
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ФЕРРОКЁСТЕРИТ И КЁСТЕРИТ В ГРЕЙЗЕНАХ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ЛИТИЙ-ФТОРИСТЫЕ ГРАНИТЫ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

© 2020 г. д. чл. В. И. Алексеев¹, *, почетный член Ю. Б. Марин¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 03.10.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Рассмотрены типоморфные особенности и происхождение феррокёстерита и кёстерита — сульфостаннатов грейзеновых месторождений Дальнего Востока России, связанных с литий-фтористыми гранитами. Описан состав кёстерита из грейзенов места первоначальной находки — месторождения Кёстер (Якутия). Параметры минерала соответствуют более ранним описаниям. Наибольшее внимание уделено особенностям локализации и состава феррокёстерита, найденного в грейзенах (цвиттерах) Правоурмийского месторождения (Приамурье). Феррокёстерит характеризуется высокой железистостью [$Fe/(Fe + Zn)$ 0.73–0.92] и дефицитом примесей In, Ag, Cd, Bi, As, Se. Кёстерит и феррокёстерит образуют ассоциацию с касситеритом, сфалеритом, пирротинном, арсенопиритом и возникают на верхних горизонтах грейзеновых рудных залежей, вытесняя другие сульфостаннаты. Проведено сравнение кёстерита и феррокёстерита Дальнего Востока с сульфостаннатами в грейзенах, сопровождающих литий-фтористые граниты мира. Предложено рассматривать кёстерит и феррокёстерит как минералы-индикаторы масштабного редкометалльно-оловянного рудогенеза. Феррокёстерит является полиморфной модификацией станнина. Граница между кёстеритом и феррокёстеритом находится около значения $Fe/(Fe + Zn)$ 0.73. Следует исследовать феррокёстерит как вероятный природный прототип оптоэлектронного материала для производства солнечных батарей.

Ключевые слова: феррокёстерит, кёстерит, сульфостаннаты, грейзеновые месторождения, литий-фтористые граниты, месторождение Правоурмийское Приамурья, месторождение Кёстер Якутии

DOI: 10.31857/S0869605520060039

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области поисковой минералогии посвящены в основном изучению типоморфизма “сквозных” минералов — кварца, слюд, пирита, сфалерита и др. Меньшее внимание уделяется редким минералам, образованным в аномальной геохимической обстановке. Между тем, именно в такой обстановке возникают крупные и уникальные месторождения, где редкие минералы служат индикаторами богатого оруденения и входят в состав ценных сортов руд (Гавриленко и др., 2000; Хомяков, 2002).

В 1948 году А.И. Киселевым в грейзенах якутского месторождения Кёстер был найден станнин, обогащенный цинком и серебром (Киселев, 1948). Вскоре он был назван “кёстеритом” и утвержден КНМ ММА в качестве нового минерала (Орлова, 1956; Бонштедт-Куплетская, 1958). Несколько позже в грейзенах Корнуолла был описан железистый аналог кёстерита — феррокёстерит (Kissin, Owens, 1989). Библиометриче-

ские данные Web of Science показывают стремительный рост количества публикаций, посвященных кёстериту и феррокёстериту: 18 до 2000 г., 69 в период 2000–2010 гг. и 1785 — за последние десять лет. Такой высокий интерес к редкому минералу вызван его полупроводниковыми свойствами: лаборатории многих стран интенсивно разрабатывают технологии применения синтетического кёстерита в качестве дешевого и экологичного заменителя теллуридов, арсенидов и селенидов Cd, In, Ga, традиционно используемых при производстве солнечных батарей (Wallace et al., 2017; Dhawale et al., 2019).

В статье рассмотрены типоморфные особенности и парагенезисы кёстерита и феррокёстерита — сульфостаннатов грейзеновых месторождений Дальнего Востока, связанных с литий-фтористыми гранитами. Поводом для исследования послужила новая находка феррокёстерита в цвиттерах Правоурмийского месторождения в Приамурье.

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В статье использованы материалы топогеологического картирования масштаба 1 : 10000 рудных тел Правоурмийского и Кёстерского редкометалльно-оловянных месторождений, расположенных в экзоконтактных зонах интрузий литий-фтористых гранитов соответственно Баджалского района Приамурья и Яно-Адычанского района Якутии. На Правоурмийском месторождении в кварц-топазовых жилах № 5 были опробованы 5 кварц-топазовых жил с вольфрамитом, касситеритом и сульфидами, рассекающих залежь сидерофиллитовых цвиттеров. В керне скважин 37 и 38, вскрывших Кёстерскую залежь топаз-лепидолит-мусковитовых грейзенов с касситеритом, были отобраны 3 пробы кварцевых прожилков с касситеритом и сульфидами. Сульфиды 8 отобранных проб изучены минераграфически на микроскопе Leica DM2500 M. В топазовых жилах Приамурья описаны арсенипирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, станнин, станноидит; впервые обнаружен феррокёстерит. В кварцевых прожилках Якутии выявлены пирротин, борнит, сфалерит, тетраэдрит, халькозин, станнин и кёстерит.

Внутреннее строение, состав и взаимоотношения сульфидов исследованы в аншлифах на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460LV с энергодисперсионным спектрометром в ЦКП Санкт-Петербургского горного университета. Условия съемки: сигнал для построения изображения СОМРО, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1.5 нА. Состав кёстерита и феррокёстерита исследован в ЦКП на микрозондовом анализаторе JXA-8230 с волновыми спектрометрами и кристаллами PETJ, LIF. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, время накопления спектров 30 с; ZAF-метод коррекции матричных эффектов. В качестве стандартов использованы пирит ($FeK\alpha$, $SK\alpha$), сфалерит ($ZnK\alpha$), халькопирит ($CuK\alpha$), InAs ($InL\alpha$), чистые металлы ($SnL\alpha$, $AgL\alpha$).

Количество микрозондовых анализов феррокёстерита — 16, кёстерита — 7. Для отличия минералов группы станнина использованы стехиометрические критерии, предложенные в работе (Kissin, Owens, 1989). При исследовании внутреннего строения и взаимоотношений кёстерита-феррокёстерита и ассоциирующих сульфидов использована концепция онтогении минералов (Алексеев, 2014; Бродская, Марин, 2016; Марин, 2020). В связи с достаточной изученностью кёстерита месторождения Кёстер (Киселев, 1948; Бонштедт-Куплетская, 1958; Иванов, Пятенко, 1959; Кокунин, 2011) ниже описан только впервые найденный феррокёстерит Правоурмийского месторождения. Для сравнения приведен состав кёстерита Кёстерского и других месторождений.

ФЕРРОКЁСТЕРИТ ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Правоурмийское месторождение, расположенное в верховьях р. Урми в Баджалском районе Приамурья, является уникальным по запасам и условиям локализации объектом касситерит-кварцевой формации. Оно приурочено к зоне малоамплитудно-

го надвига в риолитовых игнимбритах на контакте с дайкой гранит-порфиров баджальского вулcano-плутонического комплекса. Месторождение представляет собой залежь сидерофиллитовых цвиттеров, пронизанную флексуорообразными рудоносными жилами и плитообразными телами кварц-топазовых грейзенов и турмалинитов (Геодинамика..., 2006). Образование цвиттеров связано с залегающей на глубине гребневидной интрузией Li–F гранитов, апофизами которой являются дайки и Дождливый шток циннвальдит-альбитовых гранитов в бассейне р. Ирунга-Макиит.

Руды месторождения комплексные, служат богатейшим источником олова (более 100 тыс. т) и попутных редких и цветных металлов: вольфрама, меди, висмута, ниобия, индия, скандия. Главные рудные минералы: касситерит, вольфрамит, арсенопирит, халькопирит, борнит; второстепенные: лёллингит, станноидит, сфалерит, станнын, пирротин, пирит, галенит; редкие: висмут, висмутин, виттихенит, моусонит, халькозин, молибденит, тетраэдрит, сакураит, рокезит, шеелит, купропирсеит, ганьянит, стибнит (Семеняк и др., 1994; Геодинамика..., 2006; Алексеев, 2014; Гаськов и др., 2017).

Относительно слабо изучена минералогия верхнерудного яруса Правоурмийского месторождения, вскрытого штольневными горизонтами №№ 4, 5. При изучении восточного фланга Правоурмийского месторождения в кварцшлага № 568 штольни № 5 была установлена обильная сульфидная минерализация. Здесь в осевой части зоны рудоносных цвиттеров сосредоточены крутозалегающие касситерит-топазовые жилы мощностью 3–16 см, которые пересекаются кварц-турмалиновыми прожилками (0.5–4 см). Жилы характеризуются отчетливыми признаками метасоматического образования: имеют переменную мощность, расплывчатые контакты с околожилными цвиттерами и различающиеся по морфологии и составу зальбанды. Все жилы содержат касситерит и до 3–8% сульфидов, среди которых преобладают арсенопирит, халькопирит, сфалерит, пирротин, галенит. Одна из жил повышенной мощности (20–30 см) содержит до 15% арсенопирита и вольфрамита.

Сульфиды распределены в жилах и околожилных грейзенах неравномерно, в виде вкрапленности и полиминеральных скоплений. Наблюдаются крупнозернистые гнезда и линзы арсенопирита и халькопирита размером 1–12 см, тонкие прожилки и небольшие аллотриоморфнозернистые гнезда халькопирита и пирротина с мелкими (до 3–4 мм) выделениями сфалерита (рис. 1). Установлена более поздняя кристаллизация пирротина и халькопирита по отношению к арсенопириту. Сфалерит и пирротин образуют сростки размером до 0.5–1 см, в основном сфалерит представлен включениями или каймами в пирротине.

При обследовании сульфидных гнезд в жилах месторождения был впервые найден феррокёстерит. Минерал представлен субизометрическими и прожилковидными выделениями с поперечником 5–20 мкм в краевых частях выделений пирротина и высокожелезистого сфалерита – марматита (Fe/Zn 0.20–0.29), на их границе с жильными минералами – кварцем, топазом и флюоритом (рис. 2). Внутреннее строение феррокёстерита однородное. Минеральных включений размером более 6 нм не выявлено. Феррокёстерит стехиометрически соответствует эталонам из месторождений Клига в Корнуолле (Kissin, Owens, 1989) и Маунт-Плезант в Канаде (Sinclair et al., 2006) (табл. 1).

Особенностью приамурского феррокёстерита является высокое атомное отношение Fe/(Fe + Zn) 0.73–0.92. Для сравнения в кёстерите Кёстерского и других грейзеновых месторождений это отношение составляет 0.14–0.36. Изученный феррокёстерит отличается от табличного небольшим дефицитом меди, избытком железа, обеднен примесями индия и серебра, а также других малых элементов (Cd, Bi, As, Se), характерных для его аналогов из оловорудных месторождений мира.

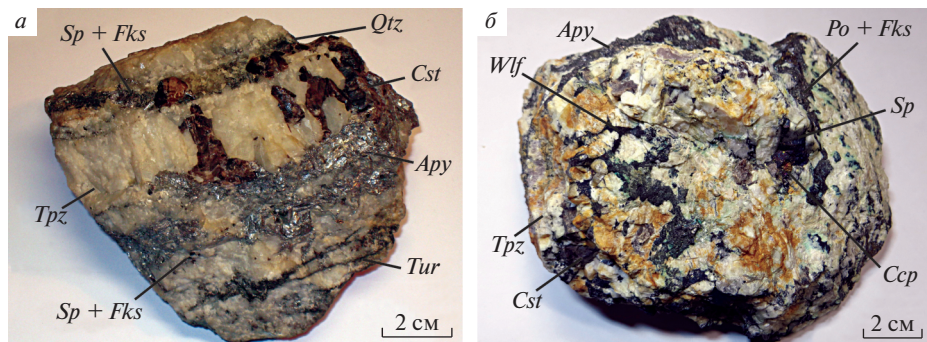


Рис. 1. Топазовые жилы с касситеритом, вольфрамитом, сульфидами и феррокёстеритом из цвистеров Правоурмийского месторождения, штольня № 5. *а* – топазовая жила с касситеритом, арсенопиритом, с гнездами сфалерита, содержащими выделения феррокёстерита, и прожилками турмалина; *б* – топазовая жила с касситеритом, вольфрамитом, арсенопиритом, халькопиритом, с гнездами сфалерита и пирротина, содержащими выделения феррокёстерита. Апу – арсенопирит, Сср – халькопирит, Сст – касситерит, Fks – феррокёстерит, По – пирротин, Sp – сфалерит, Trz – топаз, Тур – турмалин, Qtz – кварц, Wlf – вольфрамит.

Fig. 1. Topaz veins with cassiterite, wolframite, sulfides, and ferrokösterite from zwitter of the Pravouriyskoye deposit.

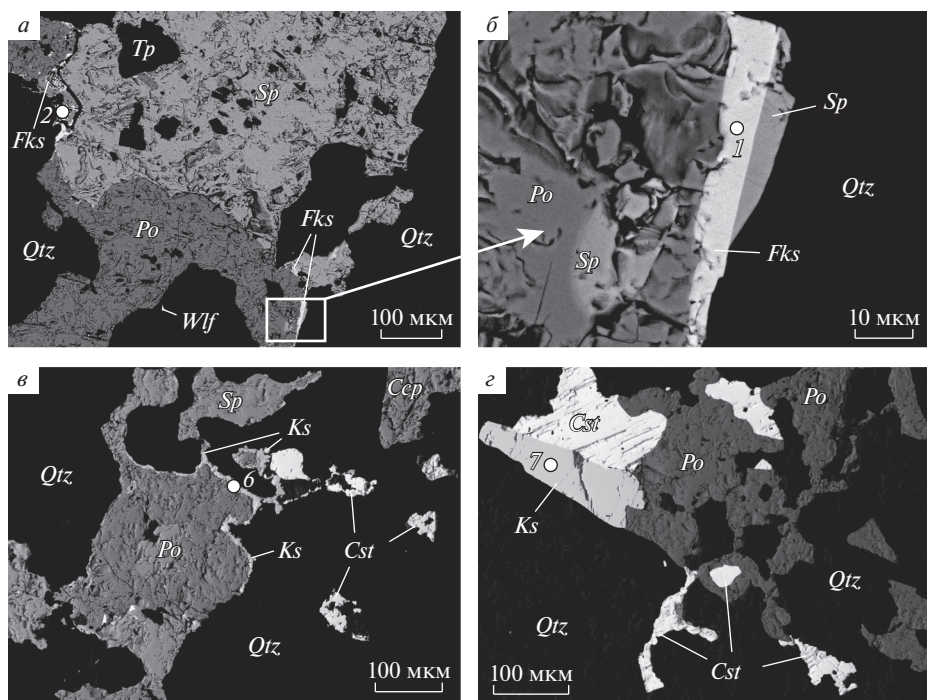


Рис. 2. Феррокёстерит и кёстерит в грейзенах, сопровождающих литий-фтористые граниты. Изображения в обратно-отраженных электронах. *а* – выделения феррокёстерита на контакте пирротина и железистого сфалерита в кварц-топазовой жиле, месторождение Правоурмийское; *б* – фрагмент рис. *а*: прожилок феррокёстерита; *в* – обрастание пирротина кёстеритом на контакте с касситеритом и железистым сфалеритом в кварцевом прожилке, месторождение Кёстер; *г* – сросток кёстерита с касситеритом и пирротинном в касситерит-кварцевом прожилке, месторождение Кёстер. Сср – халькопирит, Cst – касситерит, Fks – феррокёстерит, Gп – галенит, Ks – кёстерит, По – пирротин, Sp – сфалерит, Tr – топаз, Qtz – кварц, Wlf – вольфрамит. Кружками показаны точки зондирования, номера точек соответствуют номерам анализов в таблице.

Fig. 2. Ferrokösterite and kösterite in greisen associated with Li–F granites.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) феррокёстерита и кёстерита в грейзенах, сопровождающих литий-фтористые граниты**Table 1.** Chemical composition (wt %) of ferrokösterite and kösterite in greisen associated with Li–F granites

№	Cu	Ag	Fe	Mn	Zn	Sn	In	S	Сумма	Формула
Феррокёстерит										
1	27.01	–	12.91	–	2.78	26.96	–	30.18	99.44	$\text{Cu}_{1.83}(\text{Fe}_{1.00}\text{Zn}_{0.18})\text{Sn}_{0.98}\text{S}_{4.01}$
2	28.72	–	11.45	0.06	1.87	27.33	–	29.19	98.63	$\text{Cu}_{1.98}(\text{Fe}_{0.90}\text{Zn}_{0.13})\text{Sn}_{1.01}\text{S}_{3.99}$
3	27.67	–	12.54	0.00	2.03	27.19	–	29.68	99.11	$\text{Cu}_{1.89}(\text{Fe}_{0.97}\text{Zn}_{0.13})\text{Sn}_{0.99}\text{S}_{4.01}$
4	27.56	0.11	9.95	0.01	6.36	25.69	0.39	29.36	99.87	$\text{Cu}_{1.87}(\text{Fe}_{0.77}\text{Zn}_{0.42})(\text{Sn}_{0.94}\text{In}_{0.01})\text{S}_{3.96}$
5	29.50	–	11.30	–	1.80	27.90	0.03	29.90	100.43	$\text{Cu}_{1.99}(\text{Fe}_{0.87}\text{Zn}_{0.12})\text{Sn}_{1.01}\text{S}_{4.01}$
Кёстерит										
6	28.96	0.32	2.08	–	10.54	28.52	0.08	29.34	99.84	$(\text{Cu}_{2.01}\text{Ag}_{0.01})(\text{Fe}_{0.16}\text{Zn}_{0.71})\text{Sn}_{1.06}\text{S}_{4.04}$
7	28.28	0.09	1.59	0.01	9.96	30.18	0.03	28.01	98.14	$\text{Cu}_{2.03}(\text{Fe}_{0.13}\text{Zn}_{0.69})\text{Sn}_{1.16}\text{S}_{3.98}$
8	28.81	0.19	2.60	0.01	10.86	28.02	0.06	29.01	99.56	$(\text{Cu}_{2.00}\text{Ag}_{0.01})(\text{Fe}_{0.21}\text{Zn}_{0.73})\text{Sn}_{1.04}\text{S}_{4.00}$
9	29.20	–	4.50	–	9.40	27.20	–	28.90	99.20	$\text{Cu}_{2.03}(\text{Fe}_{0.36}\text{Zn}_{0.63})\text{Sn}_{1.01}\text{S}_{3.97}$
10	29.00	0.42	4.40	–	9.60	27.00	0.13	29.20	99.85	$(\text{Cu}_{2.00}\text{Ag}_{0.02})(\text{Fe}_{0.35}\text{Zn}_{0.64})\text{Sn}_{1.00}\text{S}_{3.99}$

Примечание. № – месторождения: 1–3 – Правоурмийское, Приамурье (данные авторов; 3 – среднее, 16 проб); 4 – Маунт-Плезант, Канада (Sinclair, 2006; имеются примеси Bi + As + Se 0.36%); 5 – Клига, Великобритания (первоначальное местонахождение феррокёстерита; Kissin, Owens, 1989); 6–8 – Кёстер, Якутия (первоначальное местонахождение кёстерита; данные авторов; 8 – среднее, 7 проб); 9 – Тигриное, Приморье (Попова и др., 2013); 10 – Циннвальд, Германия (Kissin, Owens, 1989; имеется примесь Cd 0.10%). Коэффициенты в формулах рассчитаны на 8 атомов. Прочерк – содержание элементов ниже пределов обнаружения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования позволили подтвердить наличие и ранее описанные особенности кёстерита (Иванов, Пятенко, 1959) в грейзенах месторождения Кёстер, сопровождающих Li–F граниты (рис. 2, в, г; табл. 1). В грейзенах Правоурмийского месторождения, связанных с Li–F гранитами, найден феррокёстерит в ассоциации с касситеритом, марматитом, пирротином и арсенопиритом (рис. 1, 2, а, б). Образование феррокёстерита вместо кёстерита объясняется высокой железистостью минералообразующих флюидов, зафиксированной в обилии железосодержащих минералов. Типоморфными признаками изучаемого минерала являются высокая железистость и дефицит характерных для него примесей In, Ag, Cd, Bi, As, Se. Недостаток примесей можно объяснить преимущественной концентрацией указанных металлов в составе собственных минералов, а также сфалерита и пирротина, ассоциирующих с феррокёстеритом. Кроме того, In, Ag, Bi концентрируются в минералах метасоматитов более глубоких горизонтов, чем уровень штольни № 5, где был найден новый сульфостаннат.

Рудная зональность Правоурмийской рудной залежи обусловлена сменой по восстанию ассоциации (Mo, W, Sn, Nb, V) медно-оловянной (Sn, Cu, In, Bi, Ag) и полиметаллической (Zn, Sn, Pb, Sb) ассоциациями (Гульбин, Евангулова, 1987). Ряд вертикальной зональности (снизу вверх): молибденит, вольфрамит → касситерит, арсенопирит → халькопирит, станноидит, моусонит → пирротин, сфалерит, станнин, феррокёстерит, галенит, пирит, стибнит. Находка феррокёстерита на восточном фланге месторождения не случайна. Она связана со склонением рудных тел на восток и уменьшением в этом направлении их эрозионного среза. Феррокёстерит обнаружен на самом верхнем ярусе грейзеново-рудной колонны, обогащенной полиметаллами, и на восточном фланге рудной зоны сменяет в составе сульфостаннатов станноидит и станнин. Замена станнина феррокёстеритом происходит путем обмена катионов $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zn}$ в парагенезисе станнин–сфалерит с образованием парагенезиса феррокёстерит–марматит (Осадчий, Сорокин, 1989).

Примечательно, что ранее в цвиттерах Правоурмийского рудного поля уже были установлены цинксодержащие минералы – сакураит и ганит. Сходная ситуация наблюдается и на месторождении Кёстер, где кёстерит приурочен к верхней части грей-

зенов рудной залежи, вытесняя станнин в составе комплекса сульфидов, и ассоциирует с касситеритом, сфалеритом, пирротином и арсенопиритом (Кокунин, 2011). Следует отметить, что, несмотря на свое название, феррокёстерит является полиморфной модификацией станнина. Граница между кёстеритом и феррокёстеритом находится, по нашим данным, вблизи отношения $Fe/(Fe + Zn)$ равного 0.73.

Большой практический интерес к кёстериту связан с его полупроводниковыми свойствами, делающими его перспективным многокомпонентным материалом для фотоэнергетики (Wallace et al., 2017; Dhawale et al., 2019). Учитывая высокие перспективы применения синтетического кёстерита для производства солнечных батарей, следует исследовать феррокёстерит как вероятный природный прототип нового оптоэлектронного материала для преобразования солнечной энергии в электричество. Можно предположить, что полупроводниковые свойства минерала определяются соотношением атомов железа в двух- и трехвалентном состоянии, которое отражает степень изоморфизма $Zn \leftrightarrow Fe$ (Бортников, Евстигнеева, 2003) и должно изменяться в ряду кёстерит–феррокёстерит.

Сульфостаннаты в грейзенах, сопровождающих литий-фтористые граниты. Метасоматиты грейзеновой формации, связанные с лейкогранитами, характеризуются в основном литофильной геохимической специализацией (F, Sn, W, Mo, Be, Nb, Ta, Rb, Li). Наличие в них халькофильной сульфидной минерализации (S, Cu, Zn, As, Ag, In, Pb) не характерно и связано с поздними стадиями гидротермального процесса (Плюшев и др., 2012). Вместе с тем, крупные редкометалльно-оловорудные месторождения, сопряженные с литий-фтористыми гранитами (Эренфридерсдорф, Германия; Бага-Газрын, Монголия; Маунт-Плезант, Канада; Лост-Ривер, Аляска; Одинокое, Якутия; Тигриное, Приморье и др.), сложены топазово-темнослюдистыми грейзенами – цвиттерами, содержащими значительное количество сульфидов. Цвиттеры входят в состав характерных метасоматических комплексов, включающих турмалиновые и хлоритовые метасоматиты и имеющих смешанную литохалькофильную специализацию (Алексеев, 2014).

В составе сульфидов цвиттер-турмалинитовых комплексов преобладают арсенопирит, лёллингит, халькопирит, висмутин, сфалерит, пирротин, галенит. Яркой минералогической чертой метасоматитов, сопровождающих Li–F граниты, является наличие сульфостаннатов: станнина, станноидита, моусонита, кёстерита, сакураиита, черниита (Parrish, 1977; Kissin, Owens, 1989; Семяняк и др., 1994; Moura et al., 2007; Кокунин, 2011; Алексеев, 2014; Гаськов и др., 2017). В частности, на Правоурмийском редкометалльно-оловянном месторождении, связанном с одноименным комплексом Li–F гранитов, выделена ассоциация сульфостаннатов в турмалинитах – станнин, станноидит, моусонит (Гульбин, Евангулова, 1987; Семяняк и др., 1994). В цвиттерах верхнерудного яруса установлены станнин, сакураиит (Алексеев, 2014), а в данной статье описан феррокёстерит.

Кёстерит и феррокёстерит в крупных редкометалльно-оловянных грейзеновых месторождениях. Кёстерит встречается в двух типах минеральных ассоциаций. В Южной Америке, Европе, Китае, Якутии известны месторождения низкотемпературных Sn–Ag–Zn-сульфидных руд кёстеритом и обычным тетрагональным станнином (Gaspar, 2002; Anikina et al., 2007; Liu et al., 2016; Jiménez-Franco et al., 2018; Slater et al., 2019; и др.). В то же время расширяется список находок кёстерита в грейзеновых месторождениях Дальнего Востока России, Канады с высокотемпературными парагенезисами топаза, касситерита, арсенопирита, вольфрамита, кёстерита и кубического станнина (Бонштедт-Куплетская, 1958; Parrish, 1977; Cerny, Harris, 1978; Кокунин, 2011; Попова и др., 2013). На относительно высокотемпературный генезис кёстерита указывают и его структурные особенности: тенденция к повышению симметрии решетки вследствие неупорядоченного распределения атомов металлов в тетраэдрических пустотах кубической упаковки атомов серы (Иванов, Пятенко, 1959).

Феррокёстерит также установлен в обстановках двух типов: в сульфидно-касситеритовых месторождениях Южной Америки (Keutsch, Brodtkorb, 2008; Makovicky et al., 2018; и др.) и в относительно высокотемпературных месторождениях Южной Америки, Канады, Великобритании, совмещающих грейзеново-арсенопиритовую и гидротермальную полиметалльно-сульфидную минерализацию (Kissin, Owens, 1989; Betterton et al., 1998; Sinclair et al., 2006; Torges et al., 2019). Появление кёстерита и феррокёстерита в ассоциации с редкометалльными минералами касситерит-кварцевой формации отражает увеличение концентрации Cu, Zn, S и окислительно-восстановительного потенциала на поздних стадиях грейзенового процесса.

В российском секторе Тихоокеанского рудного пояса грейзеновые месторождения кварц-касситеритовой формации и сопутствующие касситерит-сульфидные месторождения с кёстеритовой минерализацией генетически связаны с интрузиями “поперечных рядов”, сложенными наиболее дифференцированными гранитоидами, в том числе Li–F гранитами (Anikina et al., 2007; Кокунин, 2011; Попова и др., 2013; Алексеев, 2014). С позиций геодинамики рассматриваемые грейзеново-магматические системы (Яно-Адычанский район в Якутии, Баджальский район в Приамурье, Арминский район в Приморье, Корнуолл в Великобритании, Маунт-Плезант в Канаде и др.) развиваются во внутренней задуговой области континентальной окраины по границам стабильных геоблоков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно считать установленным факт приуроченности кёстерита и феррокёстерита к грейзеновым месторождениям, связанным с литий-фтористыми гранитами. Как правило, это крупные месторождения олова, вольфрама и редких металлов: Маунт-Плезант (Канада), Циннвальд (Германия), Клига (Англия). На Дальнем Востоке России к таким объектам относятся Кёстер (Якутия), Тигриное (Приморье), Правоурмийское (Приамурье).

Изученный кёстерит из места первоначальной находки полностью соответствует более ранним описаниям (Киселев, 1948; Орлова, 1956; Иванов, Пятенко, 1959). Феррокёстерит из грейзенов Правоурмийского месторождения характеризуется высокой железистостью и дефицитом типовых примесей In, Ag, Cd, Bi, As, Se. Кёстерит и феррокёстерит образуют ассоциацию с касситеритом, сфалеритом, пирротином и арсенопиритом и возникают на верхних ярусах грейзеновых рудных залежей, вытесняя другие сульфостаннаты.

Рекомендуется рассматривать кёстерит и феррокёстерит как минералы-индикаторы масштабного редкометалльно-оловянного рудогенеза. Следует исследовать феррокёстерит как вероятный природный прототип нового оптоэлектронного материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.И. Литий-фтористые граниты Дальнего Востока. СПб: Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”, 2014. 244 с.
- Бонштедт-Куплетская Э.М. Новые минералы // ЗВМО. 1958. Ч. 87. Вып. 1. С. 76–84.
- Бортников Н.С., Евстигнеева Т.Л. Кристаллохимия, устойчивость и условия образования сульфидов со сфалеритоподобной кристаллической структурой // Геол. рудн. месторождений. 2003. Т. 45. № 2. С. 152–172.
- Бродская Р.Л., Марин Ю.Б. Онтогенетический анализ на микро- и наноуровне минеральных индивидов и агрегатов для реставрации условий рудообразования и оценки технологических свойств минеральной сырья // Записки Горного института. 2016. Т. 219. С. 369–376.
- Гавриленко В.В., Марин Ю.Б., Панова Е.Г., Левский Л.К. Минералого-геохимические признаки крупных и уникальных месторождений, ассоциирующихся с гранитным магматизмом // ЗРМО. 2000. № 2. С. 1–9.

Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.И., Павлова Г.А., Гвоздев В.И. Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России // Геол. рудн. месторождений. **2017**. Т. 59. № 1. С. 62–74.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. В 2 кн. / Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, **2006**. Кн. 2. С. 573–981.

Гулбин Ю.Л., Евангулова Е.Б. Гидротермально-метасоматические образования Правоурмийского месторождения // Записки ЛГИ. **1987**. Т. 112. С. 39–50.

Иванов В.В., Пятенко Ю.А. О так называемом кёстерите // ЗВМО. Вып. 2. **1959**. С. 165–168.

Киселев А.И. Серебро-цинковый станнин из месторождения Арга-Ыннах-Хайской интрузии в бассейне р. Яны. Матер. по геологии и полезным ископаемым северо-востока СССР. Магадан. **1948**. Вып. 3. С. 113–117.

Кокунин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // Отечественная геология. **2011**. № 1. С. 72–82.

Марин Ю.Б. О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза // ЗРМО. **2020**. № 4. С. 1–15.

Орлова З.В. Сборник химических анализов руд и минералов месторождений полезных ископаемых северо-востока СССР // Тр. Всесоюзн. Магаданск. н.-и. института. **1956**. Т. 2. С. 76.

Осадчий Е.Г., Сорокин В.И. Станнинсодержащие сульфидные системы. М.: Наука, **1989**. 136 с.

Плющев Е.В., Шатов В.В., Кашин С.В. Металлогения гидротермально-метасоматических образований. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, **2012**. Труды ВСЕГЕИ. Новая серия. Т. 354. 560 с.

Попова В.И., Попов В.А., Коростелев П.Г., Орловский В.В. Минералогия руд W–Sn-месторождения Тигриное на Сихотэ-Алине и перспективы его освоения. Екатеринбург: РИО УрО РАН, **2013**. 132 с.

Семяк Б.И., Недашковский А.П., Никулин Н.Н. Минералы индия в рудах Правоурмийского месторождения (Дальний Восток России) // Геол. рудн. месторождений. **1994**. Т. 13. № 3. С. 230–236.

Хомяков А.П. Минералы-эндемики как индикаторы высокопродуктивных рудогенерирующих процессов // Новые идеи и концепции в минералогии. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, **2002**. С. 232–233.

Ferrokästerite and Kästerite in Greisen Associated with Li–F Granites of the Russian Far East

V. I. Alekseev^{a,*} and Yu. B. Marin^a

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

Typomorphic features and origin of ferrokästerite and kästerite from greisen deposits of Russian Far East associated with Li–F granites are considered. The composition of kästerite from greisen of type locality – the Käster deposit (Yakutia) is described. Parameters of the mineral correspond to earlier descriptions. The special attention is given to the composition of ferrokästerite from greisen (zwitter) of the Pravourmiyskoye deposit (Amur River region). Ferrokästerite has the high ratio of Fe/(Fe + Zn) (0.73–0.92) and deficiency of typical minor elements In, Ag, Cd, Bi, As, Se. Kästerite and ferrokästerite are associated with cassiterite, sphalerite, pyrrhotite, arsenopyrite and occur on the top level of greisen ore deposits where they supersede others sulfostannates. The comparative analysis of kästerite and ferrokästerite from the Far East with sulfostannates in greisen, accompanying Li–F granites is carried out. It has been suggested that the kästerite and ferrokästerite can be used as mineral indicators of the large rare-metal-tin ore deposits. It is necessary to investigate ferrokästerite as a probable natural prototype of the optoelectronic material for manufacture of solar cells.

Keywords: ferrokästerite, kästerite, sulfostannates, greisen deposits, Li–F granites, Pravourmiyskoye deposit, Amur River region, Käster deposit, Yakutia

REFERENCES

Alekseev V.I. Lithium-fluoric granites of the Far East. Saint Petersburg: Saint-Petersburg Mining University, **2014**. 244 p. (in Russian).

Anikina E.Y., Bortnikov N.S., Gamyarin G.N. Hecartite and stannite-kesterite series from silver-lead-zinc deposits of the Kolyma-Verkhoyansk fold belt: Implications for ore genesis. In: *9th Biennial Meet. Soc. Geol. Applied Miner. Deposits*. Dublin, Ireland, August 20–23. **2007**. Vol. 1. P. 1291–1294.

Betterton J., Green D.I., Jewson C., Spratt J., Tandy P. The composition and structure of jeanbandyite and natanite. *Miner. Mag.* **1998**. Vol. 62. P. 707–712.

- Bonshtedt-Kupletskeya E.M.* New minerals. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1958**. N 1. P. 76–84 (in Russian).
- Bortnikov N.S., Evstigneeva T.L.* Crystal chemistry, stability, and formation conditions of sulfides with sphalerite-like crystal structures. *Geol. Ore Deposits*. **2003**. Vol. 45. N 2. P. 133–150 (in Russian).
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B.* Ontogenetic analysis of mineral individuals and aggregates at micro- and nanolevel for the restoration of ore-forming conditions and assessment of mineral raw technological properties. *J. Mining Inst.* **2016**. Vol. 219. P. 369–376 (in Russian).
- Černý P., Harris D.C.* The Tango pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XI. Native elements, alloys, sulfides and sulfosalts. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. N 4. P. 640–625.
- Dhawale D.S., Ali A., Lokhande A.C.* Impact of various dopant elements on the properties of kesterite compounds for solar cell applications: a status review. *Sustainable energy & fuels*. **2019**. Vol. 3. N 6. P. 1365–1383.
- Gaskov I.V., Vladimirov A.G., Pavlova G.A., Khanchuk A.I., Gvozdev V.I.* Distribution of indium in ores of some base metal and tin-sulfide deposits in Siberia and the Russian Far East. *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. N 1. P. 56–67 (in Russian).
- Gaspar O.C.* Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves–Corvo Ores, Portugal: insight into their genesis. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 611–636.
- Gavrilenko V.V., Marin Yu.B., Panova E.G., Levsky L.K.* Mineralogy-geochemical signs of large and unique deposits, associated with granite magmatism. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. N 2. P. 1–9 (in Russian).
- Geodynamics, magmatism and metallogeny of The Russian East. Ed. by A.I. Khanchuk. Vladivostok: Dalnauka, **2006**. Vol. 2. P. 573–981 (in Russian).
- Gulbin Yu.L., Evangulova E.B.* Hydrothermal-metasomatic formations of the Pravourmiysky deposit. *Zapiski LGI (J. Mining Inst.)*. **1987**. Vol. 112. P. 39–50 (in Russian).
- Ivanov V.V., Pyatenko Yu.A.* On the so-called kesterite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1959**. N 2. P. 165–168 (in Russian).
- Jiménez-Franco A., Alfonso P., Canet C., Trujillo J.E.* Mineral chemistry of In-bearing minerals in the Santa Fe mining district, Bolivia. *Andean Geology*. **2018**. Vol. 45. N. 3. P. 410–432.
- Keutsch F., Brodtkorb M.D.* Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. *J. South American Earth Sci.* **2008**. Vol. 25. N 4. P. 485–491.
- Khomyakov A.P.* Mineral endemics as indicators of high-productive ore parent processes. In: *New ideas and concepts in mineralogy*. Syktyvkar: Geology Institute of Komi Science Center, Ural Branch RAS, **2002**. P. 232–233 (in Russian).
- Kiselev A.I.* Silver-zincian stannite from a deposit of the Arga-Ynnakh-Khaysky intrusion in the basin of Yana river. In: *Mater. Geol. Miner. Res. northeast USSR*. Magadan, **1948**. N 3. P. 113–117 (in Russian).
- Kissin S.A., Owens D.R.* The relatives of stannite in the light of new data. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. N. 4. P. 673–688.
- Kokunin M.V.* Rare minerals of the forgotten deposit. *Native Geology*. **2011**. N 1. P. 72–82 (in Russian).
- Liu W.Y., Cook N.J., Ciobanu C.L., Yu L., Qiu X.P., Chen Y.C.* Mineralogy of tin-sulfides in the Zijinshan porphyry-epithermal system, Fujian Province, China. *Ore Geology Rev.* **2016**. Vol. 72. N 1. P. 682–698.
- Makovicky E., Topa D., Paar W.H.* The definition and crystal structure of clino-oscar Kempfite, $\text{Ag}_{15}\text{Pb}_6\text{Sb}_{21}\text{Bi}_{18}\text{S}_{72}$. *Europ. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 569–579.
- Marin Yu.B.* Mineralogical studies and the use of mineralogical information when solving problems of petro- and ore-genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 4. P. 1–15 (in Russian).
- Moura M.A., Botelho N.F., Carvalho de Mendonca F.* The indium-rich sulfides and rare arsenates of the Sn–In mineralized Mangabeira A-type granite, central Brazil. *Canad. Miner.* **2007**. Vol. 45. N 3. P. 485–496.
- Orlova Z.V.* Collected book of chemical analyses of ores and minerals from ore deposits of the northeast USSR. *Proc. All-Union. Magadan research institute*. **1956**. Vol. 2. P. 76 (in Russian).
- Osadchii E.G., Sorokin V.I.* Stannite bearing sulphide systems. Moscow: Nauka, **1989**. 136 p. (in Russian).
- Parrish I.S.* Mineral catalog for the Mount Pleasant deposit of Brunswick tin mines. *Canad. Miner.* **1977**. Vol. 15. P. 121–126.
- Plyushehev E.V., Shatov V.V., Kashin S.V.* Metallogeny of hydrothermal-metasomatic formations. Saint-Petersburg: VSEGEI, **2012**. *Proc. VSEGEI. A new series*. Vol. 354. 560 p.
- Semenyak B.I., Nedashkovskii A.P., Nikulin N.N.* Minerals of indium in ores of the Pravourmiysky deposit (Russian Far East). *Geol. Ore Deposits*. **1994**. Vol. 13. N 3. P. 230–236 (in Russian).
- Sinclair W.D., Kooiman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M.* Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Ore Geol. Rev.* **2006**. Vol. 28. N 1. P. 123–145.
- Slater E.T., McDonald A.M., Kontak D.J.* Resolving primary and retrograde sulfide and sulfosalts textures in the epithermal Ag–Zn–Pb–Sn-rich Cortaderas zone, Pirquitas mine, Argentina. *Canad. Miner.* **2019**. Vol. 57. N 1. P. 117–143.
- Torres B., Melgarejo J.C., Torró L., Camprubí A., Castillo-Oliver M., Artiaga D., Campeny M., Tauler E., Jiménez-Franco A., Alfonso P., Arce-Burgos O.R.* The Poopó polymetallic epithermal deposit, Bolivia: Mineralogy, genetic constraints, and distribution of critical elements. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 8. 472.
- Wallace S.K., Mitzi D.B., Walsh A.* The steady rise of kesterite solar cells. *ACS Energy Letters*. **2017**. Vol. 2. N 4. P. 776–779.