УДК 549(470.5)

ОТЛОЖЕНИЯ СИЛУРИЙСКИХ "ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ" НА УРАЛЕ

© 2022 г. В. Г. Кориневский^{*a*,} *, Е. В. Кориневский^{*a*,} **

^аИнститут минералогии Южно-Уральского Федеративного Научного Центра Минералогии и Геоэкологии УрО РАН, Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

> *e-mail: vgkor@mineralogy.ru **e-mail: ujoe@yandex.ru Поступила в редакцию 27.02.2021 г. После доработки 02.10.2021 г. Принята к публикации 09.11.2021 г.

Рассмотрено геологическое положение и минеральный состав специфичных троилитсодержащих кварцевых пород — ключевитов. Они слагают отдельные прослои среди глубоководной углеродисто-кварцевой силурийско-нижнедевонской булатовской толщи в Арамильско-Сухтелинской зоне Южного Урала. Уникальность ключевитов заключается в необычно широком наборе содержащихся в них минералов и присутствии большого количества троилита. Первоначально ключевиты представляли собой кремнеземный гель, возможно, осаждавшийся на дне водоема из горячих источников (гидротермы и "дымы" курильщиков), и рассеянных в его массе мельчайших пластинок троилита, аутигенных зерен других сульфидов, оксидов V, Ti, Fe, Cr, Zn, Mn сложного состава, редких выделений ванадийсодержащих слюд и попавших в этот гель обломков кварца и полевого шпата, отдельных зерен циркона, монацита-(Ce), ксенотима-(Y), рутила, ильменита, фторапатита, имевших терригенное происхождение. После литификации в дальнейшем эта порода подверглась интенсивному дроблению и переотложению в виде прослоев, сходных по составу и облику с кварцитами.

Ключевые слова: черные курильщики, ключевит, черносланцевые углеродисто-кремнистые породы, глубоководные осадки, ранний силур, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0016777022040049

введение

Обнаруженные на дне современных рифтовых долин в зонах спрединга дна Мирового океана многочисленные выходы горячих гидротермальных источников, в результате деятельности которых отлагаются залежи колчеданных полиметаллических рудопроявлений, получили в литературе название "курильщики" (Rona et al., 1986; Лобье, 1990; Лисицын и др., 1990; Короновский, 1999; Богданов и др., 1997, 2002; Бортников и др., 2003; Бортников, Викентьев, 2005). Сформированные при этом рудные постройки и признаки действовавших при этом курильщиков обнаружены и в древних (до палеозойского возраста включительно) медноколчеданных месторождениях (Scott, 1981; Кронен, 1982; Haymon et al., 1984; Oudin, Constantnou, 1984; Зайков, 2006; Зайков и др., 1995; Масленникова, Масленников, 2007; Масленников и др., 2019). По данным перечисленных исследователей, курильщики извергают высокотемпературный (около 300 до 375°С) флюид. Выйдя за пределы рудных построек (труб), флюид резко охлаждается и приобретает мутный черный, белый или серый цвет, образуя т.н. "дым". Разница окрасок "дымов" вызвана разным составом взвеси, образующейся при излиянии гидротермальных растворов в окружающую воду. У черных курильщиков "дым" состоит в основном из сульфидов железа, аморфного кремнезема с примесью сульфидов Zn и Cu, а у белых — из аморфного кремнезема, ангидрита и барита.

Взвесь "дымов" рассеивается в водной толще океана и смешивается с другими осадками. Если вещество, слагающее многочисленные постройки современных и древних курильщиков, изучено достаточно подробно (Масленников и др., 2019; Масленникова, Масленников, 2007), то сведений о минералогии отложений "дымов" этих курильщиков нам в литературе не встретилось. Ниже мы сообщаем о составе силурийских кремнистых глубоководных отложений на Южном Урале, среди которых нами обнаружены прослои пород, которые, предположительно, могли бы быть отложениями древних "дымов" черных курильщиков.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

В пределах развития углеродисто-кремнистой булатовской толщи нижнего силура — нижнего девона (Сначев и др., 2006) на Южном Урале (Че-



Фиг. 1. Места находок ключевитов (черные кружки) в Чебаркульском районе Челябинской области, Россия.

баркульский район Челябинской области, фиг. 1) в 1994 г. нами были обнаружены необычные по составу и текстуре кварцитовидные породы. Координаты их первой находки: 54°43'30" с.ш., 60°27'33" в.д. Позже они были описаны в ряде публикаций (Кориневский, Котляров, 2010; Кориневский, Кориневский, 2015). Описания аналогов этих пород со своеобразной текстурой и составом (в т.ч. содержащих много троилита) в литературе обнаружить не удалось. Мы сочли эти породы новыми и предложили называть их ключевитами – по дер. Ключевка, в окрестностях которой они были первоначально встречены. Это существенно кремнистые породы с малыми количествами других компонентов (табл. 1, ан. 21). Ими сложены отдельные прослои мощностью в десятки сантиметров (фиг. 2а, б), залегающие согласно с напластованием вмещающих углеродистокремнистых пород, нередко обогащенных фосфором. В породе хорошо видны полосчатая текстура и массивное строение (фиг. 2в), но в отдельных прослоях заметны признаки динамометаморфизма (плойчатость, тонкие секущие кварцевые жилки) (фиг. 2г). Вмещающие углеродисто-кремнистые сланцы содержат реликты кремневых скелетов радиолярий. В пределах развития булатовской толщи известны находки граптолитов и конодонтов раннесилурийского возраста (Сначев и др., 2006). Этим доказывается осадочное происхождение прослоев ключевитов.

Ключевиты состоят из черных изометричных зерен кварца размером 0.5–1 мм (фиг. 2д), которые отделяются друг от друга белыми и коричневатыми неравнозернистыми агрегатами кварца или рыхлыми массами глинистого вещества, нередко обохренного. Черный цвет зерен кварца и их необычный для этого минерала шелковистый блеск обусловлены присутствием в них обильных, весьма мелких и тонких (диаметром 1–14 мкм и толщиной 0.7–2 мкм) немагнитных пластинок изометричных или гексагональных очертаний (фиг. 2е). Этот минерал оказался моносульфидом железа – троилитом (FeS). Совместно с ним, но в резко подчиненном количестве присутствуют столь же мелкие зернышки железо-ванадиевых и титан-ванадиевых оксидов и обогащенных ванадием слюд, которые до наших работ на Урале были неизвестны. Довольно обычны зерна железистого сфалерита. Суммарное содержание всех этих минералов в ключевитах редко превышает 1 мас. %.

В каждом изометричном зерне кварца выделяются темное (макроскопически черное) ядро и белая кайма (фиг. 2д). Именно в этих ядрах сосредоточено основное количество пластинок троилита (фиг. 2е). Зерна кварца, в которых присутствуют включения троилита, оптически однородны. Их периферия, почти не содержащая включений, окаймляет темное ядро, насыщенное ими, и срезает торцы полос, в которые черные пластинки группируются. В пределах таких полос можно наблюдать несколько систем ориентировки непрозрачных пластинок. Нередко порода обладает брекчиевидной текстурой. Полосчатость в обломках сохраняет свою ориентировку, что говорит о незначительных величинах механических перемещений при окварцевании породы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Из-за крайне малых размеров (первые микрометры или их десятки) основным методом диагностики минералов, встреченных в ключевитах,

21	Среднее	. 46 /0.70	.08 /0.05	.77/0.28	0.29/0.17	.75/0.38	.02 /0.01).16 /0.10	.45/0.35	.04 /0.03	.16/0.09	.10 /0.04	.04 /0.02	1.29/0.61	99.61	ияы клас-
20	КЛ-6-8 0	95.58 95	0.14 0	0.71	0.59	1.34 0	0.03	0.03	0.07	0.02	0.02 0	0.14 0	0.01	0.58	99.26	нение. Анал
19	КЛ-5	95.20	0.08	0.51	0.65	1.02	0.02	0.08	0.19	0.02	0.09	0.13	0.02	1.39	99.40	COTKJIO
18	КЛ-3	95.80	0.08	1.15	0.44	1.10	0.02	0.04	0.12	0.02	0.14	0.15	0.03	0.56	99.65	дартно
17	КЛ-2-1	96.13	0.18	0.28	0.41	1.58	0.04	0.08	0.20	0.02	0.02	0.11	0.01	0.36	99.42	e – crah
16	КЛ-1]	95.18	0.11	1.24	0.44	0.86	0.02	0.05	0.03	0.03	0.22	0.15	0.04	1.03	99.40	менател г VnO р
15	292	96.27	0.07	0.55	0.35	0.85	0.01	0.05	0.16	0.02	0.11	0.14	0.01	1.08	99.67	с, в зна НП Ми
14	291	93.75	0.23	0.59	0.64	1.08	0.02	0.05	0.11	0.02	0.09	0.14	0.06	2.66	99.44	ржанис
13	290-2	95.68	0.09	0.62	0.10	0.81	0.02	0.05	0.10	0.01	0.18	0.13	0.04	1.56	99.39	нее соде
12	285	95.03	0.08	0.79	0.49	1.09	0.02	0.06	0.14	0.03	0.16	0.13	0.05	1.28	99.36	– средн
II	198-6	94.73	0.05	0.39	0.10	0.56	0.01	0.26	0.68	0.04	0.08	0.05	0.05	2.74	99.74	тителе -
10	198-1	95.48	0.05	0.75	0.10	0.62	0.01	0.26	0.56	0.06	0.25	0.06	0.03	1.64	99.87	і, в числ
6	198	96.18	0.05	0.70	0.15	0.26	0.01	0.27	0.70	0.03	0.15	0.07	0.05	1.14	99.76	пробам
~	197-1	95.25	0.05	1.00	0.30	0.37	0.04	0.19	0.64	0.07	0.36	0.09	0.07	1.52	99.95	то 20 1 1961 поб
٢	196-13	95.80	0.05	0.85	0.10	0.72	0.01	0.09	0.58	0.03	0.11	0.09	0.05	1.64	100.12	среднее
9	196-10	95.89	0.05	0.65	0.31	0.16	0.01	0.27	0.60	0.03	0.17	0.06	0.05	1.34	99.59	06, 21 –
5	196-6	96.10	0.05	0.57	0.15	0.86	0.01	0.27	0.60	0.05	0.15	0.07	0.05	0.86	99.79	ных пр
4	196-2	96.02	0.05	1.19	0.23	0.26	0.01	0.23	0.62	0.07	0.17	0.06	0.05	0.88	99.84	отдель
ю	196-1	95.30	0.05	1.06	0.26	0.37	0.01	0.25	0.84	0.07	0.16	0.06	0.05	1.12	09.60	нализы
2	38-3	95.89	0.05	0.65	0.39	0.50	0.01	0.26	0.82	0.04	0.21	0.07	0.05	0.80	99.74	-20 – al
	38-1	94.06	0.05	1.16	0.18	0.68	0.01	0.32	1.36	0.15	0.38	0.09	0.07	1.70	100.21	ание. 1- ми мето
Ана- лиз	Проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K_2O	P_2O_5	V_2O_5	П.п.п.	Сумма	Примеча

Таблица 1. Химический состав (мас. %) ключевитов

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 64 № 4 2022

ОТЛОЖЕНИЯ СИЛУРИЙСКИХ "ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ" НА УРАЛЕ



Фиг. 2. Особенности строения ключевитов: а – прослой плитчатых ключевитов среди углеродисто-кремнистых сланцев булатовской свиты (обнажение у развалин дер. Косотурка); б – линзовидные прослои ключевитов (темное) среди углеродистых кварцитов (светлое); в – равномерно-среднезернистый плитчатый ключевит; г – плойчато-полосчатая текстура ключевита; д – пятнистое распределение скоплений троилита в неравномернозернистой кварцевой матрице породы; е – изометричная форма скоплений черных пластинок троилита в ядрах кварцевых зерен, разделенных мелкозернистым кварцевым агрегатом (светлое). а-г – фотографии полированных поверхностей образцов, д, е – фотографии шлифов, без анализатора.

послужили исследования под растровым электронным микроскопом РЭММА-202М с энергодисперсионной приставкой LZ-5 Link Systems с Si-Li-детектором (аналитик В.А Котляров, Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Работа велась на полированных зернах, запрессованных в эпоксидную смолу, с углеродным напылением при ускоряющем напряжении 20 кВ, низком токе электронного пучка (3 × 10^{-10} A) и диаметре пучка 1-2 мкм.

Обработка энергодисперсионных спектров производилась с помощью программы Magallanes 2.2. Для стандартизации использовались препараты из эталонной шашки ASTM JMEX Scientific Limited MJNM 25-53, серия Mineral Mount № 01-044. Большинство элементов определялось по спектральным линиям *К*-серии. Стандартами для измеренных элементов послужили диопсид (Mg, Ca, Si), жадеит (Al), родонит (Mn), альбит (Na), ортоклаз (K), сфалерит (S, Zn), галенит (Pb), V₂O₃ (V), TiO₂ (Ti), Cr₂O₃ (Cr), Fe₂O₃ (Fe), Co, Ni. Для большинства элементов нижние пределы обнаружения составляли 0.2–0.3 мас. %.

Качественный спектральный анализ марганцевых прожилков в ключевитах проводился на оптико-эмиссионном спектрографе PGS-2c (аналитик P.T. Зайнуллина) с использованием установки дугового источника возбуждения спектра Prima, а также установки многоканальной системы регистрации спектров на основе фотоэлектронной кассеты Φ ЭК-9 с соответствующим программным обеспечением. Пробы испарялись из кратера фасонного угольного электрода (ЕС-02, тип 2) с применением дугового разряда постоянного тока силой 10 А, время экспозиции 40 с.

В отдельных случаях для диагностики минералов использовались данные дебаеграмм и рамановские спектры. Шлифы ключевитов просматривались и фотографировались на микроскопе Axiolab. Анализы пород классическими методами "мокрой" химии выполнены в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН им. М.Н. Малярёнок. Пересчеты составов минералов на формульные количества проведены с помощью программы PetroExplorer (Кориневский, 2015). Составы однотипных минералов из разных образцов породы иногда заметно различаются, поэтому их анализы приведены отдельно для разных образцов.

МИНЕРАЛОГИЯ КЛЮЧЕВИТОВ

Текстурные особенности ключевитов (темные ядра в зернах кварца, цементирующий эти зерна разнозернистый агрегат, наличие поздних тонких прожилков) заставляют рассмотреть минералы этих разновременных составляющих породы раздельно. В результате этой работы в ключевитах установлено присутствие почти полусотни минеральных видов и разновидностей (табл. 2). Некоторые из них встречены впервые для Урала, в том числе ассоциация почти стехиометрически чистых фаялита и геденбергита в тонких прожилках среди ключевитов. Для ряда встреченных минеральных фаз не удалось найти известных аналогов.

Минералогия темных ядер кварцевых зерен

Основу изометричных зерен в ключевитах составляет кварц. Темный цвет ядрам кварцевых зе-

рен придают насыщающие их тонкие мельчайшие пластинки троилита. Выделения троилита занимают не более 1-3% объема зерен кварца, будучи приурочены к отдельным плоскостям, в пределах которых они занимают от 42 до 53% площади (подсчеты в шлифах по программе Jmicrovision.com). Большинство пластинок троилита в кварце расположено субпараллельно, слагая две-три взаимно перпендикулярных системы (фиг. 2е). Обычно преобладает одна из них, в пределах которой пластинки троилита в отраженном свете гаснут одновременно. Возможно, имеет место синтаксическое срастание троилита и кварца, одновременное их образование, о чем свидетельствуют ступеньки поверхностей синхронного роста на кристаллах троилита. В отличие от чешуек графита, присутствующих в межзерновом пространстве ключевитов, пластинки троилита не несут следов деформации, оставаясь плоскими, тогда как выделения графита часто прихотливо изогнуты.

Пластинки троилита имеют в плане округлые или гексагональные очертания (фиг. 2е). Их размер колеблется в пределах 1.1–14 мкм. В тонких шлифах породы видна сильная оптическая анизотропия минерала в поперечном срезе, тогда как в плоскости пластинки изотропны. В проходящем свете минерал непрозрачен, а в отраженном – имеет отчетливый металлический блеск и соломенно-желтый цвет.

В разных сечениях и разных пластинках микротвердость троилита колеблется в пределах от 20-30 до 260-440 кг/мм², в то время как у сходных по морфологии с троилитом пластинок графита она составляет около 10 кг/мм². По спектрам отражения троилит также весьма заметно отличается от графита (Кориневский, Кориневский, 2015). Первое определение состава троилита получил А.В. Мохов (ИГЕМ РАН). Согласно его данным, троилит представлен гексагональной модификацией и имеет почти идеальный состав (мас. %): S – 36.53, Fe – 63.08, что соответствует формуле: Fe_{0 99}S_{1 00}. Близкий к стехиометрическому (FeS) состав и приведенные выше физические свойства минерала соответствуют троилиту (Минералогия Урала, 1990; Чесноков, Щербакова, 1991).

Специфику ключевитов составляет также и присутствие редких ванадий-содержащих минералов (Кориневский, Котляров, 2010), до наших работ на Урале неизвестных (Юшкин и др., 1986). Их количество в породе очень невелико, и распределены они в ней неравномерно. По данным химического анализа (табл. 3, анализы 5–13), Ті– V- и Fe–V-минералы можно отнести к гидроксидам и оксидам. По морфологии и размерам зерен они практически не различаются (фиг. 3) и имеют отчетливые кристаллографические (преимущественно гексагональные) очертания. Ті–V-гид-

2022

Таблица 2. Список минералов из ключевитов

Темные ядра изометричных зерен кварца	Межзерновой агрегат	Прожилки в ключевитах
Кварц	Кварц	Фаялит
Троилит	Каолинит	Геденбергит
Калиевый полевой шпат	Тайниолит (?)	Гётит
Анортит	Графит	Пирротин
Цоизит (?)	Биотит	
Диопсид	Мусковит	
Энстатит	Хлорит	
Паргасит	Кальцит	Анортит
Магнезиогорнблендит	Калиевый полевой шпат	Эденит
Тарамит	Альбит	Магнетит, в т.ч. Zn-содержащий
Магнетит	Альмандин-спессартин	
Пирротин	Фторапатит	Ковеллин
	Циркон	Халькопирит
Пентландит	Голландит	Малахит
Сфалерит железистый и медистый	Малахит	Литиофорит (?)
	Ильменит	Криптомелан
Пирит	Пирротин	Пирохроит (?)
Халькопирит	Халькопирит	Неизвестные гидроксиды Мп
Мусковит V-содержащий	Сфалерит	Водный алюмосиликат Mn
Биотит V-содержащий		
Циркон		
Ксенотим-(Ү)		
Монацит-(Се)		
Ильменит Mn-содержащий		
Рутил		
Фторапатит		
Бердесинскиит		
Ті–V гидроксид (тиванит?)		
Кулсонит (?)		
Спессартин-альмандин		

Примечание. Жирным шрифтом выделены новые для Урала минеральные виды и разновидности.

роксид (табл. 3, анализы 12–13) имеет значительные колебания содержаний TiO_2 , V_2O_3 , FeO, но приближается к составу тиванита. Другой существенно Ti-V-минерал в ключевитах является оксидом с довольно постоянным содержанием основных компонентов (TiO_2 , V_2O_3 , FeO) и незначительным количеством Cr_2O_3 (менее 1.4 мас. %). Состав минерала хорошо рассчитывается на формулу (V,Fe)₂TiO₅ (табл. 3, анализы 9–11), что близко к составу бердесинскиита из известных его местонахождений в Кении (Bernhardt et al., 1983), в Западном Прибайкалье (Конева, Суворова, 1995) и гор Прадес в Испании (Canet et al., 2003). Во всех случаях отмечаются значительные колебания содержаний Cr_2O_3 в бердесинскиите. Минерал этот редкий, его находка на Урале является первой. Сложнее обстоит дело с существенно Fe–V оксидом, содержащим заметные количества MnO и ZnO (табл. 3, анализы 5–8). По составу он близок к редкому шпинелиду кулсониту (Fe,Mn,Zn)V₂O₄ из гор Прадес в Испании (Canet et al., 2003).

Среди скоплений черных пластинок троилита в темных ядрах изометричных зерен нередко встречаются коричневые гексагональные выделения биотита (фиг. 3e). Привлекает внимание заметная (от 1.5 до 7.3 мас. %) примесь V_2O_3 в этом биотите (табл. 3, анализы 3–4). Значительно реже, чем биотит, в темных участках кварцевых зерен встречают-

Минерал	Мусн	ковит	Бис	тит	Кулсонит (?)					десинск	сиит	Тиванит (?)		
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
SiO ₂	46.48	44.46	38.67	36.93	_	_	_	_	_	_	_			
TiO ₂	1.27	0.42	1.47	1.91	1.40	1.64	1.57	1.24	37.11	32.08	36.27	32.00	32.98	
Al_2O_3	28.53	29.61	16.01	14.72	_	_	_	_	_	_	_	_	_	
Cr ₂ O ₃	_	0.58	_	0.84	_	2.66	3.61	9.74	0.47	_	_	0.28	_	
V_2O_3	3.93	6.73	7.38	6.76	53.29	52.23	51.04	45.30	50.93	59.91	48.47	47.44	48.24	
FeO	2.41	0.95	8.68	9.99	38.01	38.16	35.73	34.43	11.25	7.87	14.30	9.74	8.19	
MnO	—	0.01	0.59	2.17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
MgO	1.82	0.33	13.79	13.09	—	—	—	—	—	—	_	—	—	
Na ₂ O	—	—	0.44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
K ₂ O	10.94	11.06	8.76	8.98	_	_	_	_	_	_	_	_	_	
ZnO	—	_	_	_	1.91	2.15	4.34	5.75	_	_	_	_	_	
Сумма	95.38	94.15	95.73	95.39	99.63	99.81	99.82	99.40	99.76	99.86	99.04	89.46	89.41	

Таблица 3. Химический состав (мас. %) V-содержащих слюд и ванадиевых оксидов из ключевитов

Примечание. Состав минералов определен В.А. Котляровым на сканирующем электронном микроскопе РЭММА-202 М с энергодисперсионной приставкой. As, Sb, Pb не обнаружены; прочерк – компонент не выявлен.

ся очень мелкие ксеноморфные выделения мусковита (фиг. 3г), в котором тоже обнаружена примесь (от 0.7 до 6.7 мас. %) V₂O₃ (табл. 3, анализы 1–2). В межзерновой кварцевой массе ключевитов светло-зеленые пластинки мусковита встречаются значительно чаще, и там они имеют более крупные размеры. Кроме ванадиевой разновидности, здесь обнаружены листочки мусковита, ванадия практически не содержащие. До нашей находки обогащенный ванадием мусковит на Урале был также неизвестен (Юшкин и др., 1986). Весьма редко в темных ядрах зерен кварца из ключевитов встречаются отдельные зерна анортита, более часто - калиевого полевого шпата. В одном из образцов встречено несколько зерен, по составу приближающихся к минералам группы эпидота (цоизиту). Из тяжелой фракции протолочек ключевитов извлечены зерна темно-зеленых, почти черных амфиболов. Их размеры не превышают 0.1-0.3 мм. По химическому составу они относятся к группе кальциевых амфиболов. Среди них установлены магнезиогорнблендит (магнезиальная роговая обманка), паргасит и тарамит. В одном образце могут одновременно присутствовать два-три вида амфиболов. По энергодисперсионным спектрам в ключевитах было установлено присутствие диопсида и энстатита.

Сульфиды Fe, Zn, Cu, Ni присутствуют во всех образцах ключевитов в виде разобщенных кристаллических индивидов размерами в несколько микрометров (фиг. 4). Их содержание в породе не превышает нескольких долей процента. Сфалерит преимущественно представлен железистой разновидностью (марматитом), в котором содержание Fe иногда достигает 20–27 мас. % (табл. 4, анализы 2–3). Изредка попадаются зерна марматита с высоким содержанием меди (около 13 мас. %, табл. 4, анализ 3). Еще более распространены кристаллики пирротина, в том числе, предположительно, его никелистая разновидность (Ni около 14 мас. %, табл. 4, анализы 6–7). В отличие от сфалерита, пирротин образует сростки с другими сульфидами (халькопиритом, пентландитом), которые встречаются редко (табл. 4, анализы 9, 10).

Экзотическими даже на фоне редкой вкрапленности сульфидов в ключевитах выглядят находки мельчайших зернышек обогащенного Мп ильменита, фторапатита, циркона, рутила, монацита-(Се), ксенотима-(Ү). Изометричные зерна ильменита содержат до 9 мас. % MnO, а отдельные – также немного Zn. В некоторых образцах ключевитов встречаются округлые в поперечном сечении зерна бесцветного фторапатита с почти полным отсутствием хлора. Здесь же обнаружены изометричные со сглаженными ребрами зерна монацита-(Се), содержащие значительную примесь тория. Подобную морфологию имеют и зерна обогащенного иттербием ксенотима-(Ү). Сростков с другими минералами у них не отмечено. Такая морфология зерен фторапатита, монацита и ксенотима может свидетельствовать об их терригенном происхождении. Редкими оказались и находки мельчайших кристаллов магнетита, содержащего в виде незначительной примеси лишь MnO. Кристаллы рутила отличаются друг от друга содержаниями примесей ванадия, ниобия и марганца. Это также может говорить об их терригенной природе. Более часты находки зернышек циркона. Наблюдаемые иногда идиоморфные кристаллики граната оказались принадлежащими спессартин-

2022



Фиг. 3. Ванадиевые минералы из ключевитов: а – бердесинскиит; б – кулсонит (?); в – тиванит (?); г – ванадийсодержащий мусковит с включениями троилита (черное, Tro); д – ванадийсодержащий биотит; е – включения изометричных пластинок ванадийсодержащего биотита (Bt) совместно с пластинками троилита (черное, Tro) в кварце (Qz); а–д – фотографии сделаны под СЭМ РЭММА-202 М в режиме отраженных электронов, г, е – фотографии шлифов, без анализатора.

альмандину с разнонаправленным изменением состава в поперечном срезе отдельных кристаллов.

Таким образом, темные ядра изометричных зерен кварца в ключевитах, помимо троилита, содержат рассеянную вкрапленность ванадиевых минералов, железистую и медистую разновидности сфалерита, пирротин, зерна фторапатита, ильменита, монацита-(Се), ксенотима-(Y), рутила, циркона, многие из которых имеют признаки окатанности. Этот набор минералов резко отличается от тако-



Фиг. 4. Сульфиды в ключевитах: а – пластинка троилита с закругленными ребрами и хорошо заметными ступенями роста на грани пинакоида. Троилит заключен в кварце, фотография шлифа, без анализатора; б – сфалерит; в – пентландит; г – пирит; д – пирротин; е – халькопирит. б–е – фотографии сделаны под СЭМ РЭММА-202 М в режиме отраженных электронов.

вого из неравнозернистого кварцевого агрегата, цементирующего изометричные зерна кварца с темным ядром.

Минералогия межзернового агрегата

Выше отмечалось, что основная часть зерен цементирующего изометричные зерна кварца с темными ядрами в ключевитах представлена плотно соприкасающимися по зазубренным извилистым границам разновеликими выделениями бесцветного кварца. Объем этой преимущественно кварцевой массы в разных образцах ключевитов сильно колеблется — от первых процентов до резкого преобладания в породе. В последнем случае в неравнозернистом агрегате кварца сохраняются лишь отдельные изометричные зерна с темным ядром, и порода приобретает облик обычного кварцита светлого бу-

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 64 № 4 2022

Минерал		Сфал	ерит		Ι	Тирроти	Н	Пирит	Халькопирит	Пентландит	Троилит
Проба	197-1	190	6-3	198	38	197-1	196-3	КЛ-6-1	196-2	196-13	38
№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	11.11	27.13	20.19	9.74	60.88	46.64	47.77	46.66	30.80	33.72	63.08
Zn	54.82	35.47	31.57	51.38	_	_	_	_	—	_	_
Cu	_	-	13.09	_	_	_	_	-	33.58	_	—
Cd	0.91	0.51	0.64	1.01	_	_	_	-	_	_	_
Ni	—	-	_	—	0.85	14.61	14.04	—	—	33.61	—
Co	—	-	_	—	-	0.87	_	—	—	—	—
Mn	_	_	_	_	4.07	_	_	-	—	—	_
S	33.02	36.59	34.30	33.48	37.98	37.69	37.97	52.92	35.32	33.61	36.53
Сумма	99.86	99.70	99.79	99.68	99.71	99.81	99.78	99.58	99.70	100.94	99.61

Таблица 4. Химический состав (мас. %) сульфидов из ключевитов

Примечание. Состав минералов определен В.А. Котляровым на сканирующем электронном микроскопе РЭММА-202 М с энергодисперсионной приставкой. Cr, Mo, V, As, Sb, Pb не обнаружены; прочерк – компонент не выявлен.

ровато-серого цвета (образны КЛ-6-1, КЛ-6-3). По морфологическим признакам (отсутствие полиэдрической структуры, сложная морфология кварцевых зерен с зазубренными границами, наличие в кварце многочисленных включений других минералов, прожилковидная форма выделений кварца в промежутках между темными зернами, неравнозернистое сложение агрегата и т.д.) эти кварциты можно отнести к метасоматическим образованиям, возникшим по первичному апоосадочному ключевитовому субстрату. По преобладанию среди акцессориев пластинок слюд, чешуек графита, кристаллов граната и других минералов можно выделить графитовые, мусковит-биотитовые и другие разновидности этих пород. Поскольку размер зерен в них значительно больше, чем в темных ядрах кварцевых зерен, в отдельных случаях удалось отобрать минералы для получения дебаеграмм, что позволило подтвердить диагностику минералов, сделанную на основе электронно-зондовых анализов. Эти минералы в данной существенно кварцевой породе встречаются в акцессорных количествах (менее 1% объема). Они располагаются либо в межзерновых промежутках, либо слагают вростки в зернах кварца. Графит в форме довольно крупных, нередко изогнутых чешуек располагается вдоль поверхностей кварцевых зерен. Его выделения в десятки раз крупнее пластинок троилита из ядер изометричных зерен кварца.

Рыхлый мелкопластинчатый агрегат белого цвета, выполняющий промежутки между зернами темного кварца, по составу отвечает каолиниту. Каолинит, заключенный в зернах кварца, нередко представлен лучистыми сноповидными выделениями. Иногда здесь же присутствуют мелкие призмы циркона, кристаллики фторапатита. Принадлежность большинства белых скоплений глинистого минерала к каолиниту подтверждена дебаеграммой (Кориневский, Котляров, 2010), однако в одном случае (образец КЛ-6-11) внешне подобный каолиниту белый мелкопластинчатый слюдистый минерал оказался, по данным дифрактограммы, близким к тайниолиту KLiMg₂Si₄O₁₀F₂. В полированных пластинах образца КЛ-6-2 видно, что прозрачные зерна желтовато-бурого кварца в пределах полосы шириной около 4.5 см содержат многочисленные белые комочки, как бы взвешенные в кварце. На поверхность образца они выходят в виде вытравленных пустоток, иногда прямоугольного или ромбовидного сечения. Кое-где в пустотках сохраняется рыхлое снежно-белое мелкозернистое вещество. Размеры "комочков" – 0.3–1 мм. Как показала дебаеграмма этого вещества, оно представлено каолинитом в смеси с кварцем. Это позволяет предположить, что мы имеем дело с псевдоморфозами по кристаллам полевого шпата.

В описываемом кварцевом агрегате нередки пластинчатые выделения слюд — светло-зеленоватого мусковита (см. фиг. 3г) и темно-коричневого биотита. Состав каждой из слюд определен электронно-зондовым методом, а диагностика подтверждена дебаеграммами (Кориневский, Котляров, 2010). Характерно, что среди этих слюд встречаются как ванадиевые разновидности, так и безванадиевые. Переменное количество V_2O_3 зафиксировано и в слюдах из темных ядер кварцевых зерен. В обломке серпентинита в кварците встречены пластинки зеленовато-серого клинохлора, имеющего состав (мас. %): SiO₂ 34.43, Al₂O₃ 17.87, FeO 12.33, MnO 0.52, MgO 22.51, сумма 87.66. Очевидно, хлорит не принадлежит к первоначальной минеральной ассоциации ключевитов. Совместно с кварцем изредка встречаются бесцветные зерна кальцита, определяемого в шлифах по оптическим свойствам и по линиям на дебаеграмме.

Наиболее заметными акцессориями в кварцевой матрице ключевитов являются хорошо ограненные кристаллы малиново-красного граната, содержащие очень мелкие включения прозрачных минералов (кварца?). На их гранях видны многочисленные узкие параллельные борозды. По составу этот гранат является альмандин-спессартином. Он более марганцовистый, нежели внешне сходные с ними гранаты из темных ядер кварцевых зерен (Кориневский, Котляров, 2010). Альбит в виде зерен сложной формы также входит в состав кварцевого агрегата в ключевитах. Вместе с ним встречаются и отдельные зерна калиевого полевого шпата. Альбит содержит очень небольшую примесь минала калиевого полевого шпата, а в зернах последнего доля альбитового минала меньше 6%. В протолочке существенно кварцевой разнозернистой массы ключевитов встречены обломки изумрудно-зеленых радиально-лучистых сростков кристаллов малахита (определен по дебаеграмме). Диагностика черных блестящих кристалликов ильменита из такой протолочки также осуществлена по дебаеграмме. Состав этих зерен не изучен. Энергодисперсионные спектры встреченных здесь же кристаллов фторапатита и циркона оказались аналогичны таковым из темных ядер кварцевых зерен.

В одном из образцов (КЛ-6-1) в зерне кварца обнаружены пластинчатые вростки непрозрачного минерала. Его химический анализ в трех точках показал очень высокое содержание MnO и повышенное количество BaO (6-8 мас. %), сопоставимые количества Al₂O₃, FeO, постоянное присутствие SiO₂ и K₂O (1.6–1.9 мас. %) при низкой сумме анализа (84–90 мас. %) (Кориневский, Котляров, 2010). При пересчете состава минерала на 8 катионов выявилось близкое его сходство с голландитом $[Ba(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}]$. По данным энергодисперсионных спектров в неравнозернистой кварцевой массе ключевитов имеются редкие выделения очень мелких кристаллов пирротина, не содержащего примесей, а также сростки халькопирита и сфалерита.

МИНЕРАЛОГИЯ ПРОЖИЛКОВ В КЛЮЧЕВИТАХ

В отдельных глыбах ключевитов обнаружены тонкие (1–3 мм мощностью) прожилки марганцевых и железистых минералов. Морфология прожилков разного состава одинакова – это тонкие ветвящиеся жилки, секущие полосчатость (слоистость) ключевитов. В одном из них наблюдается необычная минеральная ассоциация, представленная фаялитом, геденбергитом, магнетитом, разнообразными сульфидами железа и меди (Кориневский, 2011б). В других прожилках преобладают гётит, гидроксиды железа и марганца и др. Отметим повсеместное присутствие в темноцветных минералах примеси Zn, а во вмещающей тонкозернистой массе породы – нередко Ва и S.

Железо-марганцевые прожилки в ключевитах

Черносланцевые толщи в настоящее время один из самых перспективных объектов для обнаружения в них месторождений редких и благородных металлов. Карбонатсодержащие отложения этой формации также являются вмещающими для ряда марганцевых месторождений (Парнокское на Урале и др.: Прокин, Душин, 2010). Однако в более распространенных углеродисто-кремнистых отложениях черносланцевого типа, в которых карбонатно-глинистые отложения практически отсутствуют, рудопроявлений и месторождений марганца пока не выявлено. Следует привлечь внимание к поискам в этих заметно метаморфизованных породах проявлений железа, марганца, ванадия и других металлов, которые могут оказаться ценными комплексными рудами. Одним из примеров подобного рода является выявленное нами в 2010 г. железомарганцевое проявление Косотурка в углеродистокремнистых сланцах и кварцитах.

Рудопроявление находится у развалин дер. Косотурка в 3 км западнее дер. Ключевка-2-я Чебаркульского района Челябинской области. Вмещающими породами для него служат силурийские графитисто-кремнистые сланцы булатовской свиты (Сначев и др., 2006), содержащие очень тонкую рассеянную вкрапленность ванадий-содержащих минералов (обогащенных ванадием разновидностей мусковита и биотита, бердесинскиита и других Fe—Ti—V оксидов), пирротина и железистого сфалерита (Кориневский, Котляров, 2010).

На участке рудопроявления обнажений коренных пород очень мало. Здесь развит довольно мощный (нередко более 2 м) делювиально-почвенный слой. Старые бульдозерные канавы местами вскрывают подстилающие его коренные породы. Среди них в нескольких пунктах встречены темно-бурые с поверхности нередко пещеристые и кавернозные породы преимущественно лимонит-гётитового состава, а также тонкополосчатые кварциты с послой-



Фиг. 5. Строение минеральных агрегатов в прожилках среди ключевитов: а – ветвящиеся тонкие марганцевые прожилки; б – сферолитовое сложение марганцевых прожилков; в – полосчатое распределение минералов в марганцевом прожилке; г – лопастной характер заполнения полостей в марганцевых прожилках; д – геденбергит-фаялитовый прожилок: неориентированное расположение таблитчатых кристаллов фаялита (Fa), рассеянная вкрапленность магнетита (Mg), цементирующая серая масса – симплектиты фаялита и геденбергита (Hdb) с баритом (Ba); е – фиг. 5д: темные вростки геденбергита в кристаллах фаялита вытянуты параллельно граням призмы.

ными маломощными (1—5 мм) прожилками черного цвета. В стенках бульдозерных зачисток среди графитисто-кремнистых сланцев наблюдаются пачки мощностью до 1 м зеленовато-серых довольно рыхлых мелкозернистых слюдистых кварцитов. Их рыхлое сложение связано с присутствием окисленных гнезд и прожилков железомарганцевого состава. В более плотных образцах кварцитов минералы железа и марганца слагают секущие тонкие (1—2 мм) прожилки (фиг. 5а). В полированных образцах видно, что эти прожилки имеют симметрично-зональное строение, которое подчеркивается слоями разного минерального состава (фиг. 5в). Зальбанды прослоев и жилок сложены агрегатами сферолитового строения, которые выстилают и стенки небольших полостей в осевых частях жилок (фиг. 5б). Внутренние части прожилков представлены чередованием слоев рудных минералов с разной отражательной способностью. Структура полиминерального агрегата рудных прожилков однозначно говорит о формировании их в открытых полостях с последовательной сменой рудоотложения от краев трещин к их середине (фиг. 5г).

К настоящему времени рентгенографическим методом удалось установить присутствие в соста-



Фиг. 6. Фрагменты спектрограмм вещества из черных прожилков в углеродисто-кремнистых породах участка Косотурка. Спектры сняты Р.Т. Зайнуллиной в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

ве рудных прожилков минералов марганца (криптомелан, литиофорит?) и железа (гётит, магнетит) (Кориневский, 2011б). Несколько ранее (Кориневский, Котляров, 2010) в кварцитах были обнаружены прожилки с голландитом. По объему заметно преобладают минералы марганца. Гётитом сложены сферолитовые агрегаты из зальбандов прожилков, а магнетит присутствует в них в виде редких мелких зерен. Иногда наблюдались выделения малахита. Литиофорит(?) образует смоляно-черные с сильным стеклянным блеском тонкие секущие жилки в кварцитах.

Были получены данные спектрального анализа вещества из двух тонких секущих рудных прожилков в кварцитах. На фиг. 6 приведены наиболее информативные участки этих спектров. В одном случае (проба ИК-311-6-4) анализировался прожилок полиминерального состава, в другом (проба ИК-311-8-3) — прожилок состоял преимущественно из литиофорита(?). Результаты спек-

В. Г. КОРИНЕВСКИЙ, Е. В. КОРИНЕВСКИЙ

Variation	Фаяли	ит-геденберг	итовый про	жилок		Марганцевь	іе прожилки	
компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	29.74	29.29	47.61	46.58	_	0.13	0.42	36.65
TiO ₂	_	_	_	0.44	_	0.30	0.71	0.09
Al_2O_3	_	0.22	1.50	0.99	21.53	1.90	8.54	33.92
FeO	69.82	67.01	32.23	34.93	0.12	0.15	0.12	1.06
MnO	—	_	0.01	_	49.94	75.88	61.57	10.73
MgO	_	0.39	0.07	0.22	_	_	0.89	_
CaO	_	1.29	17.72	15.51	_	0.52	1.12	0.29
Na ₂ O	_	_	0.36	0.03	_	_	_	—
K ₂ O	—	_	_	0.11	0.06	2.70	0.80	0.16
ZnO	0.40	1.60	_	1.10	0.26	_	0.14	_
CoO	—	_	_	_	0.56	0.66	0.86	—
NiO	—	_	_	_	0.14	_	0.14	—
CuO	_	_	_	_	2.42	0.50	0.53	_
V_2O_5	—	—	—	—	—	0.08	0.32	—
Сумма	99.96	99.80	99.50	99.91	75.01	82.82	76.16	82.90

Таблица 5. Химический состав (мас. %) породообразующих минералов из прожилков в ключевитах

Примечание. 1 — фаялит из вкрапленников, 2 — фаялит из симплектитов, 3 — геденбергит из вкрапленников, 4 — геденбергит из симплектитов, 5 — литиофорит (?), 6 — пирохроит (?), 7 — гидроксид марганца, 8 — алюмосиликат марганца. Состав минералов определен В.А. Котляровым на сканирующем электронном микроскопе РЭММА-202 М с энергодисперсионной приставкой. Сг, Мо, Рb не обнаружены, прочерк — компонент не выявлен.

трального анализа перечисленных минералов говорят о преобладании в их составе Mn и Fe, присутствии в заметных количествах Cu, Ni, Co, Cr, Mg, Ti, V, Al, K, Li, т.е. тех элементов, что наблюдаются в составе железо-марганцевых конкреций и прослоев в глубоководных осадках на дне океанов (Геология океана, 1979).

Рудные прожилки в разных образцах отличаются последовательностью отложения минералов, симметричным или асимметричным их расположением (фиг. 5в). Определение химического состава минералов электронно-зондовым методом показало, что основная их масса является гидроксидами марганца с переменным содержанием MnO, которое колеблется в пределах 40-75 мас. % (табл. 5). Отметим очень низкое содержание в них FeO (0.1-2.85 мас. %), отсутствие Cr, Mo, W, Zr, а также присутствие в переменных количествах (местами значительных) Со, Ni, V, Cu, Zn. По высокому содержанию Al_2O_3 (15–23 мас. %) и умеренному – MnO (40–50 мас. %) можно предположить, что многие из зон в прожилках сложены литиофоритом (табл. 5, ан. 5) Наличие характерного для него Li подтверждается данными спектрального и атомно-абсорбционного анализа (аналитик М.Н. Малярёнок, проба ИК-311-8, г/т): Cu 15551.3, Zn 5772.1, Pb < 5.0, Mg 0.08, Ca 0.24, Ni 7991.4, Co 2302.2, Li 1706.3, Cd < 3.0, Fe 0.11, Na 0.13, K 0.19, Ba 15073.2, Al 83554. Обращает на себя внимание необычно большое разнообразие примесей в этом минерале и весьма заметные их количества. Минерал с очень высоким содержанием MnO (72–75 мас. %), низким – Al₂O₃ и, вероятно, большим количеством воды (порядка 20– 25 мас. %) мы предположительно отнесли к пирохроиту (табл. 5, ан. 6).

Для части минералов Mn, слагающих отдельные слойки, мы не смогли отыскать аналогов среди известных минералов. Особо следует отметить присутствие в эндоконтактовой зоне одного из прожилков (табл. 5, ан. 8) специфического высокоглиноземистого силиката марганца, вероятно, высоководного.

Фаялит-геденбергитовый прожилок

Краевая часть этого прожилка тонкозернистая. Ближе к его центральной зоне в породе появляются отдельные таблитчатые зерна фаялита, которые в осевой зоне слагают около 70% объема породы. Исследование минералов велось в полированных препаратах в отраженном свете (Кориневский, 2014).

Нематобластовая структура породы обусловлена большим количеством таблитчатых кристаллов фаялита, расположенных большей частью беспорядочно (фиг. 5д), участками – субпараллельно. Их длина – 0.02–0.08 мм, а в поперечнике они редко превышают 0.02 мм. Очертания зерен резкие, большей частью прямолинейные. Характерной особенностью является присутствие в кристаллах фаялита включений вмещающей их породы (сростков микровыделений геденбергита, фаялита, по-видимому, с баритом и витеритом) в виде тонких полос, расположенных параллельно граням призмы минерала-хозяина (фиг. 5е). К этим полосам-включениям приурочены и выделения идиоморфных зерен магнетита, а также короткопризматических кристаллов геденбергита. Последние имеют в поперечнике около 0.01 мм, достигая в длину 0.05 мм. Как и у фаялита, контуры кристаллов геденбергита резкие и прямолинейные (фиг. 5е).

Микровкрапленники фаялита распределены в очень тонкозернистой массе, которая макроскопически выглядит однородной, а на самом деле представляет собой симплектитовые сростки фаялита и геденбергита. Их появление, скорее всего, связано с одновременной кристаллизацией. Под растровым электронным микроскопом удалось увидеть слагающие эту тонкозернистую массу индивиды. Среди них преобладают удлиненные выделения фаялита с закругленными контурами. Промежутки сложной формы между ними заполнены геденбергитовой массой, к которой приурочены мельчайшие кристаллы магнетита и сульфидов. Их скопления образуют своеобразную муаровую структуру основной массы породы прожилка.

Многочисленные мелкие кристаллы магнетита из фаялит-геденбергитового прожилка почти не содержат примесей. Их состав колеблется в незначительных пределах (мас. %): Al₂O₃ 0.47-0.85, FeO 97.49-98.61, MnO 0-0.41 (все железо рассчитано как FeO). Содержание ZnO в некоторых зернах варьирует от 0.3 до 1.6 мас. %. Магнетит представлен скоплениями зерен, занимающими 1-3% объема породы. Размеры большинства зерен находятся в пределах 0.004-0.015 мм, лишь отдельные из них достигают величины 0.08 мм. Форма зерен в поперечном срезе близка к прямоугольной. Вокруг некоторых кристаллов магнетита наблюдается ореол мирмекитового строения того же состава. Встречаются и скелетные перистые кристаллы магнетита.

Фаялит и геденбергит в качестве равновесных фаз были описаны в составе как низкотемпературных гидротермальных жил с флюоритом, феррохлоритом, магнетитом и сидеритом (Pringle, 1975), так и в парагенезисе с гриналитом, миннесотаитом и ильваитом — в гидротермально измененных при температуре 300°С существенно пирротиновых осадочных рудах морского дна (Rasmussen et al., 1998). Очевидно, эта ассоциация возникла в трешине в ключевитах при кристаллизации гидротермального рассола. РТ-условия его кристаллизации можно приблизительно оценить по параметрам формирования вмещающих его ключевитов. Последние содержат рассеянную примесь аутигенных сульфидов железа (пирротина, пирита), меди (халькопирита), никеля (пентландита) и железистого сфалерита, который используется как геобарометр и геотермометр (Hutchison, Scott, 1986). Правда, большой разброс железистости зерен сфалерита из ключевитов (Кориневский, Котляров, 2010. табл. 12) приводит к неоднозначной оценке условий формирования пород, особенно давления. Для умеренно-железистого сфалерита (примесь FeS 15-20 мол. %) величина давления определяется в пределах 0.5-4.6 кбар, а температура соответствует 560-620°С (Hutchison, Scott, 1986; fig. 1). Используя более точный гранат-биотитовый геотермометр (Perchuk, 1990) для сосуществующих в одном образце ключевитов минералов (Кориневский, Котляров, 2010: биотит – табл. 6, ан. 1; гранат – табл. 17, ан. 5) для интервалов давлений до 4 кбар, температура их образования может быть оценена в 485-500°С. Таким образом, формирование базификатных фаялит-геденбергитовых прожилков из гидротермального рассола происходило при температуре 480-560°С (оценка давления неоднозначна), т.е. при параметрах, соответствующих эпидот-амфиболитовой фации. Источником этих рассолов, скорее всего, явилась расположенная в непосредственной близости с ключевитами Ключевская гранитная интрузия.

Обзор опубликованных данных по составам фаялита и геденбергита из разных ассоциаций (Кориневский, 2014) показывает, что описанные нами минералы оказались одними из наиболее железистых среди известных в природе разновидностей этих минералов. Их характерной особенностью является повышенное содержание Zn. Это, по-видимому, связано с повышенным количеством Zn в самих ключевитах (Кориневский, Котляров, 2010). В высокожелезистых разновидностях фаялита и геденбергита из других регионов цинка практически нет, хотя экспериментально и теоретически растворимость виллемита в фаялите признается (Ericsson, Filippidis, 1986).

Таблица 6. Содержания элементов-примесей (г/т) в ключевитах

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Проба	38-1	38-3	196-1	196-2	196-6	196-10	196-13	197-1	198	198-1	198-6	285
Li	3.46	2.52	0.83	0.77	2.17	2.91	1.21	2.91	1.63	3.17	1.13	2.07
Be	0.43	0.46	0.08	0.05	0.33	0.41	0.3	0.55	0.24	0.27	0.13	0.31
Sc	3.08	1.66	1.08	1.04	1.44	1.66	1.51	1.81	2.62	2.01	0.89	1.82
V	263	198	9.82	10.1	180	239	117	341	203	235	157	206
Cr	40	34	12.1	25.4	69.5	45.6	37	67.5	15.8	36	23.5	127
Co	1.7	1.55	0.71	1.09	1.05	0.73	0.91	3.95	0.5	0.94	1.72	2.37
Ni	44.2	69.7	11.7	36.3	19.5	25.7	47.7	11.5	41.5	80.3	74	43.6
Cu	21.5	10	12.5	16	10.5	15	15	24.5	15	10.5	12	62
Zn	79.5	76	59.5	52	68	76.5	42.5	84	75	101	95.5	45
Ge	2.31	1.9	1.81	1.91	1.91	1.77	2.02	2.25	1.73	2.03	1.69	2.44
As	6.06	5.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	2.52	1.24	0.05	4.53
Rb	48.5	29.5	29	25	32	24.5	26.5	47.5	27	36.5	11.5	7.37
Sr	11.5	1.52	3.12	3.42	12.5	7	23.5	39.5	11	4.5	10	3.5
Y	10.5	4.35	1.62	1.31	3.97	3.01	6.11	6.9	4.94	6.21	3.03	4.35
Zr	17.7	11.6	1.82	3.29	11.9	24	11.5	15.3	13.2	16.9	7.6	10.8
Nb	1.03	0.82	0.61	0.69	0.87	1.22	0.65	1.14	0.72	1.03	0.55	0.87
Mo	4.89	4.36	0.22	0.84	4.31	5.36	2.87	3.38	3.33	5.62	5.05	6.76
Cd	0.65	0.35	0.05	0.03	0.18	0.25	0.58	0.33	0.51	0.34	0.28	0.54
Sn	0.35	0.64	0.52	0.60	0.36	1.27	0.22	0.52	0.46	0.53	0.46	0.67
Sb	0.26	0.27	0.22	0.15	0.38	0.07	0.11	0.14	0.11	0.097	0.13	0.92
Ba	88	14.5	19.5	32	52.5	64	108.5	210.5	66.5	25.5	38	37.6
Hf	0.3	0.19	0.02	0.09	0.26	0.48	0.19	0.26	0.25	0.28	0.14	0.22
Та	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.038	0.01	0.01
W	0.55	0.28	0.45	0.55	0.21	0.19	7.2	0.37	0.34	0.25	0.24	0.37
Tl	0.09	0.09	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.02	0.064	0.01	0.02
Pb	36.5	8	29	2.81	3.13	2.94	6	3.03	6.91	5.29	1.18	6.12
Bi	0.03	0.04	0.04	0.1	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.013	0.01	0.18
Th	1.22	1.25	0.79	0.86	1.38	1.89	1.1	1.37	1.34	1.57	0.77	1.27
U	2.18	3.03	0.27	0.2	2.97	2.52	2.65	1.8	2.91	3.69	1.57	4.84

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 64 № 4 2022

Таблица 6. Окончание

№ анализа	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Проба	290-2	291	292	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-5	КЛ-6-8	Среднее
Li	2	1.03	1.42	3.64	0.6	1.28	1.16	0.54	1.82 /0.99
Be	0.4	0.29	0.22	0.27	0.09	0.37	0.27	0.15	0.28 /0.13
Sc	1.69	5.3	1.11	5.4	2.84	1.53	1.37	1.91	2.09 /1.25
V	185	297	37.1	235	32.8	159	135	16.6	162.82/98.74
Cr	40.2	107	54.1	69.3	75.6	67.9	69.1	49	59.26 /28.1
Co	1.44	2.13	1.46	2.02	3.04	3.75	1.22	1.81	1.7 /0.96
Ni	9.44	81.8	15.8	83.6	13	86.1	13.8	8.68	31.54 /28.58
Cu	21	39.4	20.5	15.1	123	50.1	21.1	22.9	29.5 /25.42
Zn	57.4	23.7	73.3	32.1	17.3	30.6	86.6	9.17	52.21 /24.54
Ge	1.87	2.03	2.31	2.53	1.61	1.99	1.87	1.85	1.99 /0.25
As	4	0.74	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1.24 /2
Rb	6.12	3.01	3.79	9.32	0.8	3.44	2.32	0.72	5.77 /4.57
Sr	15.9	49.8	35.1	19.5	1.12	35.8	2.61	1.74	16.22 /14.994
Y	2.72	3.98	3.21	9.85	1.05	5.26	5.15	2.48	4.5 /2.53
Zr	14.5	44	14.4	16.7	1.68	16.6	12	1.8	13.36 /9.36
Nb	0.95	1.52	0.51	1.03	0.83	1.33	0.84	0.78	0.9 /0.26
Mo	3.78	3.33	2.89	5.42	1.21	4.3	4.3	0.43	3.63 /1.81
Cd	0.89	0.23	0.83	0.13	0.08	0.4	1.28	0.05	0.4 /0.32
Sn	1	0.95	1.6	0.97	0.25	0.49	0.38	0.5	0.64 /0.35
Sb	0.82	0.38	0.59	0.63	0.35	1.9	0.12	0.48	0.41 /0.43
Ba	24.7	55.4	34.3	84.4	6.26	48.3	19.1	11.9	44.17 /34.35
Hf	0.24	0.8	0.18	0.36	0.02	0.45	0.21	0.02	0.24 /0.18
Та	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.1	0.01	0.01	0.02 /0.02
W	0.38	11.2	0.18	0.31	0.27	0.29	0.38	0.33	0.33 /0.11
T1	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03 /0.03
Pb	6.6	10.4	4.92	17.2	2.36	6.31	2.2	2.82	5.41 /3.74
Bi	0.02	0.13	0.01	0.02	0.03	0.1	0.06	0.01	0.04 /0.05
Th	1.31	2.41	0.79	2.42	0.64	2.67	1.4	1.38	1.39 /0.57
U	2.26	2.84	1.76	2.8	0.46	2.56	2.13	0.71	2.21 /1.17

Примечание. 1–20 – анализы отдельных проб, 21 – среднее по 20 пробам, в числителе – среднее содержание (жирный шрифт), в знаменателе – стандартное отклонение. Анализы методом ICP-MS выполнены К.А. Филипповой в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс.

2022

Малахит-гётитовые прожилки

Из протолочки другого образца ключевитов были извлечены мелкие черные с буроватым оттенком сложной формы зерна, состоящие преимущественно из гётита. Его диагностика выполнена по рамановскому спектру, который полностью аналогичен спектру гётита из базы данных на сайте http://rruff.info.ru. На инфракрасном спектре минерала установлено присутствие в его составе воды. Совместно с гётитом изредка встречаются радиально-лучистые мелкие зерна изумрудно-зеленого малахита.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯННЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КЛЮЧЕВИТАХ

Углеродисто-кремнистые отложения булатовской толщи имеют низкие содержания C_{opr} в пределах 1–5 мас. %, в среднем 2.51 мас. % (Сначев и др., 2006), что позволяет отнести их к низкоуглеродистому типу осадков (Юдович, Кетрис, 2016). По геохимическим критериям они соответствуют отложениям углеродисто-кремнистой формации черносланцевого типа. Петрогеохимические особенности углеродисто-кремнистых отложений булатовской толщи, вмещающих прослои ключеви-



Фиг. 7. Диаграмма нормированных по черным сланцам (Ketris, Yudovich, 2009) содержаний элементов-примесей в ключевитах (серое поле, по данным табл. 6) и во вмещающих их углеродисто-кремнистых сланцах булатовской толщи (черные линии, по данным табл. 7).

тов, позволили А.В. Сначеву с соавторами (2006) прийти к выводу об их отложении в глубоководном океаническом бассейне. Оценка содержаний элементов-примесей и редкоземельных элементов в ключевитах и во вмещающих их отложениях приведена в таблицах 1 и 6—9. В целях сравнения использовалось нормирование по кларкам элементов в кремнистых сланцах из черносланцевых формаций мира, приведенных в работе (Ketris, Yudovich, 2009, табл. 2).

Из диаграмм распределения элементов-примесей (фиг. 7) следует, что содержания Ва, Мо, U, P в ключевитах заметно ниже кларковых, характерных для этих элементов в черносланцевых формациях (Юдович, Кетрис, 2016). По сравнению с углеродисто-кремнистыми сланцами булатовской толщи в ключевитах больше V, Cr, Pb, W, но обычно незначительно превышают их кларковые количества. В целом же, элементы-примеси во всех породах булатовской толщи содержатся в меньшем количестве, чем в других черносланцевых толщах мира (Юдович, Кетрис, 2016). Примечательно однотипное распределение РЗЭ в ключевитах и во вмещающих их углеродисто-кремнистых сланцах булатовской толщи. В сравниваемых породах содержания РЗЭ заметно ниже их кларковых значений из черносланцевых формаций. Обращают на себя внимание повышенные по сравнению с кларками содержания Gd и Dy, резко выраженный Eu-минимум (фиг. 8). Сходство в распределении РЗЭ в ключевитах и во вмещающих сланцах может говорить об единой гидрологической обстановке их формирования.

Повышенные количества V, Cr, Pb, W в ключевитах свидетельствуют о генетическом родстве с флюидами, извлекавшими эти элементы из разнородных магматических пород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По присутствию в породе разобщенных зерен разнообразных минералов, несущих признаки окатанности и раскалывания (монацита, циркона, рутила, ксенотима, ильменита, апатита), по наличию химически отличающихся зерен одной минеральной разновидности, по полосчатым и слоистым текстурам ключевиты можно рассматривать как метаморфизованную в условиях эпидот-амфиболитовой фации хемогенно-осадочную породу, но не песчаник. Первоначально она



Фит. 8. Диаграмма нормированных по черным сланцам (Ketris, Yudovich, 2009) содержаний редкоземельных элементов в ключевитах (серое поле, по данным табл. 8) и во вмещающих их углеродисто-кремнистых сланцах булатовской толщи (поле, ограниченное пунктирными линиями, по данным табл. 9).

	1		
№ анализа	1	2	3
Проба	ИК-311-4	ИК-312	ИК-313
Li	5.09	2.04	7.27
Be	0.91	0.26	1.23
Sc	4.07	1.11	4.16
V	37.7	295	162
Cr	98.1	82.3	44.4
Co	16.4	2.51	0.79
Ni	137	119	4.78
Cu	64.2	18.6	12.8
Zn	22.9	6.57	29.1
Ge	2.45	1.92	2.17
As	< 0.05	0.153	< 0.05
Rb	4.08	6.08	29.9
Sr	38.2	13.3	178
Y	4.78	4.39	12.2
Zr	8.51	11.9	32.1
Nb	1.43	0.70	2.73
Mo	6.20	11.5	1.80
Cd	0.22	0.161	0.081
Sn	1.79	1.68	1.69
Sb	0.65	0.43	0.29
Ba	169	28.0	165
Hf	0.21	0.176	0.78
Та	0.050	< 0.002	0.047
W	0.50	0.63	0.86
Tl	0.165	< 0.002	0.183
Pb	7.56	4.61	11.0
Bi	0.045	0.028	0.161
Th	1.96	0.96	4.43
U	4.92	3.01	3.92

Таблица	7.	Содержания	элементо	в-примесей	(Г/Т)	В
углероди	сто	о-кремнистых	сланцах б	булатовской	толщі	И

Примечание. Анализы методом ICP-MS выполнены К.А. Филипповой в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. г. Миасс.

состояла из кремнеземного геля, возможно, осаждавшегося на дне водоема из горячих источников ("дымы курильщиков"), и рассеянных в его массе часто субпараллельных мельчайших пластинок троилита, аутигенных зерен других сульфидов (сфалерита, пирротина, пирита, халькопирита, пентландита), кристаллов оксидов V, Ti, Fe, Cr, Zn, Mn сложного состава, редких выделений ванадий-содержащих слюд, и попавших в этот гель обломков кварца и полевого шпата, отдельных зерен циркона, монацита, ксенотима, рутила, ильменита, апатита и др., имевших терригенное происхождение. После литификации в дальнейшем эта порода подверглась интенсивному дроблению. При последующих метаморфических преобразованиях обломки кварца с включениями троилита обросли светлыми каемками вторичного кварца. Переотложение кварца в виде скоплений (прослоев) среди углеродисто-кремнистых осадков привело к тому, что порода приобрела кварцитовидный облик. Уникальность ключевитов заключается в присутствии большого количества троилита и необычно широком наборе содержащихся в них акцессорных минералов, причем некоторые из них оказались новыми для Урала. При этом образовались новые минеральные ассоциации, включающие сульфиды железа и меди, гранат, мусковит и биотит. При подводном выветривании (гальмиролизе) породы возникли скопления каолинита, заместившего зерна полевого шпата. Возникшие трещины и полости в ряде случаев были заполнены низкотемпературными гидротермальными прожилками, в том числе гидроксидов марганца (Кориневский, 2011а), по форме сходными с более высокотемпературными фаялит-геденбергитовыми жилками (Кориневский, Котляров, 2010).

2022

В. Г. КОРИНЕВСКИЙ, Е. В. КОРИНЕВСКИЙ

№ анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Проба	38-1	38-3	196-1	196-2	196-6	196-10	196-13	197-1	198	198-1	198-6
La	45.5	2.64	2.76	2.49	12.1	7.14	24.9	20.2	7.33	4.66	3.25
Ce	93.9	4.47	6.48	6.05	23.3	12.2	36.5	45.5	13.8	8.31	5.7
Pr	8.35	0.67	0.71	0.64	2.88	1.45	4.36	8.32	1.76	1.15	0.79
Nd	30.3	2.8	2.85	2.66	10.7	5.49	16.3	42.9	7.13	4.78	3.19
Sm	5.07	0.65	0.63	0.57	2.12	1.1	3.08	9.31	1.53	1.03	0.62
Eu	1.14	0.05	0.17	0.17	0.5	0.23	0.66	2.04	0.27	0.14	0.09
Gd	4.73	0.73	0.59	0.55	1.74	1.07	2.73	6.43	1.48	1.19	0.61
Tb	0.53	0.1	0.07	0.07	0.22	0.14	0.32	0.79	0.18	0.16	0.08
Dy	2.66	0.7	0.37	0.31	1.17	0.76	1.71	3.64	1.05	1.03	0.54
Но	0.44	0.14	0.06	0.05	0.18	0.12	0.25	0.44	0.18	0.2	0.1
Er	1.3	0.45	0.15	0.12	0.52	0.35	0.64	1.1	0.56	0.64	0.32
Tm	0.17	0.06	0.02	0.02	0.06	0.05	0.07	0.11	0.07	0.09	0.04
Yb	1.16	0.45	0.09	0.1	0.46	0.36	0.45	0.73	0.52	0.6	0.33
Lu	0.15	0.07	0.01	0.01	0.06	0.05	0.06	0.09	0.08	0.09	0.05
ΣΤR	195.4	13.98	14.96	13.81	56.01	30.51	92.03	141.6	35.94	24.07	15.71
№ анализа	12	13	14	15	16	17	18	19	20	2	1
Проба	285	290-2	291	292	КЛ-1	КЛ-2-1	КЛ-3	КЛ-5	КЛ-6-8	Cpe	цнее
La	6.08	8.6	23.2	17.4	21.6	2.91	12.5	6.73	5.40	11	.62
Ce	9.7	10.9	20.2	33.8	45.6	5.89	22.4	10.1	9.51	21	.21
Pr	1.52	1.51	5.03	3.56	5.72	0.79	3.11	1.48	1.15	2	.73
Nd	6.14	5.76	21.2	13.5	25.3	3.51	12.2	5.75	4.66	11	.36
Sm	1.33	1.19	4.01	2.43	5.94	0.71	2.38	1.08	0.86	2	.36
Eu	0.35	0.24	1.24	0.51	1.77	0.10	0.61	0.22	0.08	0	.53
Gd	1.42	1.09	2.72	2.31	5.66	0.58	1.91	1.04	0.81	1	.98
Tb	0.21	0.12	0.32	0.29	0.83	0.06	0.27	0.15	0.1	0	.25
Dy	1.15	0.63	1.34	1.4	3.96	0.29	1.32	0.83	0.47	1	.27
Но	0.19	0.1	0.18	0.19	0.54	0.04	0.21	0.16	0.08	0	.19
Er	0.48	0.28	0.53	0.43	1.28	0.13	0.59	0.51	0.25	0	.53
Tm	0.06	0.04	0.06	0.04	0.14	0.02	0.09	0.07	0.03	0	.07
Yb	0.41	0.28	0.51	0.24	0.89	0.11	0.64	0.53	0.22	0	.45
Lu	0.05	0.04	0.08	0.02	0.12	0.02	0.08	0.08	0.03	0	.07
ΣΤR	29.09	30.78	80.62	76.12	119.35	15.14	58.31	28.73	23.65	54	.62

Таблица 8. Содержания редкоземельных элементов (г/т) в ключевитах

Примечание. 1–20 – анализы отдельных проб, 21 – среднее (жирный шрифт) по 20 пробам. Анализы методом ICP-MS выполнены К.А. Филипповой в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс.

№п/п	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Nd
1	14.40	29.60	3.42	13.90	3.63	0.66	4.40	0.64	3.82	0.81	2.26	0.34	1.74	0.29	13.90
2	14.90	33.80	4.30	19.80	5.77	1.14	6.71	0.96	5.30	1.12	2.92	0.42	1.95	0.33	19.80
3	3.94	9.40	1.31	5.97	1.83	0.19	2.26	0.32	1.80	0.38	1.01	0.15	0.75	0.12	5.97
4	2.88	5.80	0.69	2.90	0.78	0.18	0.95	0.14	0.82	0.18	0.50	0.07	0.40	0.06	2.90
5	10.50	22.80	2.99	13.10	3.82	0.31	4.41	0.60	3.08	0.62	1.52	0.20	1.00	0.15	13.10
6	19.80	36.70	3.97	14.60	3.62	0.53	4.22	0.59	3.07	0.63	1.56	0.22	1.09	0.17	14.60
7	12.10	22.50	2.49	9.30	2.37	0.17	3.00	0.47	2.74	0.59	1.60	0.24	1.30	0.22	9.30
8	1.99	4.60	0.63	3.03	0.94	0.02	1.31	0.20	1.19	0.27	0.74	0.11	0.62	0.10	3.03
9	20.00	36.50	3.85	14.10	3.37	0.44	4.30	0.63	3.62	0.77	2.07	0.30	1.60	0.26	14.10
10	9.73	21.80	2.79	12.20	3.60	0.75	5.14	0.81	4.90	1.13	3.22	0.48	2.70	0.45	12.20
11	13.00	27.20	3.21	13.40	3.58	0.66	4.23	0.59	3.00	0.61	1.50	0.20	1.00	0.15	13.40
12	18.60	36.60	4.17	17.10	4.40	0.92	4.57	0.60	2.98	0.56	1.32	0.17	0.78	0.11	17.10
13	0.64	1.34	0.17	0.70	0.20	0.01	0.27	0.04	0.25	0.05	0.14	0.02	0.11	0.02	0.70
14	23.90	42.80	4.77	17.90	4.13	0.39	4.85	0.76	4.60	1.09	3.01	0.46	2.65	0.45	17.90
15	2.04	4.40	0.56	2.47	0.68	0.12	0.92	0.14	0.84	0.19	0.54	0.08	0.46	0.08	2.47
16	8.15	16.50	1.95	7.47	2.01	0.28	1.70	0.20	0.93	0.17	0.34	0.04	0.17	0.02	7.47
17	8.14	16.00	1.79	7.00	1.77	0.11	2.20	0.34	2.00	0.45	1.30	0.20	1.11	0.18	7.00
18	4.53	10.80	1.44	7.00	2.17	0.54	3.80	0.63	4.02	0.98	2.92	0.47	2.80	0.52	7.00
19	9.69	16.70	1.70	6.00	1.28	0.56	1.80	0.28	1.75	0.41	1.17	0.18	1.02	0.17	6.00
20	25.40	36.80	3.10	9.00	1.81	0.26	2.02	0.31	1.80	0.40	1.10	0.16	0.88	0.14	9.00
21	26.10	53.80	6.50	25.80	7.30	1.41	8.80	1.25	7.00	1.46	3.94	0.54	2.78	0.44	25.80
22	15.60	27.90	2.91	10.10	2.43	0.11	2.79	0.38	2.05	0.42	1.08	0.15	0.72	0.11	10.10
23	6.18	14.80	1.97	8.91	2.72	0.35	2.00	0.23	1.10	0.19	0.40	0.05	0.19	0.03	8.91
24	11.10	22.30	2.60	10.80	2.83	0.28	3.90	0.58	3.29	0.70	1.92	0.28	1.53	0.25	10.80
25	3.55	6.98	0.74	2.81	0.68	0.19	0.92	0.14	0.87	0.20	0.58	0.09	0.50	0.09	2.81
26	6.86	15.00	1.90	8.00	2.37	0.26	2.53	0.32	1.60	0.32	0.72	0.09	0.44	0.06	8.00
27	4.28	9.50	1.21	5.08	1.41	0.47	1.59	0.22	1.17	0.23	0.59	0.08	0.40	0.06	5.08
28	38.80	70.00	7.48	26.90	6.22	0.04	7.20	1.08	5.97	1.26	3.36	0.47	2.45	0.39	26.90
29	11.7	23.0	2.81	11.6	3.2	0.34	4.0	0.57	3.09	0.65	1.72	0.24	1.23	0.19	11.6
30	10.1	26.5	3.85	20.0	6.56	0.94	8.7	1.2	6.41	1.29	3.28	0.44	1.98	0.31	20.0
31	4.02	7.90	0.82	3.10	0.74	0.03	1.08	0.18	1.19	0.30	0.90	0.15	0.91	0.17	3.10
32	3.11	5.72	0.62	2.31	0.57	0.09	0.67	0.11	0.59	0.13	0.34	0.05	0.28	0.05	2.31
33	9.27	19.10	2.29	9.48	2.55	0.70	2.77	0.37	1.82	0.36	0.85	0.11	0.51	0.07	9.48
34	11.10	19.00	2.03	7.12	1.71	0.32	2.25	0.35	2.10	0.45	1.30	0.20	1.12	0.18	7.12
35	5.76	11.70	1.41	5.66	1.51	0.48	1.59	0.22	1.21	0.24	0.63	0.09	0.44	0.07	5.66
36	13.00	22.80	2.43	8.90	2.17	0.12	2.24	0.30	1.60	0.33	0.79	0.11	0.51	0.08	8.90
37	5.48	11.40	1.43	5.90	1.59	0.13	1.90	0.28	1.58	0.34	0.88	0.13	0.64	0.10	5.90
38	9.30	16.90	1.87	6.78	1.63	0.09	1.85	0.27	1.47	0.31	0.78	0.11	0.55	0.09	6.78
39	2.61	6.40	0.91	4.43	1.39	0.07	1.92	0.29	1.72	0.38	1.07	0.16	0.86	0.14	4.43
40	7.58	14.90	1.60	6.32	1.59	0.30	1.96	0.29	1.70	0.37	1.02	0.15	0.80	0.13	6.32
41	0.69	1.56	0.22	0.98	0.32	0.07	0.41	0.06	0.36	0.08	0.22	0.03	0.17	0.03	0.98
42	1.21	2.48	0.37	1.25	0.37	0.03	0.43	0.06	0.35	0.07	0.18	0.03	0.14	0.02	1.25
43	0.66	1.61	0.23	1.16	0.40	0.03	0.63	0.11	0.69	0.17	0.50	0.08	0.48	0.09	1.16
44	2.30	5.35	0.73	3.42	1.04	0.07	1.36	0.21	1.20	0.27	0.72	0.11	0.56	0.09	3.42
45	1.19	2.54	0.33	1.51	0.45	0.11	0.62	0.10	0.55	0.13	0.34	0.05	0.28	0.05	1.51

Таблица 9. Содержания редкоземельных элементов (г/т) в углеродисто-кремнистых породах булатовской толщи

360

Таблица 9. Окончание

№п/п	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Nd
46	2.36	6.03	0.91	4.73	1.62	0.24	2.20	0.33	1.87	0.42	1.13	0.17	0.91	0.15	4.73
47	3.38	6.98	0.85	3.70	1.06	0.01	1.32	0.19	1.05	0.22	0.57	0.08	0.43	0.06	3.70
48	1.82	3.68	0.46	1.92	0.51	0.07	0.66	0.10	0.59	0.13	0.35	0.05	0.29	0.05	1.92
49	2.20	5.98	0.95	5.22	1.92	0.05	2.55	0.37	2.13	0.45	1.22	0.18	0.93	0.15	5.22
50	3.74	10.40	1.63	8.90	3.18	0.04	3.00	0.37	1.77	0.33	0.72	0.09	0.40	0.05	8.90
51	0.9	2.97	0.57	3.73	1.68	0.59	2.0	0.27	1.46	0.29	0.7	0.093	0.45	0.065	3.73
52	0.98	2.26	0.32	1.51	0.48	0.1	0.65	0.11	0.59	0.13	0.36	0.053	0.29	0.049	1.51
53	0.52	1.49	0.24	1.37	0.53	0.079	0.68	0.1	0.53	0.11	0.27	0.038	0.19	0.03	1.37
54	3.69	8.42	1.06	4.5	1.26	0.097	1.96	0.34	2.23	0.53	1.61	0.27	1.62	0.29	4.5
55	0.71	1.62	0.22	1.02	0.33	0.03	0.51	0.091	0.6	0.16	0.49	0.081	0.51	0.095	1.02

Примечание. Анализы заимствованы из работы (Сначев и др., 2006; приложение 2).

Необычный минеральный состав ключевитов, залегание их в виде прослоев в черносланцевой толще, местами содержавшей большие скопления базальтовых лав, подтверждают наше предположение, что ключевиты являются отложениями "дымов" курильщиков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны В.А. Котлярову, К.А. Филипповой, М.Н. Малярёнок и Р.Т. Зайнуллиной за проведенные аналитические работы, а также Д.А. Артемьеву за помощь в обработке геохимических данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В., Гурвич Е.Г., Сагалевич А.М. Новый тип современных минерал-формирующих систем: черные курильщики гидротермального поля на 14°45' с.ш., Срединно-Атлантический хребет // Геология руд. месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 68–90.

Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В., Леин А.Ю., Гурвич Е.Г. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36°14′ с.ш.) // Геология руд. месторождений. 2002. № 6. С. 513–545.

Бортников Н.С. Викентьев И.В. Современное сульфидное полиметаллическое минералообразование в Мировом океане // Геология руд. месторождений. 2005. Т. 47. № 1. С. 16–50.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А. Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геология руд. месторождений. 2004. № 1. С. 74–87.

Геология океана. Осадкообразование и магматизм океана. М.: Наука, 1979.

Зайков В.В. Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин: на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири. М.: Наука, 2006. Зайков В.В., Шадлун Т.Н., Масленников В.В., Бортников Н.С. Сульфидная залежь Яман-Касы – "черный курильщик" в Уральском палеоокеане // Геология руд. месторождений. 1995. Т. 37. № 6. С. 511–529.

Конева А.А., Суворова Л.Ф. Редкие оксиды хрома и ванадия в метаморфических породах Приольхонья // Записки РМО. 1995. № 4. С. 52–61.

Кориневский В.Г. Zn, Cu-содержащий пирротин из ключевитов ЮжногоУрала // Записки РМО. 2011а. № 3. С. 78-82.

Кориневский В.Г. Железо-марганцевое проявление в силурийской углеродисто-кремнистой толще Челябинской области Урала // Металлогения древних и современных океанов-2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Научное издание. Миасс: ИМин УрО РАН, 20116. С. 118–122.

Кориневский В.Г. Крайне железистые фаялит и геденбергит из металлоносных кварцитов черносланцевой формации Южного Урала // Петрология. 2014. Т. 22. № 1. С. 1–12.

Кориневский В.Г., Кориневский Е.В. Ключевит — уникальная троилит-кварцевая порода из России // Отечественная геология. 2015. № 4. С. 88–94.

Кориневский В.Г., Котляров В.А. Минеральное разнообразие ключевитов // Уральский минералогический сборник № 17. Миасс–Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 77–102.

Кориневский Е.В. PetroExplorer – система для создания геохимических информационно-аналитических массивов в процессе тематических исследований // Гео-информатика. 2015. № 4. С. 48–53.

Короновский Н.В. Гидротермальные образования в океанах // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. С. 55–62.

Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982.

Лисицин А.П., Богданов Ю.А., Гуревич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990.

Лобье Л. Оазисы на дне океана. М.: Гидрометеоиздат, 1990.

Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург—Миасс: УрО РАН, 2007.

Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю. Минералогия и геохимия древних и современных черных курильщиков (сравнительный анализ). М.: РАН, 2019.

Минералогия Урала. Элементы. Карбиды. Сульфиды. Свердловск: УрО РАН, 1990. С. 235–245.

Прокин В.А., Душин В.А. История изучения и освоения рудных месторождений Урала. Екатеринбург: изд-во УГГУ, 2010.

Сначев А.В., Пучков В.Н., Савельев Д.Е., Сначев В.И. Геология Арамильско-Сухтелинской зоны Урала. Уфа: Дизайн Полиграф Сервис, 2006.

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. М.–Берлин: Директ-Медиа, 2016.

Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А. Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, 1986.

Bernhardt H.-J., Schmetzer K., Medenbach O. Berdesinskiite, $V_2 TiO_5$, a new mineral from Kenya and additional data for schreyerite, $V_2 Ti_3 O_9$ // Neues Jarb. Miner. Monatsh. 1983. No 3. P. 110–118.

Canet C., Alfonso P., Melgarejo J.-C., Jorge S. V-rich minerals in contact-metamorphosed Silurian Sedex deposits in the Poblet area, Southwestern Catalonia, Spain // Can. Miner. 2003. V. 41. Part 3. P. 561–579.

Hutchinson M.N., Scott S.D. Sphalerite geobarometry in the Cu–Fe–Zn–S system // Econ. Geol. 1981. V. 76. P. 143–153.

Ericsson T., Filippidis A. Cation ordering in the limited solid solution Fe_2SiO_4 -Zn₂SiO₄ // Amer. Miner. 1986. V. 71. P. 1502-1509.

Haymon R.M., Koski R.A., Singler C. Fossils of hydrothermal went worms from cretaceous sulfide ore of the Samail ophiolite, Oman // Science. 1984. V. 203. № 4643. P. 1407–1409.

Hekinian R., Fevrier M., Bischoff G.L. et al. Sulfide deposits from the East Pacific Rice near 21^o N // Ibid. 1980. V. 207. P. 1433–1453.

Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimation of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals // International Journal of Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135–148.

Oudin E., Constantnou G. Black smoker chimney fragments in Cyprus sulfide deposits // Nature. 1984. V. 308. № 5957. P. 349–353.

Perchuk L.L. Derivation of termodynamically consistent system of geothermometers and geobabarometers for metamorphic and magmatic rocks // Progress in metamorphic and magmatic petrology. Ed. *L.L. Perchuk.* Cambridge University Press, 1990. P. 93–112.

Pringle I.C. An occurrence of hydrothermal fayalite in the epicrustal rocks of the Bushveld igneous complex // Miner. Mag. 1975. V. 40. P. 418–419.

Rasmussen M.G., Evans B.W., Kuehner S.M. Low-temperature fayalite, greenalite, and minnesotaite from the Overlook gold deposit, Washington: phase relations in the system $FeO-SiO_2-H_2O$ // Can. Miner. 1998. V. 36. P. 147–162.

Rona P.A., Klinkhammer G., Nelsen et al. Black smokers, massive sulfides and vent bios at the Mid-Atlantic Ridge // Nature. 1986. V. 321. № 6065. P. 33–37.

Scott S.D. Small chimneys from Japanese Kuroko deposits // In Seminars of Seafloor Hydrothermal Systems (*R. Goldie, T.J. Botrrill*, eds.). Geosci. Canad. 1981. V. 8. P. 379–382.

http://www. Jmicrovision.com (accessed 2.12.2014).