

---

---

## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ

---

---

### МИНЕРАЛОГИЯ МЕДИ В БЕССУЛЬФИДНЫХ ЭНДОГЕННЫХ Pb–Zn–Sb РУДАХ ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА, СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ

© 2021 г. д. чл. Д. А. Варламов<sup>1, 2, \*</sup>, д. чл. В. Н. Ермолаева<sup>1</sup>,  
д. чл. Н. В. Чуканов<sup>2</sup>, С. Янчев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН,  
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>3</sup>Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия,  
ул. Ругера Босковица, 16, Скопье, 1000 Северная Македония

\*e-mail: dima@iem.ac.ru, cvera@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

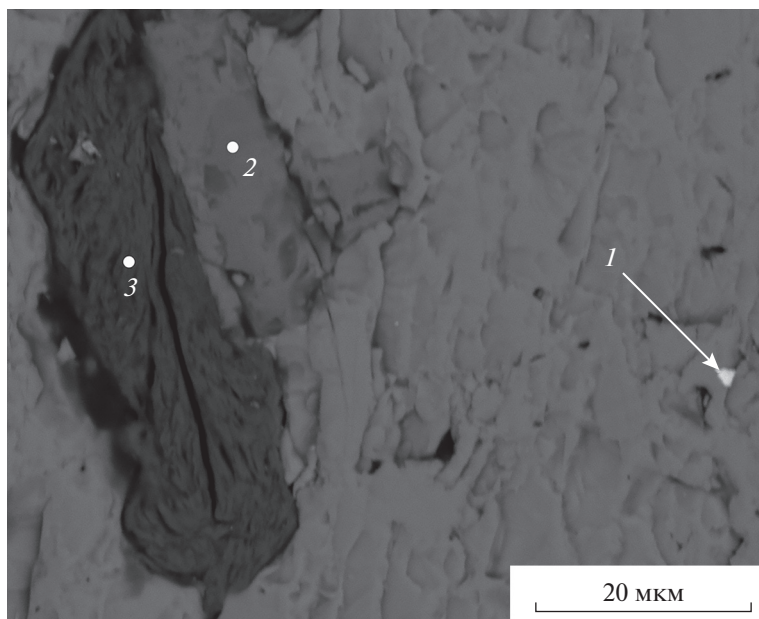
Изучены особенности поведения меди при образовании бессульфидных рудоносных метасоматитов Пелагонийского массива, Республика Северная Македония. Показано, что в процессе рудообразования имел место максимум активности меди, проявившийся в кристаллизации Si-содержащих силикатов и оксидов при полном отсутствии сульфидов и сульфосолей. Перед стадией спада активности меди она концентрировалась преимущественно в составе Pb- и Zn-содержащих арсенатов и ванадатов группы аделита–деклуазита, замещавших первичный породообразующий тилазит.

*Ключевые слова:* медь, изоморфизм, халькофильные элементы, метасоматиты, Пелагонийский массив, Северная Македония

DOI: 10.31857/S0869605521040079

### ВВЕДЕНИЕ

Метасоматические породы, слагающие зону экзоконтакта раннепалеозойских метариолитов и апориолитовых сланцев с доломитовыми мраморами и баритовыми сланцами в окрестностях с. Нежилова (Пелагонийский массив, Республика Северная Македония), представляют собой редкий тип руд с высокими концентрациями халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb, Cu), которые входят в состав кислородсодержащих соединений – преимущественно оксидов, силикатов, фосфатов и арсенатов. Под термином “баритовые сланцы” понимаются метаморфизованные терригенные породы с алевритовой структурой и слоистой текстурой, в основном кварц-алюмосиликатного состава, насыщенные баритом как в форме отдельных микрослоев, так и совместно с терригенной компонентой. Типичные содержания барита в этих породах варьируют в пределах 40–80 об. % (Чуканов и др., 2020). На протяжении последнего десятилетия минералогия руд Нежилова активно исследовалась. В частности, были идентифицированы главные и акцессорные минералы руд Нежилова, определена последовательность привноса халькофильных элементов и кристаллизации акцессорных минералов As, Sb, Zn, Pb (Chukanov et al., 2015; Jančev et al., 2016; Ермолаева и др., 2016), изучены закономерности изоморфизма и зональность минералов надгрупп пирохлора (Варламов и др., 2017), эпидота (Chukanov et al., 2018a), шпинели и хётбомита



**Рис. 1.** Моттрамит (1) в тилазите в ассоциации с As-содержащим фторапатитом (2) и хлоритом (3). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 1.** Mottramite inclusion (1) in tilasite in association with As-bearing fluorapatite (2) and chlorite (3). BSE image.

(Ермолаева и др., 2018а), амфиболов (Chukanov et al., 2020), группы магнетоплюмбита (Чуканов и др., 2018), содержащих халькофильные элементы. Также изучались минеральные формы концентрирования мышьяка в рудах Нежилова. Полученные данные позволили выделить специфический тип бессульфидных руд метасоматического генезиса с высокими содержаниями халькофильных элементов. С той или иной степенью условности к рудам нежиловского типа можно отнести некоторые типы руд региона Бергслеген в Швеции, месторождений Франклин и Стерлинг Хилл в США, Комбат в Намибии. Была высказана и обоснована гипотеза, согласно которой образование руд нежиловского типа является результатом высокой фугитивности кислорода и активности бария и, как следствие, иммобилизации серы в форме барита (Чуканов и др., 2020).

Среди аксессуарных минералов руд Нежилова идентифицированы несколько десятков потенциально новых минеральных видов, относящихся к надгруппам пирохлора, эпидота, хёгбомита, амфиболов, группам магнетоплюмбита и ильменита. Некоторые из этих минералов, а именно нежиловит (Bermanec et al., 1996), пьемонтит-(Pb) (Chukanov et al., 2012), феррикоронадит (Chukanov et al., 2016) и цинковелесит (Chukanov et al., 2018b), утверждены в качестве самостоятельных минеральных видов.

Настоящая работа посвящена изучению минералогии меди в рудоносных метасоматитах Нежилова. Согласно данным, полученным в цитированных выше работах, медь является обычным примесным компонентом в силикатах и оксидах руд Нежилова, в которых содержание  $\text{CuO}$  обычно не превышает 2 мас. % (табл. 1, 2). При этом главными концентраторами меди являются минералы группы аделита–деклуазита с общей формулой  $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$ , кристаллизовавшиеся на более поздних стадиях рудообразования (табл. 3; рис. 1–3).

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) Cu-содержащих силикатов из бессульфидных руд Нежилова  
**Table 1.** Chemical composition (wt %) of Cu-bearing silicates from sulfide-free Nežilovo ores

Компо- нент	Надгруппа эпидота					Надгруппа амфиболов				Слюда	Хлорит
	1	2*	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	7.15	6.95	5.57	7.38	0.41	1.50
K <sub>2</sub> O	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.14	0.05	0.2	9.73	0.31
CaO	12.89	13.85	13.75	10.76	12.70	0.73	1.45	4.25	2.96	0.43	0.47
PbO	8.86	6.89	5.61	20.61	8.94	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
MgO	0.43	н.п.о.	1.23	н.п.о.	н.п.о.	10.76	11.17	13.69	13.16	18.15	23.21
CuO	1.11	1.77	1.57	1.11	1.93	1.34	0.66	1.18	0.64	2.52	0.63
ZnO	2.41	3.08	1.71	1.67	3.28	5.97	7.20	7.21	5.19	7.79	12.65
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.22	10.60	9.44	10.71	4.67	1.10	1.05	1.37	0.51	2.38	0.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.70	5.65	6.48	7.97	9.35	8.73	8.37	5.00	11.65	3.17	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.93	13.89	13.02	12.19	15.48	5.39	5.96	3.68	5.43	10.91	12.31
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.15	11.63	13.21	6.12	12.28	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ThO <sub>2</sub>	н.п.о.	0.70	н.п.о.	0.34	0.67	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	н.п.о.	0.11	н.п.о.	0.72	н.п.о.	н.п.о.	0.29	0.08	0.37	0.15
SiO <sub>2</sub>	31.00	31.16	32.48	28.75	30.86	54.63	54.98	51.33	51.84	41.23	35.64
F	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.53	н.п.о.	2.01	н.п.о.	1.15	0.38
—O=F <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0.22	0	0.85	н.п.о.	0.48	0.16
Cl	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.06	0.07	0.11	0.09	н.п.о.	н.п.о.
—O=Cl <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0.02	0.02	н.п.о.	0
Сумма	95.70	99.49	98.91	100.27	100.88	96.22	97.98	94.85	99.11	97.76	88.21
Формульные коэффициенты											
Na	0	0	0	0	0	2.00	1.91	1.61	2.03	0.06	0.29
K	0	0	0	0	0	0.01	0.02	0.01	0.04	0.92	0.04
Ca	1.34	1.48	1.45	1.24	1.36	0.12	0.22	0.68	0.45	0.03	0.05
Pb	0.23	0.17	0.14	0.56	0.23	0	0	0	0	0	0
Mg	0.06	0	0.17	0	0	2.32	2.36	3.04	2.79	2.00	3.48
Cu	0.08	0.13	0.11	0.08	0.14	0.15	0.07	0.13	0.07	0.14	0.05
Zn	0.17	0.21	0.12	0.12	0.23	0.64	0.76	0.79	0.55	0.42	0.94
Mn	0.24	0.76	0.67	0.82	0.33	0.12	0.11	0.16	0.05	0.13	0.05
Fe	0.71	0.40	0.45	0.61	0.66	0.95	0.89	0.56	1.25	0.18	0.03
Al	1.82	1.54	1.43	1.45	1.71	0.92	1.00	0.65	0.91	0.95	1.46
REE	0.35	0.39	0.46	0.22	0.42	0	0	0	0	0	0
Th	0	0.01	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0
Ti	0	0	0.01	0	0.05	0	0	0.03	0.01	0.02	0.01
Si	3.00	2.94	3.03	2.91	2.90	7.90	7.81	7.64	7.37	3.05	3.59
F	0	0	0	0	0	0.24	0	0.95	0	0.27	0.12
Cl	0	0	0	0	0	0.02	0.02	0.03	0.02	0	0
Базис расчета	8 катионов					13 катионов, кроме Na, K и Ca				Si + Al = = 4	10 ка- тионов

Примечание. \* В сумму также входит 0.27 мас. % UO<sub>2</sub>, что отвечает 0.01 а.ф. U. Номера анализов соответствуют эпидоту из баритовой руды (1), пьезмониту из баритовой руды (2), феррипьезмониту<sup>2</sup> из баритовой руды (3), феррипьезмониту-(Pb)<sup>3</sup> из баритовой руды (4), алланиту-(Ce) из баритовой руды (5), магнизиорибекиту из силикатной руды (6), глаукофану из баритовой руды (7), ферривинчиту из баритовой руды (8), магнизиоарфведсониту из барит-тилазитовой руды (9), флогопиту из силикатной руды (10) и клинохлору из баритовой руды (11). Здесь и в последующих таблицах н.п.о. — “ниже предела обнаружения”.

<sup>2, 3</sup> Минералы и их названия не утверждены КНМНМ ММА — примеч. редколлегии ЗРМО.

**Таблица 2.** Химический состав (мас. %) Cu-содержащих оксидов из бессульфидных руд Нежилова  
**Table 2.** Chemical composition (wt %) of Cu-bearing oxides from sulfide-free Nežilovo ores

Компонент	1	2	3	4	5	6
PbO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	17.82
CuO	1.63	1.24	0.50	1.08	0.72	0.94
ZnO	1.10	30.57	30.80	32.08	38.37	15.40
MgO	н.п.о.	0.33	0.97	0.33	0.53	н.п.о.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.77	45.59	29.44	48.46	13.75	42.98
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77.93	15.74	21.31	15.56	6.44	13.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н.п.о.	3.37	8.17	2.01	35.91	1.54
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
TiO <sub>2</sub>	н.п.о.	1.10	5.28	0.28	2.70	8.56
SiO <sub>2</sub>	9.35	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	3.74	н.п.о.	2.26	0.39
Сумма	99.97	97.94	100.21	99.80	100.68	100.64
Формульные коэффициенты						
Pb	0	0	0	0	0	0.92
Cu	0.13	0.04	0.05	0.12	0.14	0.14
Zn	0.08	0.90	3.21	3.43	7.23	2.18
Mg	0	0.02	0.20	0.07	0.20	0
Fe	0.71	1.37	3.13	5.29	2.64	6.18
Mn	6.35	0.48	2.29	1.72	1.25	1.89
Al	0	0.16	1.36	0.34	10.80	0.35
Y	0.06	0	0	0	0	0
Ti	0	0.03	0.56	0.03	0.52	1.23
Si	1.00	0	0	0	0	0
Sb	0	0	0.20	0	0.21	0.03
Базис расчета	Si = 1	3 катиона	11 катионов		23 катиона	12 катионов, кроме Ca, Pb и REE

Примечание. Номера анализов соответствуют брауниту из тилазитовой руды (1), франклиниту из баритовой руды (2), цинковелеситу из оксидной руды (3), цинковелеситу из силикатной руды (4), цинкохёгбомуиту из баритовой руды (5) и нежиловиту из силикатной руды (6).

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Среди руд Нежилова можно выделить четыре главных типа (по преобладающему характеру минерализации) – баритовые, барит-тилазитовые, силикатные и оксидные. Подробное их описание дано в цитированных выше работах.

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр электронного пучка 157–180 нм, размер зоны возбуждения – не более 5 мкм.

Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE) получены с увеличением от 124<sup>x</sup> до 350<sup>x</sup> в сканирующем режиме при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробное описание метода изложено в статье (Варламов и др., 2017).

**Таблица 3.** Химический состав (мас. %) Cu-содержащих арсенатов и ванадатов из бессульфидных руд Нежилова**Table 3.** Chemical composition (wt %) of Cu-bearing arsenates and vanadates from sulfide-free Nežilovo ores

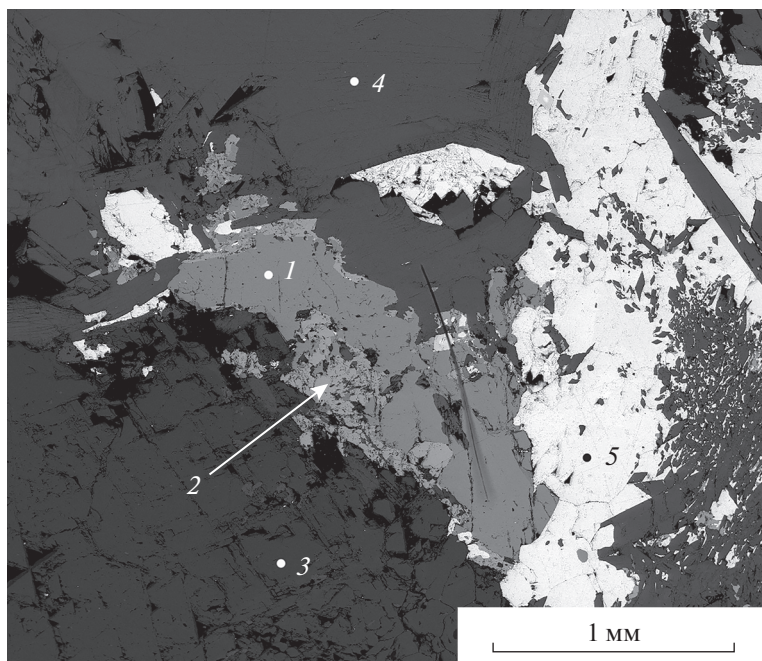
Компонент	1	2	3	4	5	6
CaO	25.92	22.41	24.30	22.80	4.28	8.39
SrO	н.п.о.	0.63	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
PbO	н.п.о.	1.64	1.56	0.57	47.29	37.09
CuO	0.41	10.34	9.42	25.01	14.38	12.43
ZnO	1.27	9.81	11.06	5.19	н.п.о.	н.п.о.
MgO	17.98	6.18	4.34	0.98	3.76	8.48
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51.10	47.02	47.62	43.49	10.07	18.70
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	17.73	13.96
F	6.34	н.п.о.	н.п.о.	0.35	н.п.о.	2.12
–O=F <sub>2</sub>	2.67	0	0	0.15	0	0.89
Сумма	100.35	98.04	98.30	98.24	97.51*	100.28
Формульные коэффициенты						
Ca	1.01	0.98	1.07	1.02	0.27	0.45
Sr	0	0.02	0	0	0	0
Pb	0	0.02	0.02	0.01	0.75	0.50
Cu	0.01	0.32	0.29	0.79	0.64	0.47
Zn	0.03	0.29	0.34	0.16	0	0
Mg	0.97	0.38	0.26	0.06	0.33	0.63
As	0.97	1.00	1.02	0.95	0.31	0.49
V	0	0	0	0	0.69	0.46
F	0.73	0	0	0.05	0	0.34
Базис расчета	3 катиона					

Примечание. \* Сумма анализа нормирована на 100% с учетом теоретического содержания H<sub>2</sub>O 2.49 мас. %. Номера анализов соответствуют тилазиту (1), аделиту (2), аустиниту (3), конихальциту (4), моттрамиту (5), Pb-MgAs – минералу группы аделита-деклуазита (6) из барит–тилазитовой руды.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Типичные химические составы Cu-содержащих силикатов и оксидов из руд Нежилова приведены в табл. 1 и 2. Присутствие меди в значимых количествах установлено в минералах надгрупп эпидота, амфиболов, флогопите, клинохлоре, а также в акцессорных брауните, франклините, нежиловите и членах надгруппы хёгбомита. В клинопироксенах, тальке и ганите, являющихся более ранними минералами по отношению к амфиболам, флогопиту и франклиниту соответственно, медь не обнаружена.

В арсенатах и ванадатах группы аделита–деклуазита с общей формулой (Ca,Pb)(Mg,Zn,Cu)(AsO<sub>4</sub>,VO<sub>4</sub>)(OH,F) – аделите CaMg(AsO<sub>4</sub>)(OH), аустините CaZn(AsO<sub>4</sub>)(OH), конихальците CaCu(AsO<sub>4</sub>)(OH), моттрамите PbCu(VO<sub>4</sub>)(OH) и потенциально новом арсенате с формулой конечного члена PbMg(AsO<sub>4</sub>)(OH), медь концентрируется в более значимых количествах (до 25 мас. % в конихальците, табл. 3).



**Рис. 2.** Тилазит (1) с замещающим его агрегатом вторичных минералов группы аделита–деклуазита (2) в ассоциации с доломитом (3), флогопитом (4) и баритом (5). Изображение в отраженных электронах.

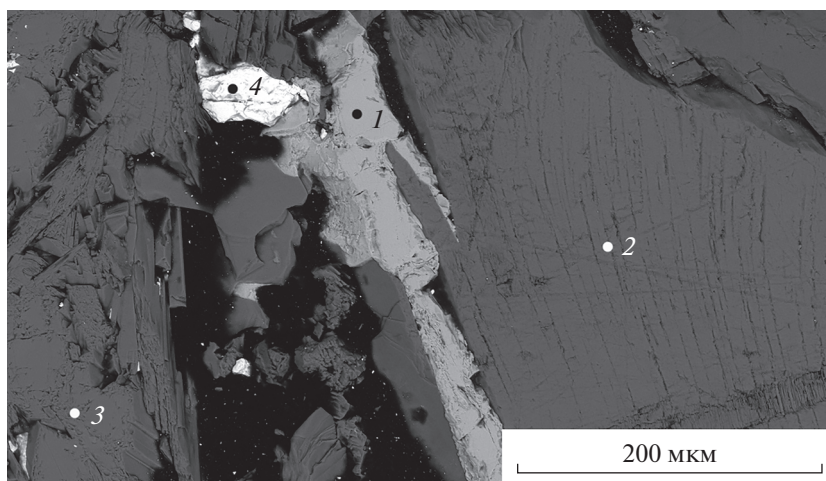
**Fig. 2.** Tilasite (1) with its replacement aggregate of secondary minerals of the adelite–descloisite group (2) in association with dolomite (3), phlogopite (4) and baryte (5). BSE image.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные подтверждают сделанный нами ранее вывод о том, что принос различных халькофильных элементов в процессе формирования руд Нежилова происходил не одновременно, а в последовательности  $Zn \rightarrow Sb + Pb \rightarrow Cu (+Sb, As) \rightarrow Cu + + Pb \rightarrow Pb (+As)$ . Наиболее ранние шпинелиды в этих рудах представлены цинкохромитом и ганитом, а наиболее ранний слоистый силикат магния – Zn-содержащим тальком (Ермолаева и др., 2016). Эти минералы не содержат меди, тогда как в более поздних минералах (франклините и флогопите) медь является обычным примесным компонентом.

На поздней (гидротермальной) стадии происходит замещение тилазита Cu- и Pb-содержащими минералами группы аделита–деклуазита (рис. 4, табл. 3), в которых содержание CuO достигает 25 мас. %, а содержание PbO в фазах с высокими содержаниями ванадия, в том числе в потенциально новом минерале группы аделита–деклуазита  $(Pb,Ca)(Mg,Cu)(AsO_4,VO_4)(OH,F)$ , может превышать 47 мас. % (см. анализы 5 и 6 в табл. 3). В наиболее поздних арсенатах, относящихся к группе аделита–деклуазита и кристаллизовавшихся на стадии спада активности свинца, содержание PbO не превышает 2.6 мас. %.

Характерно отсутствие широкого изоморфизма между ассоциирующими гидроксильными минералами группы аделита–деклуазита с общей формулой  $(Ca,Pb)(Mg,Zn,Cu)(AsO_4,VO_4)(OH,F)$  при  $OH \geq F$  и тилазитом  $CaMg(AsO_4)F$ . Во всех арсенатах подгруппы аделита содержание фтора не превышает 0.2 атома на формулу (а.ф.). Более высокие содержания фтора (до 0.34 а.ф.) отмечаются в минералах под-



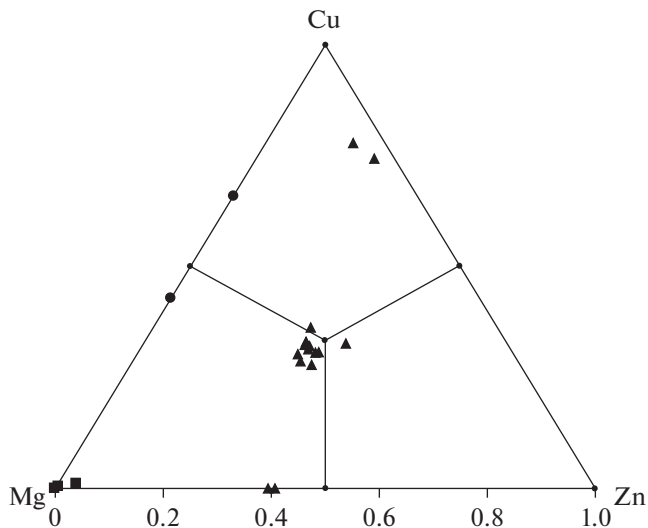
**Рис. 3.** Аделит (1) в ассоциации с флогопитом (2), амфиболом (3) и баритом (4). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 3.** Adelite (1) in association with phlogopite (2), amphibole (3) and baryte (4). BSE image.

группы деклуазита. В тилазите же содержание фтора всегда выше 0.8 а.ф. Очевидно, это связано с особенностями кристаллических структур членов группы тилазита и подгрупп аделита и деклуазита, в том числе с наличием в минералах группы аделита–деклуазита прочных водородных связей, стабилизирующих соответствующие им структурные типы (Ермолаева и др., 2018б). Например, в структуре аустинита  $\text{CaZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$  группы ОН образуют водородную связь с коротким расстоянием  $\text{O}\cdots\text{O}$  (2.723 Å) и углом  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , равным  $167^\circ$  (Clark et al., 1997). В структуре моттрамита, принадлежащего подгруппе деклуазита, угол  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  существенно отличается от  $180^\circ$  и равен  $143^\circ$  (Cooper, Hawthorne, 1995). Эта особенность минералов подгруппы деклуазита способствует ослаблению водородной связи что, вероятно, послужило причиной вхождения фтора в структуру магниезильного аналога моттрамита из Нежилова.

Анализ химического состава пород медно-порфирового месторождения Сипрус Каза Гранде (Cyrpus Casa Grande), расположенного в Аризоне (США), показал, что триоктаэдрическая слюда и хлорит из неокисленных руд содержат менее 0.02 мас. % меди, тогда как биотит и хлорит из окисленных руд существенно обогащены медью (Hton, Veblen, 1993). Эти данные показывают, что в процессе метаморфизма или метасоматоза, протекающих в окислительных условиях, медь, входившая в неокисленных рудах в состав сульфидов, может переходить в состав новообразованных Mg-содержащих слоистых силикатов.

Эксперименты по синтезу Cu-содержащих амфиболов в силикатных системах в температурном интервале  $740\text{--}990^\circ\text{C}$  (Hsu et al., 2017) показали, что коэффициент распределения меди между амфиболом и минералообразующим флюидом/расплавом составляет 0.066 и практически не зависит от температуры, состава флюида (включая содержание воды) и фугитивности кислорода. Аналогичные результаты получены в работе (Iveson et al., 2018), где также показано, что величина коэффициента распределения цинка между амфиболом и минералообразующим флюидом находится в пределах 2–3. Из этих данных вытекают два вывода. Во-первых, учитывая, что максимальное зафиксированное содержание  $\text{CuO}$  в амфиболах Нежилова составляет 1.34 мас. %,



**Рис. 4.** Диаграмма составов минералов групп аделита–деклуазита и тилазита,  $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$ , в координатах Mg–Zn–Cu. Квадраты соответствуют тилазиту, треугольники – арсенатам подгруппы аделита, кружки – ванадатам подгруппы деклуазита.

**Fig. 4.** Compositions of minerals of the adelite–descloisite group and tilasite,  $(\text{Ca,Pb})(\text{Mg,Zn,Cu})(\text{AsO}_4,\text{VO}_4)(\text{OH,F})$  in Mg–Zn–Cu coordinates. Symbols correspond to tilasite (squares), adelite subgroup arsenates (triangles), and descloisite-subgroup vanadates (circles).

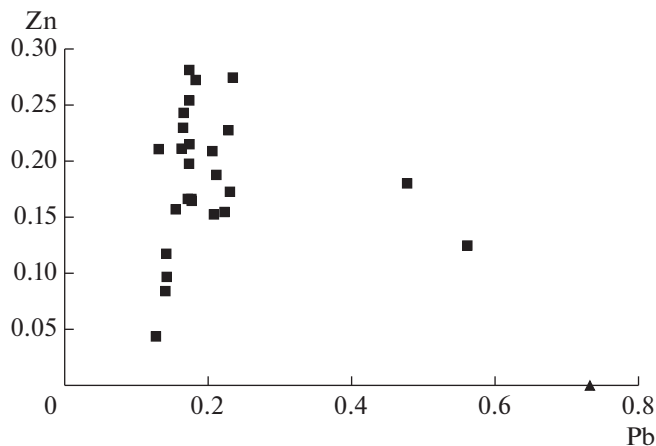
можно предположить, что локальное содержание  $\text{CuO}$  в минералообразующем флюиде<sup>1</sup> значительно превосходило значения, типичные для руд метасоматического генезиса, содержащих халькофильные элементы в составе сульфидов и сульфосолей. Другой вывод заключается в том, что кристаллизация Cu- и Zn-содержащих амфиболов приводит к обогащению минералообразующей среды медью и обеднению ее цинком. Возможно, именно этим объясняется образование существенно медных членов группы аделита–деклуазита на заключительной гидротермальной стадии.

Привнос халькофильных элементов в Нежилове происходил в виде горячего флюида (предположительно, постриолитового). Учитывая это и тот факт, что результаты экспериментов по синтезу почти не зависят от состава расплава, сравнение распределения элементов между твердыми и жидкой фазами в рудах Нежилова с аналогичными данными экспериментальных работ представляется оправданным.

Породы метаморфического комплекса Пелагонийского массива формировались при температурах около  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и давлениях 13–15 кбар (Majer, Mason, 1983). Как отмечалось выше, для этих пород характерно отсутствие меди в пироксенах, тогда как в амфиболах содержание  $\text{CuO}$  достигает 1.2–1.3 мас. %. Иная ситуация имеет место в низкотемпературных ассоциациях силикатных минералов, связанных с фумарольной активностью вулкана Толбачик на Камчатке, которые формировались в приповерхностных условиях в температурном интервале  $500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  (Shchipalkina et al., 2020). Содержание  $\text{CuO}$  в амфиболах из этих ассоциаций не превышает 2 мас. %, тогда как пироксены в значительной степени обогащены медью (до 24.7 мас. %  $\text{CuO}$ : Shchipalkina et al., 2020). Различное поведение меди в метасоматически измененных регионально-мета-

<sup>1</sup> Имеются в виду комплексные соединения меди, которые не обсуждаются авторами статьи – примеч. редакции ЗРМО.





**Рис. 5.** Содержания Zn и Pb (а.ф.) в Cu-содержащих минералах надгруппы эпидота из руд Нежилова (квадраты) и голотипном образце пьемонтита-(Pb) (треугольник).

**Fig. 5.** Zn and Pb contents (a.f.u) in Cu-containing minerals of the epidote subgroup from Nežilovo ores (squares) and in the holotype sample of piemontite-(Pb) (triangle).

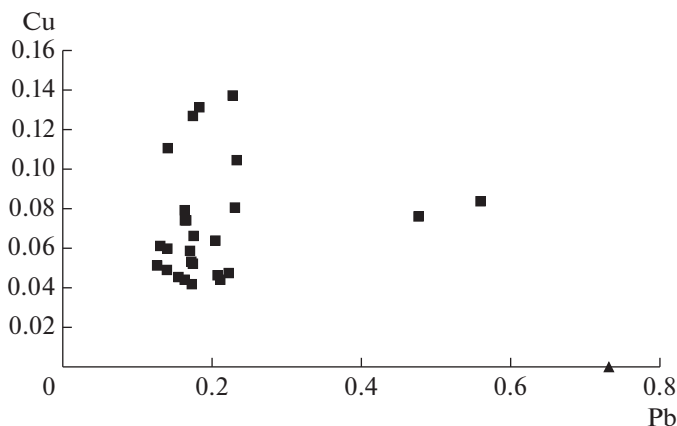
морфических породах и в фумарольных системах может быть связано как с влиянием давления на распределение меди между ассоциирующими амфиболами и пироксенами, так и с последовательностью кристаллизации этих минералов и характером изменений активности меди во времени.

При формировании руд Нежилова привнос свинца происходил по меньшей мере в две стадии, выявляемые по зональности минералов надгрупп пирохлора и апатита (Варламов и др., 2017; Ермолаева и др., 2018б). Более ранняя стадия, в ходе которой кристаллизовались Zn-содержащие амфиболы, слюды, тальк, а также (частично) минералы надгруппы эпидота, характеризовалась высокой активностью цинка. Вторая стадия привноса свинца происходила на фоне спада активности цинка. Эта закономерность хорошо видна на графике, связывающем содержания цинка и свинца в минералах надгруппы эпидота (рис. 5), на котором правая и левая ветви относятся ко второй стадии активного привноса Pb и к периоду между двумя максимумами активности Pb соответственно. Пьемонтит-(Pb) (крайняя правая точка на рис. 5) относится к голотипному образцу пьемонтита-(Pb) (Chukanov et al., 2012), который является наиболее поздним минералом надгруппы эпидота в рудах Нежилова. Содержания меди и цинка в нем ниже порога обнаружения, а содержание свинца составляет 0.73 а.ф.

Содержание меди в минералах надгруппы эпидота (рис. 6) не проявляет связи со стадийностью их кристаллизации. Большой разброс в содержаниях Cu на ранних стадиях может быть связан с упомянутым выше обогащением минералообразующего флюида медью в результате кристаллизации Cu-содержащих амфиболов.

## ВЫВОДЫ

При фракционировании рудной системы Нежилова происходило накопление меди во флюиде. Учитывая, что максимальное зафиксированное содержание CuO в амфиболах Нежилова составляет 1.34 мас. % при содержании ZnO, варьирующем в пределах 5–10 мас. %, можно предположить, что локальная концентрация халькофильных элементов в минералообразующем флюиде многократно (на несколько порядков) превышала значения, типичные для руд метасоматического генезиса, содержащих



**Рис. 6.** Содержания Cu и Pb (а.ф.) в Cu-содержащих минералах надгруппы эпидота из руд Нежилова (квадраты) и голотипном образце пьемонтита-(Pb) (треугольник).

**Fig. 6.** Cu and Pb contents (apfu) in Cu-containing minerals of the epidote subgroup from Nežilovo ores (squares) and in the holotype sample of piemontite-(Pb) (triangle).

халькофильные элементы в составе сульфидов и сульфосолей. Образование существенно медных членов группы аделита–деклуазита указывает на то, что отношение Cu : Zn в минералообразующей среде возрастало на заключительной гидротермальной стадии рудообразования в результате кристаллизации Cu- и Zn-содержащих силикатов (в том числе амфиболов), имеющих большее кристаллохимическое сродство к цинку, нежели к меди.

Работа выполнена в соответствии с темами Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7 (ИПХФ РАН, минералого-генетический анализ) и 121031700049-6 (ИЭМ РАН, аналитические исследования).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пироклора из несulfидной эндогенной ассоциации Pb–Zn–Sb–As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 4. С. 65–78.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. Эндогенный парагенезис несulfидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне “смешанной серии” Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. 2016. Вып. 51. С. 12–19.

Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бесsulfидных эндогенных Pb–Zn–Sb–As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. 2018а. Т. 147. № 3. С. 27–43.

Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Янчев С. Формы концентрирования мышьяка в бесsulfидных эндогенных Pb–Zn–Sb рудах Пелагонийского массива, Македония // ЗРМО. 2018б. Т. 147. № 4. С. 40–51.

Чуканов Н.В., Воробей С.С., Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Плечов П.Ю., Янчев С., Бовкун А.В., Гаранин В.К. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // ЗРМО. 2018. Т. 147. № 3. С. 44–58.

Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С. Роль бария в формировании бесsulfидных руд с халькофильными элементами в “Смешанной серии” Пелагонийского массива // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 1. С. 96–107.

## Mineralogy of Copper in Nonsulfide Endogeneous Pb–Zn–Sb Ores of the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia

D. A. Varlamov<sup>a, b, \*</sup>, V. N. Ermolaeva<sup>a</sup>, N. V. Chukanov<sup>b</sup>, and S. Jančev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>b</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>c</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University, Skopje, Macedonia

\*e-mail: dima@iem.ac.ru, cvera@mail.ru

Behavior of copper under formation of sulfide-free ore-bearing metasomatites of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia has been studied. It is shown that there was a maximum of copper activity in the process of ore formation which resulted in the crystallization of Cu-bearing rock-forming silicates and oxides with complete absence of sulfides and sulfosalts. Before the stage of the decline in the activity of copper, it concentrated mainly in Pb- and Zn-containing arsenates and vanadates of the adelite–descloisite group, which replaced primary rock-forming tilazite.

**Keywords:** copper, isomorphism, chalcophile elements, metasomatic rocks, Pelagonian massif, North Macedonia

## REFERENCES

- Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A.J., Back M.E., Scavnicar S. Nezilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1287–1297.
- Chukanov N.V., Varlamov D.A., Nestola F., Belakovskiy D.I., Goettlicher J., Britvin S.N., Lanza A., Jancev S. Piemontite-(Pb),  $\text{CaPbAl}_2\text{Mn}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$ , a new mineral species of the epidote supergroup. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* **2012**. Vol. 189. N 3. P. 275–286.
- Chukanov N.V., Jančev S., Pekov I.V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenic zone related to the “mixed series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **2015**. Vol. 34. N 1. P. 115–124.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Jančev S., Pekov I.V., Göttlicher J., Polekhovskiy Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral species ferriconradite,  $\text{Pb}[\text{Mn}_6^{4+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$ : mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. N 7. P. 503–514.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Polekhovskiy Yu.S., Jančev S., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. New data on ferriakasaite-(La) and related minerals extending the compositional field of the epidote supergroup. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 323–332.
- Chukanov N.V., Krzhizhanovskaya M.G., Jančev S., Pekov I.V., Varlamov D.A., Göttlicher J., Rusakov V.S., Polekhovskiy Yu.S., Chervonnyi A.D., Ermolaeva V.N. Zincovelesite-6N6S,  $\text{Zn}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_8\text{O}_{15}(\text{OH})$ , a new högbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112. N 5. P. 733–742.
- Chukanov N.V., Vorobei S.S., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Plechov P.Y., Jančev S., Bovkun A.V. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 637–646.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Jančev S., Pekov I.V., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Belakovskiy D.I., Britvin S.N. Zinc-rich and copper-bearing amphiboles from sulfide-free ore occurrences of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Miner. Petrol.* **2020**. Vol. 114. P. 129–140.
- Chukanov N.V., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S. Role of barium in the formation of sulfide-free ores with chalcophile elements in the “Mixed series” of the Pelagonian massif. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 1. P. 96–107 (in Russian).
- Clark L.A., Pluth J.J., Steele I., Smith J.V., Sutton S.R. Crystal structure of austinite,  $\text{Ca-Zn}(\text{AsO}_4)\text{OH}$ . *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61. P. 677–683.
- Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of mottramite, and the nature of Cu–Zn solid solution in the mottramite–descloisite series. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 1119–1124.
- Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Jančev S., Van K. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenic zone related to the “Mixed Series” of the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. *New Data on Minerals.* **2016**. Vol. 51. P. 12–19.

*Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Jančev S., Chukanov N.V.* Spinel- and hōgbomite-supergroup minerals from sulfide-free endogenic Pb–Zn–Sb–As assemblage in Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 7. P. 628–636.

*Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Jančev S.* Forms of arsenic concentration in sulfide-free endogenic Pb–Zn–Sb ores of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 782–790.

*Hsu Y.-J., Zajacz Z., Ulmer P., Heinrich C.A.* Copper partitioning between silicate melts and amphibole: experimental insight into magma evolution leading to porphyry copper ore formation. *Chem. Geol.* **2017**. Vol. 448. P. 151–163.

*Ilton E.S., Veblen D.R.* Origin and mode of copper enrichment in biotite from rocks associated with porphyry copper deposits; a transmission electron microscopy investigation. *Econ. Geol.* **1993**. Vol. 88. P. 885–900.

*Iveson A.A., Rowe M.C., Webster J.D., Neill O.K.* Amphibole-, clinopyroxene- and plagioclase-melt partitioning of trace and economic metals in halogen-bearing rhyodacitic melts. *J. Petrol.* **2018**. Vol. 59. N 8. P. 1579–1604.

*Jančev S., Chukanov N.V., Ermolaeva V.N.* Association of oxide minerals – concentrators of chalcophile elements (Pb, Zn, Sb) from the “Mixed series” near Nežilovo village, Macedonia. In: *Materials of the Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia*. Struga, 30 September–2 October, **2016**. Vol. 2. P. 401–404.

*Majer V., Mason R.* High-pressure metamorphism between the Pelagonian Massif and Vardar Ophiolite belt, Yugoslavia. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 139–141.

*Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G.* Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 2: Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. P. 121–136.

*Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S., Chukanov N.V.* Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb–Zn–Sb–As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2018**. Vol. 60. N 8. P. 717–725.

*Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Yanchev S., Vigasina M.F., Plechov P.Yu.* New data on epidote-supergroup minerals: unusual chemical compositions, typochemistry, and Raman spectroscopy. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 827–842.