МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

РОЛЬ БАРИЯ В ФОРМИРОВАНИИ БЕССУЛЬФИДНЫХ РУД С ХАЛЬКОФИЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В "СМЕШАННОЙ СЕРИИ" ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА

© 2020 г. Д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2, *}, д. чл. Д. А. Варламов^{2, 3}, д. чл. В. Н. Ермолаева^{3, 4}, С. Янчев⁵

¹ Московский государственный университет, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия ³Институт экспериментальной минералогии РАН,

ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

⁴Институт геохимии и аналитической химии РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

⁵Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия, ул. Ругера Босковица 16, Скопье, 1000 Македония

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г. После доработки 04.12.2019 г. Принята к публикации 05.12.2019 г.

С целью проверки высказанной ранее гипотезы о том, что образование бессульфидных эндогенных минеральных ассоциаций с высокими содержаниями халькофильных элементов в метасоматитах "Смешанной серии" в Пелагонийском массиве (Республика Северная Македония) может быть связано с иммобилизацией серы по

механизму S²⁻ + 2O₂ \leftrightarrow SO₄²⁻; SO₄²⁻ + Ba²⁺ \rightarrow BaSO₄ \downarrow , изучена зональность минералов, в которых реализуется изоморфизм Ва и Рb. Показано, что максимум активности бария предшествовал максимуму активности свинца, что подтверждает высказанную гипотезу.

Ключевые слова: халькофильные элементы, барий, изоморфизм, бессульфидные руды, метасоматиты, Пелагонийский массив

DOI: 10.31857/S0869605520010116

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные ассоциации в рудах метасоматического генезиса, расположенных в пределах так называемой "Смешанной серии" Пелагонийского массива (Республика Северная Македония), были предметом подробных минералогических исследований на протяжении последних десятилетий (Barić, 1960; Jančev, 1975а, 1984, 1994, 1997, 2003; Jančev, Bermanec, 1998; Bermanec et al., 1993, 1994, 1997; Bermanec, 1994; Armbruster et al., 1998; Chukanov et al., 2012, 2015, 2016, 2018a,b; Ермолаева и др., 2016, 2018; Варламов и др., 2017, 2019; Чуканов и др., 2018). Интерес к этим объектам обусловлен рядом причин, среди которых можно отметить высокие содержания в рудах халькофильных элементов (Pb, Zn, Sb, As) при полном отсутствии сульфидов и сульфосолей, необычное разнообразие минералов этих элементов, высокие содержания цинка в породообразующих силикатах (пироксенах, амфиболах, слюдах, тальке), присутствие разнообразных

минералов надгруппы эпидота (в том числе, *REE*-, Pb-, Zn- и Cu-содержащих), а также уникальное строение комплекса пород и руд "Смешанной серии". В рудах этого комплекса были открыты 5 новых минералов – нежиловит PbZn₂(Mn⁴⁺,Ti⁴⁺)₂Fe₈³⁻O₁₉ (Bermanec et al., 1997), цинкохёгбомит-2*N*6S (Zn,Al)₇(Al,Fe³⁺,Ti,Mg)₁₆O₃₁(OH) (первоначально описанный под названием цинкохёгбомит-16*H*: Armbruster et al., 1998), пьемонтит-(Pb) CaPbAl₂Mn³⁺[Si₂O₇][SiO₄]O(OH) (Chukanov et al., 2012), феррикоронадит Pb[Mn⁴⁺₆(Fe³⁺,Mn³⁺)₂]O₁₆ (Chukanov et al., 2017) и цинковелесит-6*N*6*S* Zn₃(Fe³⁺,Mn³⁺,Al,Ti)₈O₁₅(OH) (Chukanov et al., 2018b), а также диагностированы 9 потенциально новых минеральных видов, относящихся к надгруппам эпидота, хёгбомита и пирохлора, а также к группе магнетоплюмбита (Chukanov et al., 2015, 2018a; Ермолаева и др., 2016, 2018a,b; Варламов и др., 2017, 2019; Чуканов и др., 2018).

Породы комплекса "Смешанной серии", обнажающиеся близ села Нежилова, Республика Северная Македония, залегают на докембрийской (800–900 млн лет) толще, сложенной гнейсами и слюдяными сланцами, прорванными более молодыми (около 300 млн лет) интрузиями гранитов и гранодиоритов (Jančev, 1975b, 1977, 1979a,b; Arsovski, Dumurdžanov, 1984; Ivanov, Jančev, 1986; Chukanov et al., 2015). "Смешанная серия" представляет собой трансгрессивную вулканогенно-осадочную толщу, имеющую сложное строение и включающую линзу массивных кальцит-доломитовых мраморов мощностью до 2000 м с прослоями альбитовых гнейсов, кимритовых сланцев и более поздних баритовых и кварц-баритовых сланцев, а также с телами метариолитов. Возраст последних составляет 290 ± 40 млн лет (персональное сообщение Райо Димитрова, София). В метариолитах встречаются пегматитовые жилы мощностью до 10 см. Эти жилы сложены преимущественно амазонитом, альбитом, кварцем и фосфорсодержащими минералами ряда гедифан-миметит (Pb,Ca)₅[(As,P)O₄]₃Cl и содержат в качемонацит-(Се)-черновит-(Ү) акцессорных компонентов члены ряда стве (Y,*Ln*)[(As,P,Si)O₄] (Ермолаева и др., 2018 а).

Все 9 известных в пределах "Смешанной серии" проявлений метасоматических пород с высокими содержаниями халькофильных элементов расположены в мраморах или баритовых сланцах в экзоконтактовой зоне метариолитового тела, выходящего на дневную поверхность. Большая часть выявленных объектов этого типа расположена на участке между холмом Дольно Куле (Dolno Cule), являющимся отрогом горы Якупица (Jakupica), и верхним течением реки Бабуны (Babuna), протекающей в одно-именной долине. В большинстве случаев главными минералами метасоматитов являются Zn-содержащие пироксены, амфиболы, слюды (содержание ZnO в амфиболах достигает 23 мас. %), цинковые минералы надгруппы шпинели, в которых Zn^{2+} является практически единственным двухвалентным катионом, Zn- и Sb-содержащие члены надгруппы хёгбомита, барит, доломит, кальцит и кварц. Разнообразная акцессорная минерализация представлена Pb- и As-содержащими минералами надгруппы апатита, членами надгруппы эпидота (в том числе, Pb-, *REE*-, Zn- и Cu-содержащими) и оксидами Fe, Mn, Zn, Sb и Pb.

Среди известных рудопроявлений района Нежилова выделяется тело № 9 (географические координаты – 41°40′42″ с.ш., 21°32′55″ в.д.), обнажающееся в борту ручья Дебело Корито (Debelo Korito). Его особенностью является высокое содержание тилазита, причем тилазитовые жилы встречаются и во вмещающем мраморе. Кроме того, фрагмент руды необычного (преимущественно оксидного) состава был найден в делювии долины реки Бабуны. Его главные компоненты – цинковые шпинелиды, цинковелесит и феррикоронадит (Chukanov et al., 2016, 2018b; Ермолаева и др., 2018b).

Ранее нами была высказана гипотеза (Chukanov et al., 2018а), заключающаяся в том, что отсутствие сульфидов и сульфосолей и нахождение халькофильных элементов в рудах Нежилова исключительно в составе оксидов и оксосолей связаны с высокой ак-

тивностью бария на этапе, предшествовавшем привносу Zn, Pb, Sb и Cu, что привело к связыванию серы в форме барита – фазы с чрезвычайно низкой растворимостью в гидротермальных условиях (Blount, 1977; Zhen-Wu et al., 2014). Механизм связывания серы в этом случае описывается схемой: $S^{2-} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-}$; $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$. Поскольку вторая стадия в этой схеме практически необратима, даже при значительном преобладании сульфидной серы над сульфатной в исходном флюиде, при избытке активного бария химическое равновесие будет сильно смещено вправо, и в итоге практически вся сера будет иммобилизована в форме BaSO₄.

О значительной роли бария на стадиях, предшествующих рудообразованию, говорит широкая распространенность в "Смешанной серии" пород, богатых этим элементом — баритовых, кварц-баритовых и кимритовых сланцев. Присутствие последних особенно показательно в этом отношении, т.к. кимрит $BaAl_2Si_2O_8 \cdot (H_2O)$ является индикатором высокой активности Ва (Сорохтина и др., 2007). Как правило, кристаллизация этого минерала может происходить только в условиях избытка активного бария по отношению к сере.

Максимум привноса бария в процессе рудообразования не совпадает с максимумом привноса халькофильных элементов (Ермолаева и др., 2016, 2018; Варламов и др., 2017, 2019), что говорит о разных источниках Ва с одной стороны и Zn, Pb, Sb, Cu, As – с другой. В то же время барит является обычным компонентом в бессульфидных рудах Нежилова, в которых он образует несколько генераций. Барит кристаллизовался на всех стадиях рудообразования, причем в значительных количествах. Таким образом, руды Нежилова формировались под воздействием растворов с высокими содержаниями серы, которая вошла исключительно в состав барита. Детальное изучение руд Нежилова, проводившееся авторами настоящей статьи на протяжении 15 лет, не выявило присутствия в них каких-либо S-содержащих минералов, кроме барита.

Предположительно барий мог поступать в рудообразующий флюид в результате его ремобилизации при воздействии риолитовой магмы на кимритовые сланцы и другие вулканогенно-осадочные породы "Смешанной серии", тогда как вероятным источни-ком халькофильных элементов является постмагматический флюид. Ремобилизационный механизм привноса бария на магматической стадии подтверждается присутствием рассеянной баритовой минерализации в пределах метариолитового тела. Если эти предположения справедливы, то максимум активности бария должен предшествовать максимуму активности халькофильных элементов, что, согласно сформулированной выше гипотезе, является необходимым условием для образования бессульфидных руд нежиловского типа. Для проверки справедливости этого вывода в настоящей работе изучена зональность рудных минералов Нежилова, в которых реализуется изоморфизм Ba²⁺ и Pb²⁺ – катионов с близкими кристаллохимическими характеристиками.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование химического состава проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). Более подробное описание метода анализа химического состава дано в работах Ермолаевой и др. (2016) и Варламова и др. (2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате подробного изучения химического состава и изоморфизма минералов, слагающих бессульфидные руды Нежилова, были выявлены минералы трех структурных типов, в которых реализуется изоморфизм бария и свинца. Это члены надгрупп голландита и пирохлора и группы магнетоплюмбита.

На рис. 1–3 приведены типичные изображения в отраженных электронах аншлифов руд с барийсодержащими минералами ряда коронадит – феррикоронадит. На этих изображениях отчетливо видна концентрическая зональность, причем внешние (более светлые) зоны обогащены свинцом и обеднены барием по сравнению с внутренними (табл. 1). Границы между двумя зонами (высокобариевой и более низкобариевой) резкие. Эти закономерности наблюдаются для всех Ва–Рb-содержащих минералов надгруппы голландита из разных рудопроявлений Нежилова.

Аналогичная картина наблюдается для минералов надгруппы пирохлора (рис. 5, табл. 1). Как правило, внешние зоны сильно обогащены свинцом, а примесь бария фиксируется только в центральных частях некоторых кристаллов. И в этом случае границы между зонами, как правило, резкие.

Интересный тип зональности проявляют некоторые кристаллы нежиловита (рис. 4): в их внутренних зонах содержание Ва доминирует над содержанием Pb (табл. 1), что отвечает новому члену группы магнетоплюмбита – Ва-доминантному аналогу нежило-

вита (Ba,Pb) $Zn_2(Mn^{4+},Ti^{4+})_2Fe_8^{3-}O_{19}$.

Таким образом, все известные данные о зональности Ва–Рb-содержащих минералов руд Нежилова свидетельствуют о том, что их кристаллизация происходила на фоне спадающей активности бария и возрастающей – свинца.

ОБСУЖДЕНИЕ

Бессульфидные эндогенные руды с халькофильными элементами относительно редки. Кроме орогенной зоны, относящейся к "Смешанной серии" Пелагонийского массива, руды этого типа, как правило, имеющие метасоматическое происхождение, известны на Fe–Zn месторождениях Франклин и Стерлинг-Хилл в Нью-Джерси, США (Tarr, 1929; Palache, 1929a,b, 1937; Wilkerson, 1962), Fe–Mn месторождениях Лонгбана, Нордмарка (включая месторождение Якобсберг) и Пайсберг (включая Харстиген) в рудной провинции Бергслаген, Вермланд, Швеция (Palache, 1929b; Holtstam, Langhof, 1999), месторождении Комбат в Намибии (Innes, Chaplin, 1986; Dunn, 1991). Все перечисленные объекты получили широкую известность благодаря необычайно широкому разнообразию известных там минералов, многие из которых относятся к числу очень редких, включая эндемичные минеральные виды и минералы, известные только в рудах этого типа.

Наряду с отсутствием сульфидов и сульфосолей при высоких содержаниях халькофильных элементов, общей характерной особенностью перечисленных месторождений и рудопроявлений является широкая распространенность барита — как в самих рудах, так и во вмещающих породах. Наряду с баритом, во всех этих объектах присутствуют другие минералы бария — кимрит (в "Смешанной серии" Пелагонийского массива); бариевые полевые шпаты, бариевые карбонаты, маргаросанит в метасоматических рудах Франклина и Стерлинг Хилла; кимрит, бариевые полевые шпаты, маргаросанит, барилит и бариевые карбонаты в скарновых рудах Бергслагена; бариевые карбонаты в бессульфидных рудах Комбата. Иные, чем барит, сульфаты в рудах данного типа, как правило, отсутствуют или присутствуют в незначительных количествах, что говорит об избытке содержания бария по отношению к содержанию серы в минералообразующей среде.



Рис. 1. *а*, *б*. Зональные индивиды феррикоронадита в хлорит-флогопитовом агрегате с акцессорными браунитом, гематитом, ганитом, цинковелеситом. Аншлиф. Изображения в отраженных электронах. Внутренние (более темные) зоны индивидов обогащены барием.

Fig. 1. a, δ . Zonal individuals of ferricoronadite in chlorite-phlogopite aggregate with accessory braunite, hematite, gahnite and zincovelesite. Polished section. BSE image. Inner (darker) zones of the individuals are enriched in barium.

Все перечисленные факты говорят в пользу гипотезы о существенной роли бария в иммобилизации серы и, как следствие, образованию бессульфидных эндогенных месторождений с халькофильными элементами. С другой стороны, между минеральны-



Рис. 2. Зональное зерно феррикоронадита в агрегате Zn-содержащего флогопита. Аншлиф. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 2. Zonal grain of ferricoronadite in the aggregate of Zn-bearing phlogopite. Polished section. BSE image.



Рис. 3. Зональные зерна коронадита (1, 2) в барите (3). Аншлиф. Изображение в отраженных электронах. Внутренние (более темные) зоны зерен коронадита (1) обогащены барием. **Fig. 3.** Zonal coronadite grains (1, 2) in barite (3). Polished section. BSE image. Inner (darker) zones of the grains (1) are enriched in barium.

ми ассоциациями в рудах перечисленных выше объектов существуют различия, одно из которых заключается в степени окисления элементов с переменной валентностью. Так, в отличие от скарнов Бергслагена, где широко распространены минералы, содержащие Mn²⁺ (кариопилит, Mn-содержащий флогопит, родохрозит, марганцевые арсе-

№ обр.	1		2		3		4	5	6	7
	центр ¹	край ²	центр	край	центр	край	центр	край	центр ³	край ⁴
K ₂ O	0.11	0.13	н.п.о.	н.п.о.						
CaO	0.83	0.74	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	17.37	9.54
BaO	4.45	2.51	9.29	1.11	9.40	1.86	8.31	н.п.о.	2.52	н.п.о.
PbO	19.76	22.57	21.17	30.24	17.91	28.82	7.70	18.43	0.92	23.94
MgO	0.73	2.46	0.06	0.18	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
ZnO	0.08	0.39	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	11.97	12.73	н.п.о.	0.90
Fe ₂ O ₃	1.87	2.40	11.16	11.51	10.71	11.79	43.33	41.61	0.55	0.26
Al_2O_3	0.18	0.31	0.16	0.20	0.94	0.79	5.25	6.27	н.п.о.	н.п.о.
La_2O_3	0.54	0.15	н.п.о.	н.п.о.						
Sm_2O_3	0.49	1.12	н.п.о.	н.п.о.						
Eu_2O_3	1.16	2.45	н.п.о.	н.п.о.						
Gd_2O_3	1.44	1.56	н.п.о.	н.п.о.						
Tb_2O_3	1.39	1.30	н.п.о.	н.п.о.						
Dy_2O_3	0.46	2.41	н.п.о.	н.п.о.						
Y_2O_3	0.31	0.18	н.п.о.	н.п.о.						
MnO ₂	61.96	53.73	53.34	55.76	55.89	50.43	16.57	16.75	н.п.о.	н.п.о.
TiO ₂	н.п.о.	н.п.о.	4.99	2.57	5.79	6.31	6.27	4.34	14.25	18.58
$Sb_2\tilde{O}_5$	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	1.55	42.10	24.26
$V_2 \tilde{O}_5$	0.21	0.06	н.п.о.	н.п.о.						
F	1.74	0.99	н.п.о.	н.п.о.						
$-O=F_2$	0.73	0.42	_	_	_	_	_	_	_	_
Сумма	97.48	97.54	100.17	101.57	100.64	100.00	99.40	101.68	99.45	95.12
Формульные коэффициенты										
Κ	0.02	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0.16	0.15	0	0	0	0	0	0	1.30	0.82
Ba	0.30	0.18	0.59	0.07	0.56	0.12	0.61		0.07	0
Pb	0.93	1.12	0.92	1.31	0.74	1.25	0.39	0.94	0.02	0.52
Mg	0.19	0.68	0.01	0.04	0	0	0	0	0	0
Zn	0.01	0.05	0	0	0	0	1.66	1.78	0	0.05
Fe	0.25	0.33	1.36	1.40	1.24	1.43	6.13	5.91	0.03	0.02
Al	0.04	0.07	0.03	0.04	0.17	0.15	1.16	1.40	0	0
La	0.03	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
Sm	0.03	0.07	0	0	0	0	0	0	0	0
Eu	0.07	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0
Gd	0.08	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0
Tb	0.08	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0
Dv	0.02	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0
Ŷ	0.03	0.02	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	7.49	6.86	5.98	6.21	5.94	5.61	2.15	2.19	0	0
Ti	0	0	0.61	0.31	0.67	0.76	0.89	0.62	0.75	1.12
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0.11	1.09	0.72
V	0.10	0.03	Ő	Ő	Ő	Ő	Ő	0	0	0
F	0.96	0.58	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 1. Состав Ва–Рb-содержащих минералов (мас. %) бессульфидных руд Пелагонийского массива

Table 1. Chemical composition of Ba–Pb-bearing minerals (wt %) from sulfide-free ores of the Pelagonian massif

Примечание: 1 – коронадит, 2, 3 – феррикоронадит, 4 – Ва аналог нежиловита, 5 – нежиловит, 6 – гидроксикльциоромеит, 7 – гидроксикальциобетафит. В суммы также входят: ¹ 0.06 мас. % Na₂O и 0.44 мас. % ThO₂; ² 0.52 мас. % Nd₂O₃, 0.37 мас. % Ho₂O₃, 0.18 мас. % Er₂O₃, 0.94 мас. % Yb₂O₃ и 0.48 мас. % UO₂; ³ 0.77 мас. % SiO₂, 1.23 мас. % Mn₂O₃, 0.79 мас. % SrO, 1.81 мас. % Nb₂O₅, 16.75 мас. % Ce₂O₃, 0.33 мас. % ThO₂; ⁴ 0.53 мас. % SiO₂, 0.64 мас. % Mn₂O₃, 0.69 мас. % SrO, 0.42 мас. % Nb₂O₅, 11.68 мас. % Ce₂O₃, 1.66 мас. % WO₃, 2.02 мас. % ThO₂ – низкая сумма анализа, видимо, обусловлена неровным рельефом зерна, а также, вероятно, гидратированностью фазы вследствие метамиктизвции, о чем также косвенно свидетельствует также повышенное содержание тория.



Рис. 4. Ва-доминантный аналог нежиловита (темные зоны ламелей -1) и нежиловит (светлые зоны -2) в ассоциации с баритом (3), доломитом (4). Аншлиф. Изображение в отраженных электронах. **Fig. 4.** Ba-dominant analogue of nežilovite (dark zones of the lamellae, 1) and nežilovite (light zones, 2) in association with baryte (3) and dolomine (4). Polished section. BSE image.

наты, члены группы гумита и пироксеноиды), обычны минералы As³⁺ (армангит, диксенит, экдемит, финнеманит, манганарсит, стенхаггардит) и отмечены сенармонтит

 ${\rm Sb}_2^{3+}O_3$ (Holtstam, Langhof, 1999) и очень редкая локальная сульфидная минерализация, в рудах Нежилова практически весь марганец имеет степень окисления 4 (за исключением минералов группы коронадита и редкого браунита, где присутствие более низковалентных форм марганца, в основном ${\rm Mn}^{3+}$, обусловлено кристаллохимическими факторами), а сурьма и мышьяк находятся исключительно в пятивалентном состоянии. В скарновых рудах Лонгбана минералы, содержащие двухвалентное железо, существенно уступают по распространенности минералам Fe³⁺, тогда как в рудах Нежилова практически все железо имеет степень окисления 3. Все это указывает на то, что руды Нежилова формировались в крайне высокоокислительным фактором, обусловившим отсутствие сульфидной минерализации.

Геологические строения "Смешанной серии" и региона Бергслаген в Швеции имеют ряд общих черт. В частности, в Бергслагене широко распространены интрузии риолитового состава, прорывающие комплекс метаморфизованных вулканогенноосадочных пород и мраморов, имеющих возраст 1870–1890 млн лет (Lundström, 1999). Высказывалось предположение (Bollmark, 1999), что главным первичным источником халькофильных элементов (Cu, Zn, As, Pb), а также Ва, P, V, Cr, Co, Ni и U, присутствующих в скарнах и рудах Лонгбана, могли послужить океанические железо-марганцевые месторождения гидротермального генезиса. Можно также предположить, что эти элементы были привнесены в руды Лонгбана в результате их экстракции из вмещающего комплекса метаморфизованных эксгаляционно-осадочных пород, преимущественно сложенных доломитом с прослоями карбонатно-силикатных пород. Так или иначе, существуют явные аналогии между рудами Лонгбана и Нежилова – как по минеральному составу, так и по некоторым особенностям генезиса.

Относительно генезиса бессульфидных цинковых руд Франклина и Стерлинг-Хилла нет единого мнения. Высказывалось предположение (Palache, 1937), что эти руды образовались в результате метасоматического преобразования зоны окисления суль-



Рис. 5. Фторкальциоромеит (внутренняя часть кристалла) и плюмборомеит (светлая внешняя зона) в доломит-тилазитовом агрегате. Аншлиф. Изображение в отраженных электронах. Fig. 5. Fluorcalcioroméite (inner part of the crystal) and plumboroméite (light outer zone) in dolomite-tilasite aggre-

gate. Polished section. BSE image.

фидного месторождения. Барит является широко распространенным минералом в рудах этих месторождений. Кроме того, барий присутствует в них в составе ряда других минералов, включая гиалофан и барилит. Поэтому и в этом случае не исключено, что барий мог играть существенную роль в иммобилизации серы.

Для месторождения Комбат типичны рудные тела, образовавшиеся в результате ремобилизации первичных руд при температурах 350—480 °С. Этот процесс сопровождался привносом дополнительных элементов из центральных частей регионально-метаморфического комплекса Дамара (Laukamp, 2006). Главные минералы бессульфидных слоистых железо-марганцевых руд этого месторождения — шпинелиды, гематит, барит, марганцевые члены группы гумита, тефроит, Ca–Mg–Mn карбонаты (Minz, 2008). Минералы свинца представлены барисилитом и разнообразными оксихлоридами. Отмечены аналогии между характеристиками этих руд и руд вулканогенно-эксгаляционного генезиса (Innes, Chaplin, 1986). Возможным источником бария для бессульфидных руд Комбата могли послужить полевошпатовые песчаники, которые всегда присутствуют рядом с рудными телами этого типа.

Таким образом, прослеживается отчетливая связь между бессульфидными рудами с высокими содержаниями халькофильных элементов и активностью бария как в процессе рудообразования, так и на предшествующих ему стадиях. Полученные в настоящей работе данные о зональности минералов метасоматических пород "Смешанной серии", в которых реализуется изоморфизм Ва и Pb, свидетельствуют о том, что барий оставался активным на всем протяжении формирования этих пород, и максимум активности бария предшествовал максимуму активности свинца. Эти факты хорошо согласуются с гипотезой о роли бария в иммобилизации серы. Учитывая тот факт, что произведения растворимости сульфидов Pb, Zn, Cu и Fe низки, а кристаллизация минералов этих элементов происходила одновременно с кристаллизацией барита на всех стадиях формирования руд Нежилова, можно высказать предположение о практически полном отсутствии сульфидной серы в минералообразующей среде. Возможно также, что в процессе рудообразования проявилась роль какого-либо комплексообразователя, что привело к достаточно высоким концентрациям растворенных форм халькофильных элементов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Исследования химического состава минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-05-00051_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. Новое в минералогии надгруппы эпидота: необычные химические составы, типохимизм, КР-спектроскопия // ЗРМО. 2019. № 1. С. 79–99.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Ван К.В. Эндогенный парагенезис несульфидных 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., Чуканов Н.В., Янчев С. Формы концентрирования мышьяка в бессульфидных эндогенных Pb–Zn–Sb рудах Пелагонийского массива, Македония // ЗРМО. **2018**а. № 4. С. 40–51.

Ермолаева В.Н., Варламов Д.А., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы группы шпинели и надгруппы хегбомита из несульфидной эндогенной Pb–Zn–Sb–As ассоциации в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2018b**. № 3. С. 27–43.

Сорохтина Н.В., Чуканов Н.В., Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н., Моисеев М.М. Кимрит – индикатор высокой активности бария в процессах формирования гидротермалитов, связанных с карбонатитами Кольского полуострова // ЗРМО. 2007. №4. С. 97–110.

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 // Записки РМО. 2018. №3. С. 44–58.

THE ROLE OF BARIUM IN THE FORMATION OF SULFIDE-FREE ORES WITH CHALCOPHILE ELEMENTS IN THE "MIXED SERIES" OF THE PELAGONIAN MASSIF

N. V. Chukanov^{a, b, *}, D. A. Varlamov^{b, c}, V. N. Ermolaeva^{c, d}, and S. Jančev^e

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

^cInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^dVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

^eFaculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University, Skopje, Macedonia

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

In order to test the previously stated hypothesis that the formation of sulfide-free endogenous mineral associations with high concentrations of chalcophile elements in the "Mixed series" metasomatites in the Pelagonii massif (Republic of Northern Macedonia) may be due to the im-

mobilization of sulfur according to the scheme $S^{2-} + 2O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-}$; $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$, there has been studied the zonality of minerals in which the isomorphism of Ba and Pb is realized. It is shown that the maximum of barium activity preceded the maximum of lead activity, which confirms the above-named hypothesis.

Keywords: chalcophile elements, barium, isomorphism, sulfide-free ores, metasomatites, Pelagonian massif

REFERENCES

Armbruster T., Bermanec V., Zebec V., Oberhänsli R. Titanium and iron poor zincohögbomite-16H, Zn₁₄(Al,Fe³⁺,Ti,Mg)₈Al₂₄O₆₂(OH)₂, from Nežilovo, Macedonia: Occurrence and crystal structure of a new polysome. Schweiz. Mineral. Petr. Mitt. **1998**. Vol. 78. N 3. P. 469–477.

Arsovski M., Dumurdžanov N. Recent findings in the structure of Pelagonian Horst anticlinorium and its relation with the Rhodopean and Serbian – Macedonian masses. *Geologica Macedonica*. **1984**. Vol. 1. N 1. P. 3–13.

Barić L. Piemontit, Gahnit und Rutil aus dem Fundort der Blei und Zinkerze bei dem Dorfe Nezilovo in Mazedonien. *Glasnik Prirodnjačkogo Muzeja u Beogradu Serija A*, *Geoloske Nauke*. **1960**. Vol. 13. P. 200–204 (*in German*).

Bermanec V., Balen D., Šćavničar S., Tibljaš D. Zn-rich magnetoplumbite from Nežilovo, Macedonia. Eur. J. Miner. 1993. Vol. 5. P. 957–960.

Bermanec V. Centro-symmetric tilasite from Nežilovo, Macedonia: A crystal structure refinement. N. Jb. Mineral. Monatsh. 1994. P. 289–244.

Bermanec V., Armbruster T., Oberhänsli R., Zebec V. Crystal chemistry of Pb- and REE-rich piemontite from Nežilovo, Macedonia. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. **1994**. Vol. 74. N 2. P. 321–328.

Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A., Back M., Šćavničar S. Nežilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. Canad. Miner. **1997**. Vol. 34. P. 1287–1297.

Blount C.W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. Amer. Miner. 1977. Vol. 62. P. 942–957.

Bollmark B. Some aspects of the origin of the deposit, In: Långban: The mines, their minerals, geology and explorers. Holstam D., Langhof J. (Eds.). Stockholm: Raster Förlag, **1999**. P. 43–50.

Chukanov N.V., Varlamov D.A., Nestola F., Belakovskiy D.I., Goettlicher J., Britvin S.N., Lanza A., Jancev S. Piemontite-(Pb), CaPbAl₂Mn³⁺[Si₂O₇][SiO₄]O(OH), a new mineral species of the epidote supergroup. *N. Jb. 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 orogenetic 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., Polekhovsky Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral species ferricoronadite, PbJMn⁴⁺₆(Fe³⁺,Mn³⁺)₂]O₁₆: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Minerals.* **2016.** Vol. 43. P. 503–514.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Polekhovsky Yu.S., Jančev S., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. New data on ferriakasakaite-(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., Polekhovsky Yu.S., Chervonnyi A.D., Ermolaeva V.N. Zincovelesite-6*N6S,* Zn₃(Fe³⁺,Mn³⁺,AI,Ti)₈O₁₅(OH), a new högbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112(5). P. 733–742.

Chukanov N.V., Vorobey S.S., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Plechov P.Yu., Jančev S., Bovkun A.V., Garanin V.K. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2018c. N 3. P. 44–58 (in Russian, English Translation: Geol. Ore Deposits. 2019. Vol. 61. N 7).

Dunn P.J. Rare minerals of the Kombat Mine. Miner. Rec. 1991. Vol. 22. N 6. P. 421-425.

Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Jančev S., Van K. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenetic 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., Chukanov N.V., Jančev S. Forms of arsenic concentration in sulfide-free endogenous Pb-Zn ores of the Pelagonian massif, Macedonia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2018a. N 4. P. 40–51 (in Russian).

Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Jančev S., Chukanov N.V. Spinel-group and högbomite-supergroup minerals from a nonsulfide endogenous Pb-Zn-Sb-As association in the Pelagonian massif, Macedonia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2018b. N 3. P. 27–43 (in Russian, English Translation: Geol. Ore Deposits. 2019. Vol. 61. N 7).

Holtstam D., Langhof J. (Eds.) Långban: The mines, their minerals, geology and explorers. Stockholm: Raster Förlag, 1999. 217 p.

Innes J., Chaplin R.C. Ore bodies of the Kombat mine, South West Africa/Namibia. In: Anheusser C.R. and Maske S. (eds.), *Mineral deposits of southern Africa*. Johannesburg: Geological Society of South Africa, **1986**. P. 1789–1805.

Ivanov T., Jančev S. "Nežilovo" – complex polymetallic deposit of "Franklin Furnace" type in Macedonia. In: Proc. of the 8th Yugoslavian Geol. Congress, Ljubljana, **1986**. Vol. 5. P. 69–78 (in Macedonian).

Jančev S. Ore occurrence of cymrite at the village of Nežilovo in Macedonia. Bull. Scientique, Zagreb, Section A. 1975a. Vol. 20. N 1. P. 9–10.

Jančev S. Development of a "Mixed series" in the pre-Cambrian complex of the Pelagonian massif in the upper part of the river Babuna, Macedonia. *Bull. Scientique Section A.* **1975b**. Vol. 20. N 9–10. P. 275–276.

Jančev S. Geological and petrographical composition of the "mixed series" in the pre-Cambrian complex of the Pelagonian massif in the upper part of the Babuna river, Macedonia. In: *Proc. VI Colloquium on the Geology of the Aegean Region*. Athens, **1977**. Vol I. P. 261–267.

Jančev S. Rudna pojava "Kalugeri" u mesanoj seriji prekambrijskog kompleksa Pelagonskog masiva u izvorisnom delu r. Babune, Makedonija. In: Proc. II Conf. Nonmetalic Mineral Deposits in Yugoslavia, Opatija, 4–7 December. **1979a**. P. 145–162 (in Croatian).

Jančev S. Baritni i baritizirani skriljci u "mesanoj seriji" prekambrijskog kompleksa Pelagonskog masiva u izvorisnom delu r. Babune, Makedonija. In: Proc. II Conf. Nonmetalic Mineral Deposits in Yu-goslavia, Opatija, 4–7 December. 1979b. P. 163–178 (in Croatian).

Jančev S. A mineral of hedyphane (Pb,Ca)₅(AsO₄)₃Cl structure from "the mixed series" in the upper part of the Babuna river, Macedonia. *Geologica Macedonica*. **1984**. Vol. 1. N 1. P. 57–61.

Jančev S. Ba-rich and Zn-rich silicate minerals, Sb-rich gahnite and braunite from the ore occurrences in the mixed series of the Pelagonian massif at the village of Nežilovo in Macedonia. *Geologia* Macedonica. **1994**. Vol. 8. N 1. P. 39–44.

Jančev S. Zn-rich pyroxenes from the occurrences in the mixed series in the upper part of the Babuna River, Macedonia. Geologija (Ljubljana). **1997**. Vol. 40. N 2. P. 283–289.

Jančev S., Bermanec V. Solid solution between epidote and hancockite from Nežilovo, Macedonia. Geologia Croatica. 1998. Vol. 51. N 1. P. 23–26.

Jančev S. Peculiar antimony-bearing minerals of the spinel group from the metamorphic rocks near Nežilovo village, Macedonia. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology (Sofia)*. 2001. Vol. 38. N 1. P. 73–78.

Jančev S. Sb-bearing minerals of the högbomite group from the ore occurrences near Nežilovo village, Macedonia. *Geologica Macedonica*. 2003. Vol. 17. N 1. P. 59–64.

Klein C., Ito J. Zincian and manganoan amphiboles from Franklin, New Jersey. Amer. Miner. 1968. 53, 1264–1275.

Laukamp C. Structural and Fluid System Evolution in the Otavi Mountainland (Namibia) and its Significance for the Genesis of Sulphide and Nonsulphide Mineralisation. *Dr. Sci. Thesis.* Heidelberg : Ruprecht-Karls Universität, **2006**. 167 p.

Lundström I. General geology of the Bergslagen ore region. In: Långban: The mines, their minerals, geology and explorers. Holstam D., Langhof J. (Eds.). Stockholm: Raster Förlag, **1999**. P. 19–27.

Marks M., Halama R., Wenzel T., Markl G. Trace element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites: implications for mineral-melt trace-element partitioning. *Chem. Geol.* **2004**. N 211. P. 185–215.

Minz F. The Kombat ore deposit, Otavi Mountainland (Northern Namibia). In: *Hauptseminar Bachelor Geologie/Mineralogie WS, August 2007.* Freiberg: Bergakademie, **2008**. P. 1–18.

Palache Ch. Paragenetic classification of the minerals of Franklin, New Jersey. *Amer. Miner.* **1929a**. Vol. 14(1). P. 1–18.

Palache Ch. A comparison of the ore deposits of Långban, Sweden, with those of Franklin, New Jersey. Amer. Miner. 1929b. Vol. 14(2). P. 43–47.

Palache Ch. The minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex county, New Jersey. Geol. Surv. Prof. Papers, Washington, **1937**. Paper N 180. 135 p.

Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Voloshin A.V., Pakhomovsky Ya.A., Bogdanov A.N., Moiseev M.M. Cymrite as an indicator of high barium activity in the formation of hydrothermal rocks related to carbonatites of the Kola Peninsula. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2007. N 4. P. 97–110 (in Russian, English translation: Geol. Ore Depos. 2008. Vol. 50. N 7. P. 620–628).

Tarr W.A. The origin of the zinc deposits at Franklin and Sterling Hill, New Jersey. *Amer. Miner.* **1929.** Vol. 14. N 2. P. 207–221.

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. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. N 4. P. 65–78 (in Russian, English translation: Geol. Ore Depos. 2018. Vol. 60. N 8. P. 717–725).

Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Jančev S., Vigasina M.F., Plechov P.Yu. New in mineralogy of the epidote supergroup: unusual chemical compositions, their indicative importance, and Raman spectroscopy. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2019. No. 1. P. 79–99 (in Russian, English Translation: Geol. Ore Deposits. 2019. Vol. 61. N 8).

Wilkerson A.S. The minerals of Franklin and Sterling Hill, New Jersey. Bulletin 65. New Jersey Geological Survey. Trenton, New Jersey: Department of Conservation and Economic Development, **1962**. 80 p.

Zhen-Wu B.Y., Dideriksen K., Belova D.A., Raahauge P.J., Stipp S.L.S. A comparison of standard thermodynamic properties and solubility data for baryte, $Ba^{2+}_{(aq)}$ and $SO_4^{2-}_{(aq)}$. Miner. Mag. 2014. Vol. 78. P. 1505–1515.