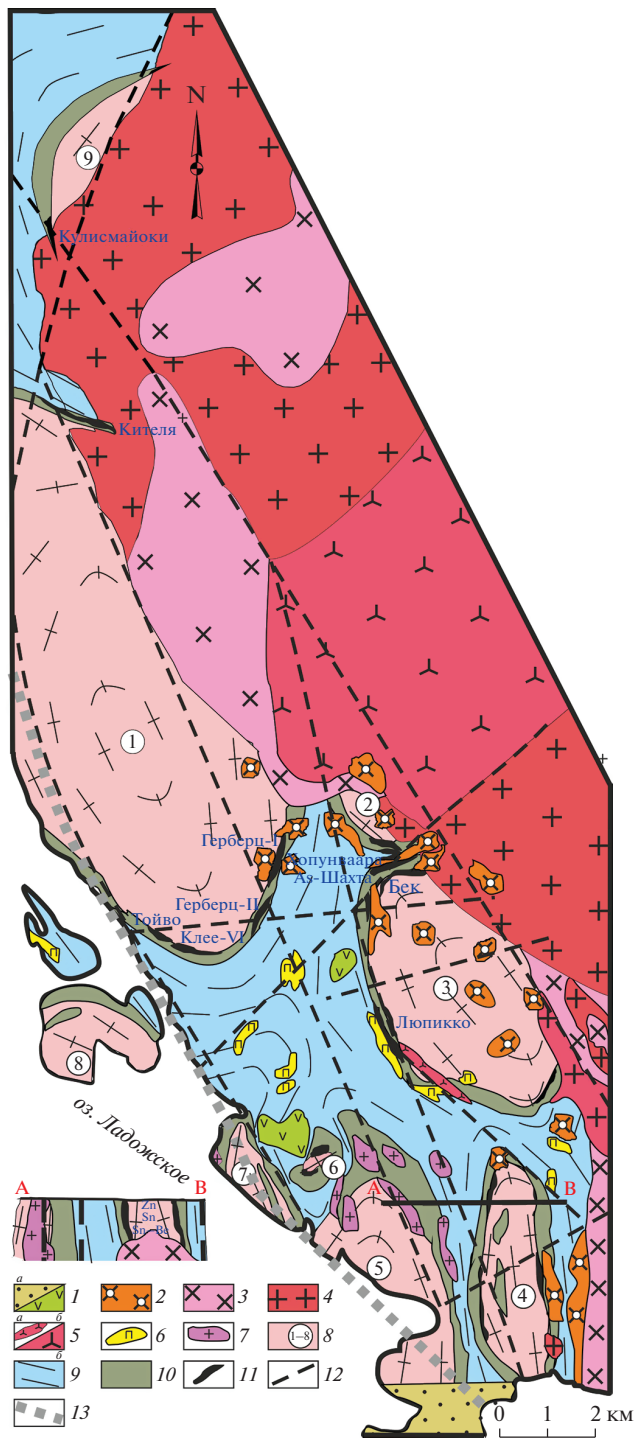
Первые сведения о наличии индия в скарновых рудах Питкяранты относятся к началу XIX в. (Вернадский, 1910; Erametsa, 1938). Позже в рудах были установлены ми-

Рис. 1. Схема геологического строения Питкярантского рудного района (по: Trustedt, 1907; Ларин и др., 1991, с изменениями).

1 – салминская свита (*a* – песчаники, гравелиты, *b* – базальты, долериты); 2–5 – граниты Салминского батолита: лейкограниты и литий-фтористые граниты (2), мелкозернистые граниты (3), среднезернистые, порфириовидные биотитовые граниты (4), гранит-порфиры (5а), порфириовидные амфибол-биотитовые граниты (5б); 6 – керамические пегматиты; 7 – синорогенные плагиограниты, гранодиориты; 8 – ремобилизованные архейские гнейсогранитные купола (1 – Питкярантский, 2 – Винбергский, 3 – Люпикковский, 4 – Уксинский, 5 – Ристиниемский, 6 – Хепосельский, 7 – Юляринский, 8 – Пусунсаарский, 9 – Кулисмайокский); 9 – ладожская серия (биотит-кварцевые, кварц-полевошпато-биотитовые и графитсодержащие сланцы); 10 – питкярантская свита (амфиболиты, амфиболовые, графитистые и графитсодержащие сланцы, доломитовые и кальцитовые мраморы и скарны по ним); 11 – скарны, грейзенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты по ним с Fe–Cu–Zn–Sn оруденением и редкометалльной минерализацией; 12 – тектонические нарушения; 13 – проекция на современную эрозионную поверхность границы резкого перегиба кровли Салминского массива (она же оконтуривает зону распространения скарнов с Fe–Cu–Zn–Sn оруденением).

Fig. 1. Scheme showing the geological structure of the Pitkäranta Mining District (after (Trustedt, 1907; Larin et al., 1991, modified)).

1 – Salmi suite (*a* – sandstones, gravelstones, *b* – basalts, dolerites); 2–5 – granites of the Salmi batholith: leucogranites and lithium-fluorine granites (2), fine-grained granites (3), medium-grained porphyroeous biotite granites (4) granite-porphury (5a), porphyroeous amphibole-biotite granites (5b); 6 – ceramic pegmatites; 7 – synorogenic plagiogranites, granodiorites; 8 – remobilized Archean granite-gneiss domes (1 – Pitkäranta, 2 – Vinberg, 3 – Lypikko, 4 – Uuksa, 5 – Ristinieni, 6 – Heposelka, 7 – Julärsti, 8 – Pusunsaari, 9 – Kulismajoki); 9 – Ladoga series (biotite-quartz, quartz-feldspathic-biotite and graphite-bearing schists); 10 – Pitkäranta suite (amphibolites, amphibole, graphite and graphite-bearing schists, dolomitic and calcitic marbles and skarns after them); 11 – skarns, greisenized skarns and low-temperature metasomatic rocks after them with Fe–Cu–Zn–Sn mineralization and rare-metal mineralization; 12 – tectonic dislocations; 13 – projection onto the modern erosion surface of the boundary of the sharp bend of the top of the Salmi massif (it delineates the skarn zone with Fe–Cu–Zn–Sn mineralization).



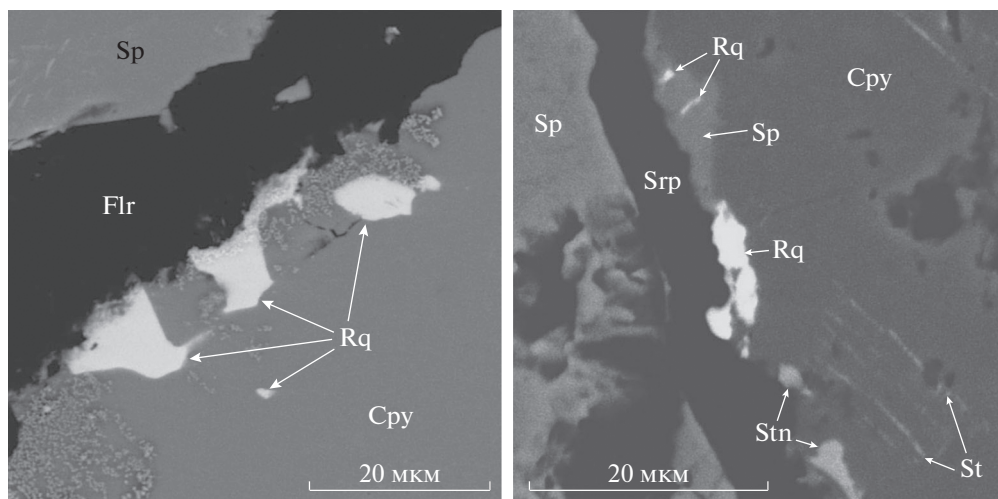


Рис. 2. Выделения рокезита на границе зерен сфалерита и халькопирита в грейзенизированных скарнах рудника Мышьяковая Шахта. Изображения в обратно-отраженных электронах. Cpy – халькопирит, Flr – флюорит, Rq – рокезит, Sp – сфалерит, Srp – серпентин, St – станин, Stn – станноидит.

Fig. 2. Roquesite grains at the sphalerite–chalcopyrite grain boundary in greysenized skarns from Arsenic Mine. BSE images. Cpy – chalcopyrite, Flr – fluorite, Rq – roquesite, Sp – sphalerite, Srp – serpentine, St – stannite, Stn – stannoidite.

нералы-концентраторы и самостоятельная фаза In – рокезит CuInS_2 (Saksela, 1951; Valkama, 2009; Ivashchenko et al., 2011; Ивашенко, 2016; Valkama et al., 2016; Ivashchenko, 2021). Рокезит, также как и наиболее высокие содержания индия (до 0.33%), характерны для олово-медно-полиметаллических руд апоскарновых грейзенов (Хопунваара, Мышьяковая Шахта) и пропицитизированных скарнов (Кителя). Рокезит входит в состав трех минеральных ассоциаций. Первая из них представлена прожилковидными выделениями рокезита и станноидита, а также включениями рокезита в халькопирите с тонкополосчатыми выделениями микрозерен станнина (Ivashchenko, 2021; Мышьяковая Шахта). Вторая – микронными зернами на контакте зерен гессита и халькопирита, заключенных в сфалерите (Valkama, 2009; Мышьяковая Шахта). Третья – микросрастаниями рокезита с галенитом в халькопирите (Ivashchenko, 2021; месторождение Кителя). Отмечаются также мелкие выделения рокезита на границе зерен халькопирита и сфалерита, разделенных обычно микропрожилками флюорита или серпентина (рис. 2).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Полиметаллическая минерализация и особенности распределения индия в сфалеритах скарновых руд ПРР изучались по образцам, отобраным из обнажений рудоносных скарнов, разведочных горных выработок, рудных отвалов старых шахт и керна буровых скважин, а для месторождения Кителя также по аншлифам из коллекции, хранящейся в Территориальном геологическом фонде по Республике Карелия (г. Петрозаводск). Всего было изучено более 200 образцов из Старого и Нового Рудного Поля Питкярантского месторождения, рудных полей Хопунваара, Люпикко, месторождения Кителя, проявлений Кулисмайоки, Хепоселька, Автодор. Из всех образцов

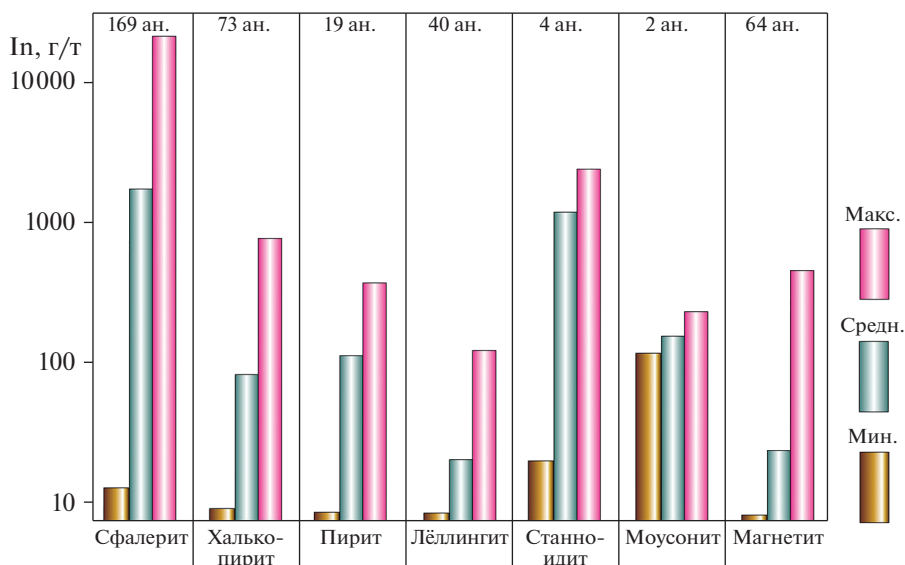


Рис. 3. Содержание индия в рудных минералах из Питкярантских месторождений.

Fig. 3. Indium concentrations in ore minerals from Pitkäranta deposits.

были приготовлены пробы для ICP-MS анализа и полированные шлифы, которые изучались с помощью оптического микроскопа (AxioLab) в Институте геологии КНЦ РАН.

Анализ сфалерита на главные и второстепенные элементы выполнялся с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan, Брно, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Energy 350 и детектором SDD X-Act3 (Oxford INCA Energy) в Центре коллективного пользования Института геологии КНЦ РАН (г. Петрозаводск). Анализы проводились в полированных шлифах при следующих условиях: катод W, ускоряющее напряжение 20 kV, ток пучка 20 nA, диаметр пучка 2 мкм, время процесса EDS 1 мкс, 105 имп/с, 30 с. Спектральные линии: CuK, FeK, ZnK, MnK, SK, FK, InL, AgL, AuL, TeL, SeL, SnL, AsL, BiM, PbM, WM. Использовались следующие стандарты: CaCO₃, CaF₂, FeS₂, PbTe, HgTe, TlSbSe₂, InAs, NaCl, Cu, Co, Ni, Zn, Mn, As, Se, Ag, Au, Sn, Te, W, Bi. SEM-EDS данные были получены и обработаны с использованием пакета Microanalysis Suite Issue 12, INCA версия пакета 4.01; стандартное отклонение (*s*, мас. %): Zn – 1.0–2.4, Fe, Cu – 0.7–2.3, Cd, Mn, S – 0.4–0.7.

Микроэлементы в сфалерите и халькопирите определялись методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES-2 (Thermo Scientific, Waltham, Массачусетс, США), оснащенный насадкой для макро-лазерной абляции UP-266 (New Wave Research, МОДЕЛЬ UP266 MACRO AT, Фермонт, Калифорния, США) в ИГ КарНЦ РАН (аналитик А.С. Парамонов) по опубликованной методике (Светов и др., 2015). Nd-Y лазер с длиной волны 266 нм и выходной энергии 0.133 мДж (скорость сканирования 70 мкм/с, частота импульсов 10 Гц). Все измерения проводились с идентичными параметрами. Для калибровки использовался стандарт NIST 612. Измеренные концентрации микроэлементов характеризуются следующими значениями относительного стандартного отклонения: As < 15%; Co, Mn, Fe, Cu, Zn, In, Cd < 20%; Ag, Pb, Bi < 30%; Ni, Ga, Ge, Sn < 40%; Sb, Te, Au, Tl > 50%.

Таблица 1 Содержание индия (г/т) в рудных минералах Питкярантской группы месторождений (ПГМ)
Table 1. Indium concentrations (ppm) in ore minerals from the Pitkäranta group of deposits

Минерал	Китела	Мышьяковая Шахта	Хопунваара	Люпикко	Герберц-I	Герберц-II	Кулисмайоки	Автодор	ПГМ
Сфалерит	252–6890 1895 (73)	190–868 417 (23)	13–643 212 (15)	2156–6890 3935 (8)	89–289 193 (9)	183–789 386 (7)	783–15090 3669 (26)	5110–5684 5406 (8)	13–15090 1927 (169)
Халькопирит	15–581 91 (36)	53–787 188 (8)	14–353 77 (13)	4–14 7 (8)			22–243 85 (8)	4–581 89 (73)	
Пирит		13–16 14.3 (2)	3–6 4.4 (2)	1–1.7 1.5 (5)		21–517 182 (10)		17–25 22 (3)	1–517 88 (22)
Пирротин				1–2 1.6 (4)			1–70 13(27)		1–70 12 (31)
Лёйлингит	1–6 1.4 (20)	28–130 60 (4)	2–126 25 (6)		1–18 10 (2)		9–73 24 (8)		1–130 16 (40)
Арсенопирит		7–522 130 (6)					10–72 22 (7)		7–522 72 (13)
Станноидит		2366–4185 3275 (2)	32–163 98 (2)						32–4185 1686 (4)
Моусонит			161–305 233 (2)						161–305 233 (2)
Виттихенит	16–318 140 (7)								16–318 140 (7)
Магнетит	0.1–110 12 (19)	12–17 14 (2)			1.3–3.6 2.3 (4)	0.5–8.1 6.4 (6)	14–495 60 (33)		0.1–495.3 35.7 (64)
Флюорит	13–59 33 (3)							13–28 21 (17)	13–59 23 (20)

Примечание. В числителе – минимальное и максимальное содержание элемента, в знаменателе – среднее содержание, в скобках – число анализов. На месторождении Китела индий также установлен в борните (3–64 г/т), молибдените (1–35 г/т), галените (6–25 г/т) и хелдлите (2–5 г/т). Сфалерит содержит примеси (154 ан.): Au – 0.96 г/т, Ag – 209 г/т, Cd – 1.57 мас. %. Для одного из главных рудных минералов (магнетита) характерны значимые концентрации золота, наиболее высокие на р. Кулисмайоки (Au 2.6 г/т, 19 ан.).

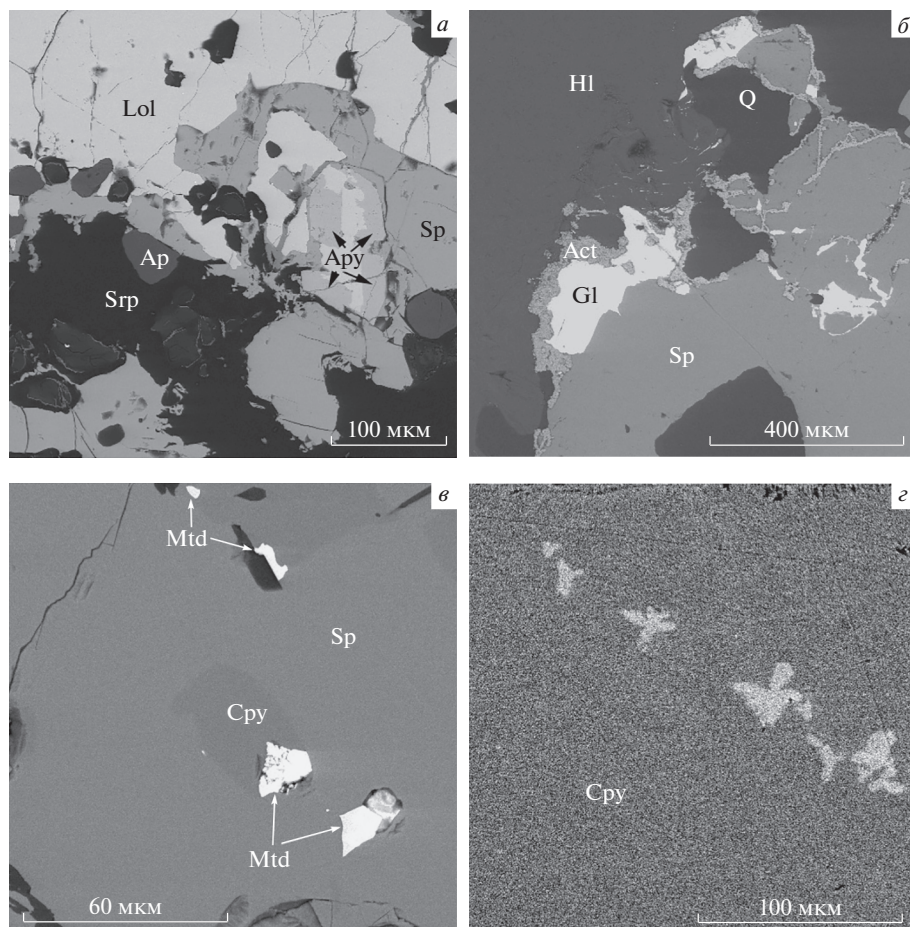


Рис. 4. Характерные минеральные ассоциации сфалерита в скарновых рудах ПРР. Изображения в обратно-отраженных электронах. Act – акантит, Ap – апатит, Apy – арсенипит, Cpy – халькопирит, Gl – галенит, Hl – хлорит, Mtd – матильдит, Q – кварц, Lol – лёллингит, Sp – сфалерит.

Fig. 4. Characteristic mineral associations of sphalerite in skarn ores from Pitkäranta Mining District. BSE images. Act – acanthite, Ap – apatite, Apy – arsenopyrite, Cpy – chalcopyrite, Gl – galena, Hl – chlorite, Mtd – matildite, Q – quartz, Lol – dollingite, Sp – sphalerite.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Питкярантская группа месторождений характеризуется высоким содержанием (до 0.33 мас. %) индия (Erametsa, 1938; Ivashchenko et al., 2011, Valkama et al., 2016) в цинковых рудах (запасы которых составляют 72 млн т, среднее содержание Zn – 3.7 мас. %). Среднее содержание In в цинковых рудах равно 72.5 г/т (по данным 217 ан.). Большинство минералов, слагающих эти руды, в особенности сульфидов, обогащены индием (табл. 1).

Главным минералом-концентратором индия является сфалерит (табл. 1, рис. 3), среднее содержание которого в руде составляет 5.5%. Другие минералы с высокими содержаниями индия (станноидит, моусонит) из-за исключительно малой распро-

Таблица 2. Средние содержания главных и примесных элементов в сфалерите скарных руд Питкярантской группы месторождений**Table 2.** Average contents of major and trace elements in sphalerite from skarn ores in the Pitkäranta group of deposits

Элементы	Кителя (73)	Кулисмайокское (26)	Мышьяковая Шахта (23)	Люпикко (8)	Герберц-I (9)	Герберц-II (7)	Автодор (8)
Mn, мас. %	0.44	0.14	0.19	0.47	0.31	0.59	0.01
Fe, мас. %	5.96	2.83	5.78	12.47	13.99	11.89	0.31
Co, г/т	632	451	7.6	244	392	956	251.57
Ni, г/т	25.3	43.45	7.59	9.22	7.33	5.99	26.21
Cu, мас. %	1,14	2,25	1,08	3,65	0,01	0,64	0,12
Zn, мас. %	57.3	58.28	58.9	49.5	51.2	53	60.29
Ga, г/т	17.82	12.64	3.33	4.02	1.04	3.75	29.73
Ge, г/т	11.62	21.85	4.52	6.83	3.25	4.88	23.84
As, г/т	57.2	32.87	3441	60	2471	1.01	25.81
Ag, г/т	108	465	163.8	74	7.49	654	410
Cd, мас. %	1.48	2.90	0.54	1.04	0.60	0.16	3.96
In, г/т	1895	3669	417.4	3935	193	385	5406
Sn, г/т	65.1	504	639	39.32	15.8	163	52.8
Sb, г/т	1.45	1.83	0.69	11.61	0.38	0.42	4.96
Te, г/т	6.94	8.75	6.08	1.29	0.84	371	66.2
Au, г/т	1.23	0.38	1.58	0.21	0.19	0.33	0.75
Tl, г/т	13.83	27.03	0.72	9.38	0.17	0.33	6.25
Pb, г/т	1784	1418	57.36	55.9	6.83	105.8	155
Bi, г/т	107	70.4	23.52	7.73	0.41	196	0.97

Примечание. В скобках – число анализов.

странности (<0.01%) не оказывают существенного влияния на его баланс в рудах. Сказанное относится и к собственному минералу индия – рокезиту.

Сфалерит встречается в магнезиальных и известковых скарнах, их пропилитизированных и грейзенизированных разновидностях, а также в кварц-карбонатных (\pm флюорит) жилах. Он образуется позже лёллингита и арсенипирита, часто корродирует их эвгедральные выделения (рис. 4, а). В свою очередь, сфалерит обрастается галенитом, акантитом, содержит их микропрожилки (рис. 4, б), а также микровключения матильдита (рис. 4, в), самородного серебра, халькопирита и других минералов. Изредка сфалерит наблюдается в виде “звездочек” в халькопирите (рис. 4, г), что свидетельствует о кристаллизации последнего при температуре >500 °С в модификации α -халькопирита, характеризующегося более высокой растворимостью в нем ZnS (Moh, 1975).

Наиболее высокие содержания индия в сфалерите (0.5–1.5%) установлены для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако для рокезита ассоциация сфалерита и халькопирита является характерной. Причем сфалерит в этой ассоциации отличается невысокими концентрациями индия (260–657 г/т), что значительно ниже среднего (1927 г/т) для сфалерита всех месторождений Питкярантской группы. Отношение содержания In в сфалерите к содержанию In в халькопирите (In_{Zn}/In_{Cu}) в рокезитсодержащих ассоциациях варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит ассоциациях, сфалерит которых имеет высокие содержания In (0.08–1.5%), обычно во много раз выше (10–215).

Обогащенный индием сфалерит в большей степени характерен для пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках крутого погружения кровли массива рапакиви и без проявлений Li–F гранитов (Кителя, Кулисмайоки, 3. Люпикко). Рокезит же встречается преимущественно в зоне грейзеновых преобразований Cu–Zn

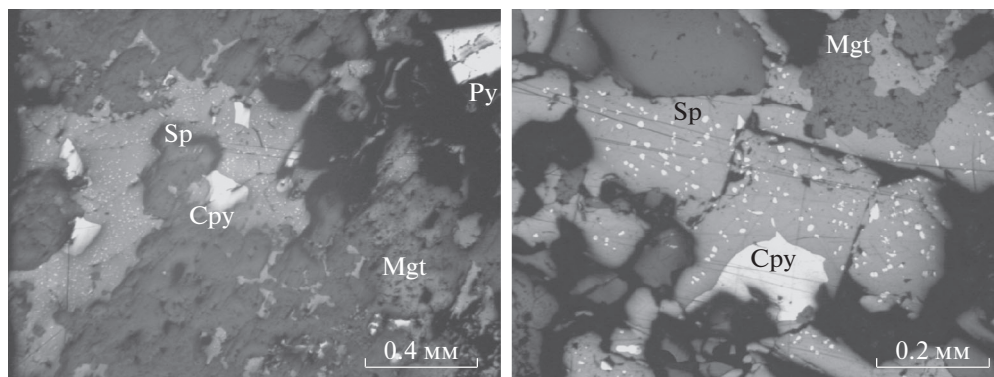


Рис. 5. Сфалерит с “халькопиритовой болезнью” в рудах м. Кителя. Изображения в отраженном свете. Сру – халькопирит, Mgt – магнетит, Py – пирит, Sp – сфалерит.

Fig. 5. Sphalerite with chalcopyrite disease in Kitelä ores. Images in reflected light. Cpy – chalcopyrite, Mgt – magnetite, Py – pyrite, Sp – sphalerite.

скарновых руд с невысокими содержаниями олова и обильной арсенопирит-лёллингитовой минерализацией. Ареалы таких преобразований скарнов пространственно тяготеют к местам распространения Li-F гранитов на участках пологого с резкими перегибами погружения кровли Салминского массива (Хопунваара, Мышьяковая Шахта). Наиболее крупные (до 30–50 мкм) и многочисленные выделения рокезита, представленные преимущественно совместными со станноидитом микропрожилками, отмечаются в халькопирите, который содержит многочисленные закономерно ориентированные полосчатые скопления микронных зерен станнина, возникшие в результате распада твердого раствора.

Кроме индия, сфалерит содержит широкий спектр примесей, содержания которых достигают первых процентов (табл. 2). Различный характер распределений содержаний этих примесей, вероятно, обусловлен разными формами их нахождения в сфалерите – изоморфной или в виде микровключений собственных минеральных фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сфалерит, широко распространенный минерал в рудах месторождений различных генетических типов, начиная с второй половины прошлого века привлекает к себе внимание исследователей в связи с установлением в его составе высоких содержаний индия – высокотехнологического металла (Boorman, Abbott, 1967; Ohta, 1980, 1989; Johan, 1988; Patrick et al., 1993; Sinclair et al., 2006; Cook et al., 2009; Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019; Torró et al., 2019; Márquez-Zavalía et al., 2020; Xu et al., 2020). Предполагается, что индий изоморфно входит в состав сфалерита по следующим схемам: $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2(\text{Zn},\text{Fe})^{2+}$, $\text{In}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$, $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{2+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$, $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow (\text{Cu},\text{Ag})^+ + (\text{In},\text{Ga})^{3+}$, $\text{Ag}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. Общепризнанной и наиболее распространенной схемой изоморфного вхождения индия в сфалерит является схема $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. Однако ее подтверждение во многих случаях осложняется часто встречающейся, так называемой “халькопиритовой болезнью” (chalcopyrite disease) сфалерита (Barton, Bethke, 1987), отмечающейся и в сфалерите Питкьярантских месторождений (рис. 5).

Согласно экспериментальным данным (Craig, Kullerud, 1973; Kojima, Sugaki, 1985; Barton, Bethke, 1987), при температуре 300–500 °С твердый раствор Fe-содержащего

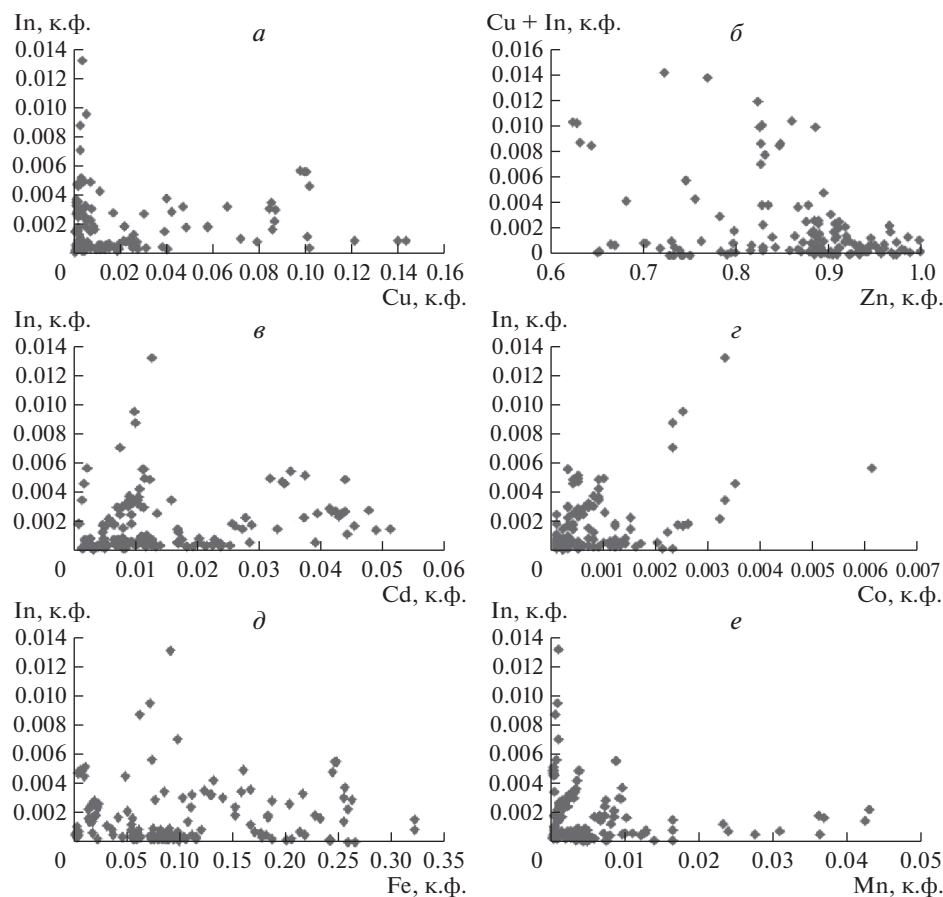


Рис. 6. Корреляционные диаграммы редких примесей в сфалерите из Питкяранских месторождений.
 Fig. 6. Correlation diagrams for trace elements in sphalerite from Pitkäranta deposits.

сфалерита может содержать не более 1–2.4 мас. % CuS, а твердый раствор сфалерита, не содержащего примеси Fe, — не более 0.1%. Следовательно, высокое содержание меди (>2%) в сфалерите ПРР (табл. 2), наиболее вероятно, обусловлено не изоморфным ее вхождением в структуру минерала, а попаданием в область анализа зерен сфалерита микровключений халькопирита. С этим, вероятно, связано отсутствие четкой положительной корреляции между содержаниями Cu и In в целом для сфалерита всех исследованных рудников ПРР (рис. 6, а).

Однако для части анализов сфалерита м. Кителя, пр. Кулисмайокского, рудников Герберц-II и Люпикко такая корреляционная зависимость все же наблюдается (рис. 7), а отрицательная зависимость между содержанием Zn и суммой содержаний Cu + In для всех анализов сфалерита из скарновых руд ПРР (рис. 6, б) отражает изоморфное замещение $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$.

Частично попаданием в анализируемую область зерен сфалерита микровключений халькопирита могут объясняться и высокие содержания Fe в сфалерите м. Кителя (до 19%), р. Герберц-I и Герберц-II, Люпикко (до 15 мас. %). Это содержание не превышает предел растворимости FeS в твердом растворе сфалерита, составляющий по экспери-

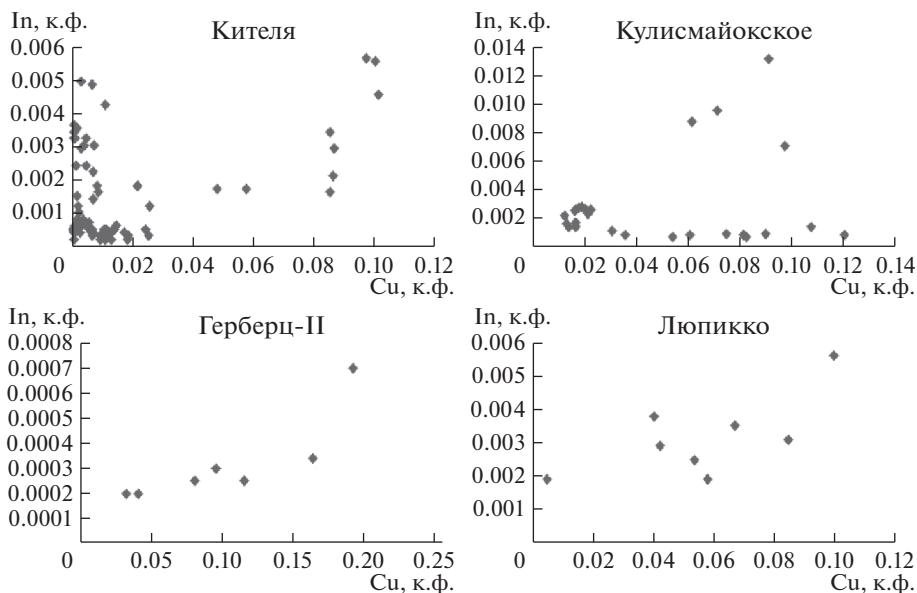


Рис. 7. Корреляционные диаграммы In–Cu для сфалерита м. Кителя, пр. Кулисмайокского, рудников Герберц-II и Люпикко.

Fig. 7. Correlations In versus Cu for sphalerite from the Kitelä deposit, Kulismajoiki ore occurrence, Hertz-II and Liupikko mines.

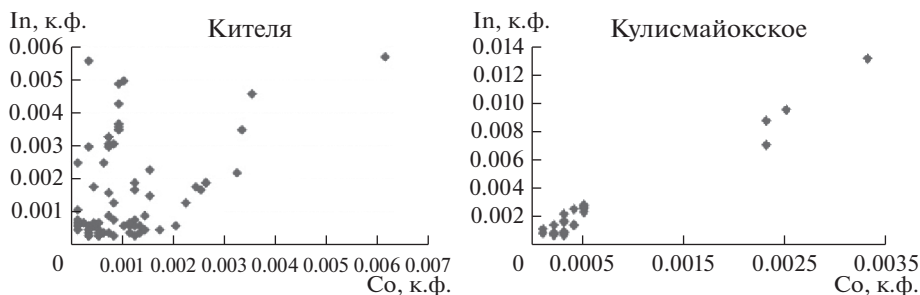


Рис. 8. Корреляционные диаграммы In–Co для сфалерита м. Кителя и пр. Кулисмайокское.

Fig. 8. Correlations In versus Co for sphalerite from the Kitelä deposit and the Kulismajoki ore occurrence.

ментальным данным до 52–56% (Vaughan, Craig, 1978; Lepetit et al., 2003). Максимальное содержание In в сфалерите характерно для сфалерита с содержанием Fe 3–6 мас. % (0.05–0.1 к.ф.) (рис. 6, д) и невысокими концентрациями Mn (до 300–400 г/т) (рис. 6, е), что согласуется с данными по сфалериту из других месторождений мира (Cook et al., 2009).

Весь изученный сфалерит, за исключением сфалерита, ассоциированного с рокезитом (Мышьяковская Шахта), характеризуется высоким содержанием Co (табл. 2). Максимальная концентрация этого элемента в сфалерите составляет 3598 г/т (м. Кителя). Высокая концентрация кобальта в сфалерите объясняется близостью ионных радиусов

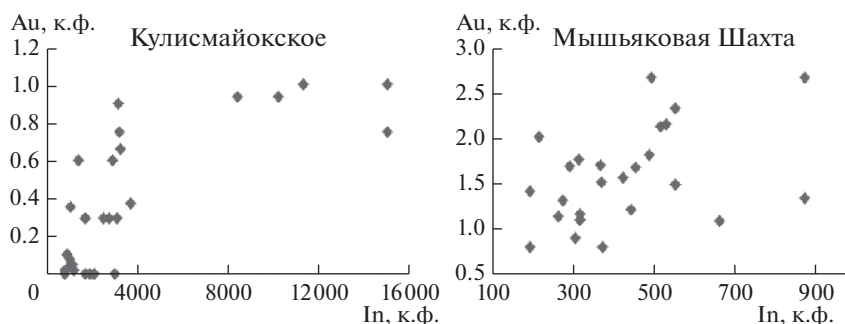


Рис. 9. Корреляционные диаграммы In—Au для сфалеритов пр. Кулисмайокское и Мышьяковая Шахта.

Fig. 9. Correlations In versus Au for sphalerite from the Kulismajoki ore occurrence and Arsenic Mine.

сов Co^{2+} и Fe^{2+} . На фазовой диаграмме (Becker, Lutz, 1978) существует обширная область твердого раствора CoS—ZnS с фазой промежуточного состава $\text{Zn}_{30}\text{Co}_{20}\text{S}_{50}$ (40 мол. % CoS) и структурой сфалерита. В природе такая фаза до сих не обнаружена. Считается (Lockington et al., 2014), что содержание Co , аналогичное установленному в сфалерите ПРР, служит признаком его высокотемпературного образования.

Для изученного сфалерита установлена положительная корреляция содержаний Co и In (рис. 6, з), особенно четко выраженная на Кулисмайокском проявлении и м. Киттеля (рис. 8). Эта корреляция отражает присутствие в рудах этих объектов двух и трех генераций сфалерита соответственно (Ивашенко, 1987). Другим объяснением выступает изоморфное вхождение Co и In в кристаллическую решетку сфалерита по схеме $\text{Cu}^+ + \text{Co}^{2+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$.

Содержание Cd в изученном сфалерите повышено (табл. 2) и достигает 5.7 мас. % в сфалерите из пр. Кулисмайокское. Эта закономерность хорошо согласуется с представлениями о повышенном содержании Cd в сфалерите из скарновых месторождений по сравнению со сфалеритом из месторождений других генетических типов: наиболее высокое содержание в сфалерите из скарнов составляет 13.2% (Cook et al., 2009). Допускается изоморфное вхождение кадмия в кристаллическую решетку сфалерита по схеме $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$. Особенности иона Cd^{2+} определяют существование так называемого “индиевого окна” — интервала содержаний Cd в сфалерите, наиболее благоприятного для вхождения In в кристаллическую решетку сфалерита (Dill et al., 2013; и др.). Установленные в ряде работ параметры “индиевого окна” — Cd 0.2–0.6 мас. % или 0.2–0.41 мас. % (Dill et al., 2013; Li et al., 2015; и др.) подтверждаются и для сфалерита скарновых руд ПРР, хотя с некоторыми отличиями по содержанию Cd : 0.6–1.2% (0.005–0.011 к.ф.); в то же время здесь можно предполагать существование второго “индиевого окна” в области более высоких концентраций Cd — 3.5–5% (0.03–0.045 к.ф. (рис. 6, в)).

Содержания Ga , Ge , Tl , т.е. элементов, которые, как показано в работе (Cook et al., 2009), изоморфно входят в структуру сфалерита, в изученном сфалерите исключительно низкие. Существенные вариации содержаний Ag (0.9–2598 г/т), Sn (2–6012 г/т), As (1–18510 г/т), которые также способны к изоморфным замещениям в сфалерите (Cook et al., 2009), свидетельствуют о наличии в нем микровключений собственных минералов этих элементов (рис. 4, б, в). Сказанное относится также к Pb (1–28460 г/т) и Vl (0.01–3571 г/т), возможность изоморфного вхождения которых в структуру сфалерита исключается (Cook et al., 2009). Содержания Sb и Te в сфалерите в основном ниже предела обнаружения этих элементов методом лазерной абляции.

В изученном сфалерите установлена примесь Au со средним содержанием по отдельным рудникам 0.19–1.58 г/т (табл. 2) и максимальным – 26.2 г/т (м. Кителя). Между содержаниями Au и In в сфалерите некоторых рудников отмечается положительная корреляция (рис. 9), подтверждающая экспериментальные данные о том, что высокая концентрация In в сфалерите способствует вхождению Au в его кристаллическую структуру по схемам: $Au^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ или $Au^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow 2 Zn^{2+}$ (Тонкачев и др., 2019).

Рокезит в скарнах ПРР образовался, вероятно, за счет индия, который высвобождался при распаде твердых растворов халькопирита, сфалерита и, предположительно, галенита. О возможности изоморфного вхождения In в галенит свидетельствуют экспериментальные данные (Kissin, 1972) и результаты исследований In-содержащей полиметаллической минерализации в грейзенах Куми, Южная Финляндия (Al-Ani et al., 2018). Именно при распаде твердого раствора галенита образовался рокезит в сростании с галенитом в пропилитизированных скарнах м. Кителя. Сфалерит, ассоциирующий с этим рокезитом, содержит In в количестве 2209–6534 г/т, что выше среднего содержания (1927 г/т) для сфалерита из скарнов ПРР. Сфалерит, ассоциирующий с рокезитом из грейзенизированных скарнов, содержит In в количестве 260–867 г/т, что существенно ниже среднего содержания.

Таким образом, в распределении рокезита и In в рудах и сфалерите из скарнов ПРР намечаются некоторые закономерности. По данным ICP-MS и LA-ICP-MS анализов наиболее высокие средние содержания In в руде (~500 г/т) и в сфалерите (~3200 г/т) характерны для не содержащих рокезит пропилитизированных скарнов с Fe–Zn–Sn оруденением проявления Кулисмайоки, находящегося на значительном удалении от ареала распространения Li-F гранитов (рис. 1). Рокезит же преимущественно распространен на участках, близко расположенных к Li-F гранитам, в грейзенизированных скарнах с Cu–Zn–Sn–As–Bi оруденением и средним содержанием In в руде ~300 и ~500 г/т в сфалерите. Рокезит слагает совместные со станноидитом микропрожилки в халькопирите, претерпевшем распад твердого раствора с выделением станнина, и зерна на границе сфалерита, халькопирита и флюорита (рис. 2). Такой характер выделений рокезита свидетельствуют о его позднем, синхронном с кристаллизацией флюорита образовании за счет индия, высвобождавшегося при распаде In-содержащих твердых растворов сфалерита ($Cu^{+1} In^{+3} \leftrightarrow (Zn^{+2}, Fe^{+2})$) и халькопирита $In^{+3} \leftrightarrow Fe^{+3}$ и $2Fe^{+3} \leftrightarrow (Fe^{+2}, Zn^{+2}) Sn^{+4}$. Существование подобных твердых растворов показано в ряде исследований (Johan, 1988; Ohta, 1989; Cook et al., 2009; и др.). Наиболее вероятно, что распад In-содержащих твердых растворов сфалерита и халькопирита с образованием рокезита происходил на этапе внедрения литий-фтористых гранитов, завершающих становление многофазного Салминского батолита. Температура образования рокезита в ассоциации с халькопиритом, сфалеритом, станнином и станноидитом, определенная по станнин-сфалеритовому геотермометру (Shimizu, Shikazono, 1985), варьирует в пределах 270–320 °С. В то же время единичные находки сростов рокезита с гесситом и галенитом могут свидетельствовать о его образовании и в более низкотемпературных условиях при невысокой концентрации Zn во флюидах.

ВЫВОДЫ

Главным минералом-концентратором индия на скарновых месторождениях ПРР является сфалерит (среднее содержание In 1927 г/т). Наиболее высокие содержания индия в сфалерите (до 1.5 мас. %) характерны для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако собственно индиевый минерал – рокезит – часто ассоциирует со сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит в этой ассоциации отличается невысоким содержанием индия (260–657 г/т), значительно уступающим среднему для сфалерита всех месторождений Питкярантской группы. Отношение содержаний In в сфалерите и халькопирите (In_{Zn}/In_{Cu}) в рокезитсодержащих ассоциациях

варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит обычно во много раз выше (10–215).

Обогащенный индием сфалерит характеризуется содержанием Fe 3–6 мас. %, невысоким содержанием Mn (300–400 г/т) и высоким – Co (0.1–0.2 мас. %). Параметры “индиевого окна” по содержанию Cd (0.2–0.6 мас. %), благоприятные для вхождения максимальных количеств индия в решетку сфалерита, установленные рядом исследователей (Dill et al., 2013; и др.) на Питкярантских месторождениях, находят свое подтверждение с некоторыми отличиями (Cd 0.6–1.2 мас. %); также в изученном сфалерите может существовать второе “индиевое окно” в области более высоких содержаниях Cd (3.5–5 мас. %).

Невысокие значения $\text{In [ppm]}/\text{Zn [мас. \%]}$ отношения (6–51) в рокезитсодержащей руде Шахты Мышьяковой существенно меньше значений 50–100, предложенных Н. Куком и соавторами (Cook et al., 2011), как минимальных для образования собственных индиевых минералов. Это обстоятельство, а также морфология выделений рокезита (микропрожилки совместно со станноидитом в халькопирите с экссолуционными выделениями станнина; зерна на границе зерен сфалерита, халькопирита, флюорита) свидетельствуют о его образовании за счет индия, высвобождавшегося при распаде твердых растворов In-содержащих сфалерита ($\text{Cu}^{+1} \text{In}^{+3} \leftrightarrow (\text{Zn}^{+2}, \text{Fe}^{+2})$) и халькопирита $\text{In}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+3}, 2\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow (\text{Fe}^{+2}, \text{Zn}^{+2}) + \text{Sn}^{+4}$ на этапе внедрения литий-фтористых гранитов, завершающих становление многофазного Салминского батолита.

Между содержаниями Au и In в сфалерите из некоторых рудников ПРР отмечается положительная корреляция, подтверждающая экспериментальные данные о том, что высокая концентрация In в сфалерите способствует вхождению Au в его кристаллическую структуру по схемам: $\text{Au}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$ или $\text{Au}^{+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 2 \text{Zn}^{2+}$ (Тонкачев и др., 2019). Среднее содержание Au в сфалерите по отдельным рудникам составляет 0.19–1.58 г/т, максимальное – 26.2 г/т (м. Кителя).

Особенности распределения индия в сфалерите с повышенными содержаниями Cd, Ag, Au свидетельствуют о наибольшей перспективности на индий и эти металлы не содержащих рокезит пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках относительно крутого (40°–50°) погружения кровли Салминского массива рапакиви без проявлений Li–F гранитов (м. Кителя, р. Кулсмайоки, р. Хопунлампи).

Исследование финансировалось за счет средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН 121040600173-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров С.М., Тронева М.Л. Состав и генезис эндогенных боратов Питкярантского рудного поля, Карелия // Геохимия. **2009**. № 9. С. 972–987.

Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре // Извест. Императ. АН. сер. VI. **1910**. Т. IV. № 14. С. 1129–1148.

Иващенко В.И. Скарновое оруденение олова и вольфрама южной части Балтийского щита (минералогия, петрография, генезис). Л.: Наука, **1987**. 240 с.

Иващенко В.И. Минералого-геохимические признаки рудной специализации скарнов Питкярантского рудного района (Южная Карелия, Россия) на редкие и благородные металлы // ЗРМО. **2016**. № 2. С. 74–95.

Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района // Геол. рудн. месторож. **1991**. № 6. С. 15–33.

Минерально-сырьевая база Республики Карелия. кн. 1 / Ред. В.П. Михайлов, В.Н. Аминов. Петрозаводск: Карелия, **2005**. 278 с.

Нефедов Е.И. Берборит, новый минерал // Докл. АН СССР. **1967**. Т. 174. № 1. С. 189–192.

Нефедов Е.И. Минералогия месторождения Питкяранта: металлоносность и минералогия скарноидов юга Карелии и запада Кольского полуострова. Л.: ВСЕГЕИ, **1973**. 326 с.

Пеков И.В., Власов Е.А., Герасимова Е.И. Питкярантская учебная минералогическая практика. М.: МАКС ПРЕСС, **2008**. 60 с.

Пеков И.В., Герасимова Е.И., Чуканов Н.В. и др. Гидроксилхондрит $Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$ – новый минерал группы гумита и его кристаллическая структура // Докл. РАН. **2011**. Т. 436. № 4. С. 521–527.

Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю. и др. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Тр. КарНЦ РАН. **2015**. № 7. С. 54–73.

Тонкачев Д.Е., Чарев Д.А., Абрамова В.Д. Е. В. Ковальчук, И. В. Викентев, Б. Р. Тагиров. Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС // Литосфера. **2019**. Т. 19. № 1. С. 148–161.

Indium Distribution in Sphalerites from Pitkäranta Mining District (South Karelia, Russia)

V. I. Ivashchenko*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia

*e-mail: ivashche@krc.karelia.ru

The high-precision analytical study of sphalerites from Pitkäranta ore deposits used microprobe and La-ICP-MS analyses. Average concentrations of minor (Fe, Cu, Mn, Cd) and trace elements (In, Co, Ni, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb, Bi) in sphalerite were calculated from 169 analyses. It is shown that most of analyzed elements are present in sphalerite as isomorphic components. The average content of In in sphalerite is 1927 ppm, and its maximum content is 1.5 wt %. The In-enriched sphalerite displays medium concentrations of Fe (3–6 wt % Fe), low Mn contents (300–400 ppm), but high Co ones (0.1–0.2 wt %). Parameters of the “indium window”, favorable for penetration of the maximum entering of indium into the sphalerite crystalline lattice, according to the scheme $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, correspond to 0.6–1.2% Cd. The highest contents of In in sphalerite are characteristic for chalcopyrite-free ore-bearing mineral associations. However, for the properly indium mineral – roquesite, the sphalerite-chalcopyrite association is typical. Sphalerite in this association is distinguished by low content of In (260–657 ppm). Ratio of In contents in sphalerite and chalcopyrite (In_{Zn}/In_{Cu}) in roquesite-bearing associations varies from 2 to 4, while in roquesite-free assemblages it is much higher (from 10 to 215). In distribution in studied sphalerite, having also an elevated contents of Cd, Ag and Au, indicate that roquesite-free propylitized skarns with Sn–Zn–Fe mineralization in sites with relatively abrupt (40°–50°) dipping of the Salmi rapakivi massif roof, and without Li–F granites, are most perspective for indium and those other metals (Kitelä deposit, Kuolismajoki and Hopunlampi ore occurrences).

Keywords: sphalerite, indium, roquesite, skarns, granite rapakivi, Pitkäranta Mining District

REFERENCES

- Al-Ani T., Ahtola T., Kuusela J., Al-Ansari N.* Mineralogical and petrographic characteristics of indium and REE-bearing accessory phases in the Kymi Granite Stock, Southern Finland. *Natural Resources*. **2018**. N 9. P. 23–41.
- Aleksandrov S.M., Troneva M.L.* Composition and genesis of endogenous borates from the Pitkäranta Ore Field, Karelia. *Geochem. Int.* **2009**. Vol. 47. N 9. P. 914–929.
- Barton P.B., Bethke Jr.P.M.* Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 451–467.
- Bauer M.E., Seifert T., Burisch M., Krause J., Richter N., Gutzmer J.* Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: Evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite. *Miner. Deposita*. **2019**. Vol. 54. P. 175–192.
- Becker W., Lutz H.D.* Phase studies in the systems CoS–MnS, CoS–MnS, and CoS–CdS. *Mater. Res. Bull.* **1978**. Vol. 13. P. 907–911.
- Boorman R.S., Abbott D.* Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit. *Canad. Miner.* **1967**. Vol. 9. P. 166–179.
- Britvin S.N., Antonov A.A., Krivovichev S.V., Armbruster T., Burns P., Chukanov N.V.* Fluorovesuvianite, $Ca_{19}(Al, Mg, Fe^{2+})_{13}[SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4O(F, OH)_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 1371–1380.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukatg B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2009**. Vol. 73. P. 4761–4791.

Cook N.J., Sundblad K., Valkama M., Nygård R., Ciobanu C.L., Danyushevsky L. Indium mineralization in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chem. Geol.* **2011**. Vol. 28. P. 62–73.

Craig J.R., Kullerud G. The Cu–Zn–S system. *Miner. Deposita*. **1973**. Vol. 8. P. 81–91.

Dill H.G., Garrido M.M., Melcher F. et al. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au–Cu–Zn–Pb–Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina) — with special reference to the “indium window” in zinc sulfide. *Ore Geol. Reviews*. **2013**. N 51. P. 103–128.

Erämetsä O. Über die Verbreitung des Indiums in Finnischen Mineralen und über seine Trennung von anderen Metallen, Helsinki. *Ann. Acad. Scie. Fenn.* **1938**. A 51. 91 p.

Feitzinger G., Paar W. Gangförmige Gold-Silber-Vererzungen in der Sonnblickgruppe (Hohe Tauern, Karnten). *Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.–A. Band*. 13. **1991**. S. 17–50.

Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis. *Ore Geol. Reviews*. **2016**. Vol. 76. P. 52–78.

Ivashchenko V.I. Skarn mineralization of tin and tungsten in the southern Baltic Shield: mineralogy, petrography and genesis. *Leningrad: Nauka*, **1987**. 240 p. (in Russian).

Ivashchenko V.I. Mineralogico-geochemical signs of the ore specialization of skarns from the Pitkäranta Ore Province (South Karelia, Russia) for rare and noble metals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. N 2. P. 74–95 (in Russian).

Ivashchenko V.I. Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta Mining District, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. 124. P. 1–28.

Ivashchenko V.I., Valkama M., Sundblad K., Golubev A. I., Alekseev V. Yu. New data on mineralogy and metallogeny of skarns in the Pitkäranta Ore Region. *Dokl. Earth Sci.* **2011**. Vol. 440. Part 1. P. 1307–1311.

Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper. *Miner. Petrol.* **1988**. N 39. P. 211–229.

Kojima S., Sugaki A. Phase relations in the Cu–Fe–Zn–S system between 500 degrees and 300 degrees C under hydrothermal conditions. *Econ. Geol.* **1985**. Vol. 80. N 1. P. 158–171.

Larin A.M.; Amelin Yu.V., Neymark L.A. Age and genesis of complex skarn ores in the Pitkäranta Ore Province. *Geol. Ore Deposits*. **1991**. N 6. P. 15–33 (in Russian).

Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites. *Phys. Chem. Miner.* **2003**. Vol. 30. P. 185–191.

Li Y., Tao Y., Zhu F., Liao M., Xiong F., Deng X. Distribution and existing state of indium in the Gejiu Tin polymetallic deposit, Yunnan Province, SW China. *Chin. J. Geochem.* **2015**. Vol. 34. N 4. P. 469–483.

Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Miner. Petrol.* **2014**. Vol. 108. P. 873–890.

Márquez-Zavallá M.F., Vymazalová A., Galliski M.A., Watanabe Y., Murakami H. Indium-bearing paragenesis from the Nueva Esperanza and Restauradora veins, Capillitas mine, Argentina. *J. Geosci.* **2020**. Vol. 65. P. 97–109.

Moh G.H. Phase relations and mineral assemblages in the Cu–Fe–Zn–Sn–S system. *Chemie der Erde*. **1975**. Vol. 34. P. 1–61.

Nefedov E.I. Berborite: a new mineral. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1967**. Vol. 174. N 1. P. 189–192 (in Russian).

Nefedov E.I. Mineralogy of the Pitkäranta deposit: metal potential and mineralogy of skarnoids in South Karelia and in the western Kola Peninsula. Leningrad: VSEGEI, **1973**. 326 p. (in Russian).

Ohta E. Mineralization of Izumo and Sorachi veins of the Toyoha mine, Hokkaido, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*. **1980**. Vol. 31. P. 585–597.

Ohta E. Occurrence and chemistry of indium-containing minerals from the Toyoha Mine, Hokkaido, Japan. *Mining Geol.* **1989**. Vol. 39. N 6. P. 355–372.

Palmunen M.K. Pitkäranta: vv. 1934–1938 suoritetujen vuoriteknillisten tutkimustenvalossa. *Geologinen toimikunta. Geoteknillisiä julkaisuja*. **1939**. N 44. 154 p.

Patrick R.A.D., Dorling M., Polya D.A. TEM study of indium and copper-bearing growth-banded sphalerite. *Canad. Miner.* **1993**. Vol. 31. P. 105–117.

Pekov I.V., Vlasov E.A., Gerasimova E.I. Pitkäranta practical mineralogy course. Moscow: MAX PRESS, **2008**. 60 p. (in Russian).

Pekov I.V., Gerasimova E.I., Chukanov N.V. et al. Mg₅(SiO₄)₂(OH)₂: A new mineral of the humite group and its crystal structure. *Dokl. Earth Sci.* **2011**. Vol. 436. P. 230–235.

Republic of Karelia's mineral potential. Vol. 1. Eds. V.P. Mikhailov, V.N. Aminov. Petrozavodsk: Karelia, **2005**. 278 p. (in Russian).

Saksela M. Zur Mineralogie und Entstehung der Pitkäranta-Erze. *Bull. Comm. Géol. Finl.*, **1951**. Vol. 154. P. 182–230.

Shimizu M., Shikazono N. Iron and zinc partitioning between coexisting stannite and sphalerite: A possible indicator of temperature and sulfur fugacity. *Miner. Deposita*. **1985**. Vol. 20. P. 314–320.

Sinclair W.D., Kooiman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Ore Geol. Reviews*. **2006**. Vol. 28. P. 123–145.

Svetov S.A., Stepanova A.V., Chazhengina S.Yu. et al. Precise ICP-MS and LA-ICP-MS analysis of rock and mineral composition: Technique application and assessment of accuracy of the obtained results on the example of Early Precambrian mafic complexes. *Proc. Karelian Res. Center RAS*. **2015**. N 7. P. 54–73 (in Russian).

Tonkachev D.E., Chareyev D.A., Abramova V.D., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.P. Mechanism of penetration of Au into In-, Fe- and In-Fe-bearing synthetic sphalerite crystals, as indicated by PCMA and LA-ICP-MS. *Lithosthere*. **2019**. Vol. 19. N 1. P. 148–161 (in Russian).

Torró L., Melgarejo J.C., Gemrich L., Mollinedo D., Cazorla M., Martínez A., Pujol-Solà N., Farré-de-Pablo J., Camprubí A., Artiaga D., Torres B., Alfonso P., Arce O. Spatial and temporal controls on the distribution of indium in xenothermal vein-deposits: The Huari Huari District, Potosí, Bolivia. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. 304. P. 1–38.

Trüstedt O. Die Erzlagertstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Helsingfors, Frenckellska tryckeriaktiebolaget. *Bull. Com. Geol. Finl.* **1907**. N 19. 333 p.

Valkama M. An ore petrological and geochemical study of the polymetallic skarn ores at Pitkäranta. Geology and mineralogy. Master's Graduate Thesis. University of Turku, **2009**. 85 p.

Valkama M., Sundblad K., Cook N.J., Ivashchenko V.I. Geochemistry and petrology of the indium-bearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Miner. Deposita*. **2016**. Vol. 51. N 6. P. 823–839.

Vaughan D.J., Craig J.R. The mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge: Cambridge University Press, **1978**. 493 p.

Vernadsky V. Notes on the distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg. VI Series*. **1910**. Vol. IV. N 14. P. 1129–1148 (in Russian).

Xu J., Cook N.J., Ciobanu C.L., Li X., Kontonikas-Charos A., Gilbert S., Lv Y. Indium distribution in sphalerite from sulfide–oxide–silicate skarn assemblages: a case study of the Dulong Zn–Sn–In deposit, Southwest China. *Miner. Deposita*. **2020**.