

МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ

УДК 553.411.071, 553.08, 553.2

V-Nb-W-СОДЕРЖАЩИЙ РУТИЛ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАЛЬВЕЕМ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИНДИКАТОР РУДОНОСНОСТИ

Р.А. Максаров¹, А.Г. Дорошкевич^{2,3,4}, И.Р. Прокопьев^{3,5}, Ю.О. Редин³, В.В. Потапов^{3,5}



¹ АО «Рудник Каральвеем», Билибино, Россия

² Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ, Россия

³ Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

⁴ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁵ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

Приведены результаты исследования рутила из кварцевых жил и метасоматитов по габбро-долеритам золоторудного месторождения Каральвеем. Минерал содержит примеси W, Nb, Fe и V, что характерно для рутилов месторождений золота. Проведено сопоставление с рутилом золоторудных месторождений мира, определены схемы изоморфных замещений, рассмотрена возможность использования минерала как индикатора условий образования и применения в шлиховых исследованиях для поисков новых месторождений золота на северо-востоке России.

Ключевые слова: рутил, минерал-индикатор, элементы-примеси, вольфрам, золоторудное месторождение, Каральвеем.

Введение

Рутил является типичным аксессуарным минералом различных генетических типов пород, в том числе пород гидротермальных рудных месторождений. Наличие в составе минерала примесей может отражать значимые концентрации этих элементов в минералообразующей среде. Примесь Сг в рутиле является типичной для основных пород, W – в минерале гранитоидов и связанных с ними золоторудных месторождений, пропицитов медно-порфировых месторождений, а аномально высокие Nb и V – в минерале медно-порфировых месторождений и в метаморфогенных рутилах [Clark, Williams-Jones, 2004; Meinhold, 2010]. Кроме того, рутил, содержащий вышеперечисленные примеси в составе, может быть использован как потенциальный индикатор при поисках золоторудных месторождений, как, например, пироп и хромит определенного состава используются для поисков и разведки алмазоносных кимберлитов. Так, например, благодаря изучению (V-W-Sb)-содержащего рутила была оконтурена продуктивная рудная зона на золоторудном месторождении Хемло в Канаде [Harris, 1989], а изучение геохимии рутила в богатых золотоносных рудах Шарлет и Биг Белл рудного района Калгури (Западная Австралия) позволило различить промышленно значимые и перспективные проявления золота в регионе [Scott, Radford, 2007; Scott et al., 2011].

В статье рассмотрены проанализированные составы рутила из различных типов руд (метасомати-

ческого и кварцево-жильного) золоторудного месторождения Каральвеем (Центральный и Русловый участки) для проверки идеи, что микроэлементы в рутиле могут являться индикаторами условий образования золотого оруденения и быть полезными для поисков и разведки месторождений золота на северо-востоке России, одной из крупнейших областей добычи золота.

Краткая геологическая характеристика месторождения Каральвеем

Золоторудное месторождение Каральвеем входит в состав Каральвеевского рудного поля и располагается в бассейне р. Малый Анной в центральной части Кепервеевской гряды Аннойского нагорья, в 18 км западнее г. Билибино (Чукотский автономный округ).

Рудное поле приурочено к антиклинальной складке с крутым падением оси на юго-запад, и в его пределах широко развиты разрывы северо-западного, северо-восточного и субширотного направления (рис. 1). В пределах рудного поля преобладающими являются золото-кварцевые жилы, локализованные в силле габбро-долеритов, также отмечаются золотоносные метасоматические зоны.

Осадочные породы (песчаники, алевролиты, кремнисто-хлоритовые, серицит-хлоритовые, глинистые сланцы) рудного поля слагают непрерывный разрез терригенных триасовых отложений (кепервеевская и пауктуваамская свиты) общей мощностью до 2 900 м.

Породы субсогласно или косослоисто прорываются ранне-среднетриасовыми силлами и дайками габбро-долеритов, которые протягиваются непрерывной по-

лосой северо-западного простирания через всю площадь месторождения (рис. 1). В поле также отмечаются редкие дайки раннемеловых (?) диоритов.

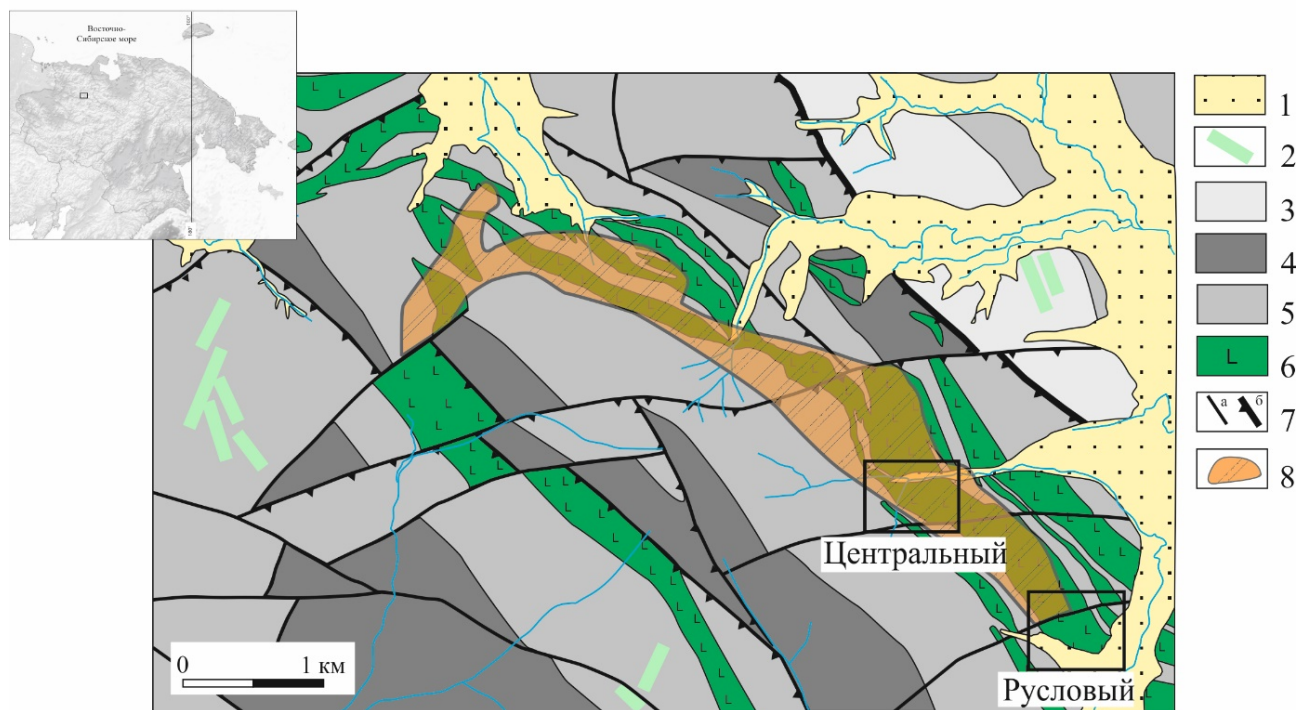


Рис. 1. Схема геологического строения месторождения Каральвеем и расположение участков исследования (Центральный и Русловый участки) [по Оперативный подсчет..., 2017]

1 – современные аллювиальные отложения (галечник, гравий, песок); 2 – дайки диоритов, K_1 ; 3 – отложения пауктуваамской свиты (песчаники, алевролиты, сланцы углистые), T_3 ; 4–5 – отложения кепервеемской свиты, верхняя (4) и нижняя (5) подсвиты (песчаники, алевролиты, карбонатные стяжения), T_1 ; 6 – силлы, дайки долеритов, габбро-долеритов, T_{1-2} ; 7 – сбросы (а), вбросы (б); 8 – контур рудной зоны с метасоматитами и кварцевыми жилами

Fig. 1. The scheme of the geological structure of the Karalveem deposit and the location of the study areas (Central and Channel areas) [by Operativnyy podschet..., 2017]

1 – modern alluvial deposits (pebble, gravel, sand); 2 – diorite dikes, K_1 ; 3 – deposits of the Pauktuvaam suite (sandstones, siltstones, carbonaceous shales), T_3 ; 4–5 – deposits of the Kerpveemskaya suite, upper (4) and lower (5) subformations (sandstones, siltstones, carbonate concretions), T_1 ; 6 – sills, dikes of dolerites, gabbro-dolerites, T_{1-2} ; 7 – discharges (a), throws (b); 8 – outline of the ore zone with metasomatites and quartz veins

Габбро-долериты – это мелко-среднезернистые серые, серо-зеленые породы массивной до трахитовидной текстуры. Основными минералами пород являются плагиоклаз (50–55 %), клинопироксен (порядка 35 %) и калиевый полевой шпат (5–10 %); в породе также присутствуют стекловатый мезостазис (3–5 %), апатит (до 5 %) и рудные минералы (порядка 2–5 %). Среди аксессуарных минералов установлены циркон, титанит, бадделеит. К рудным минералам относятся ильменит, магнетит, пирротин. Ильменит характеризуется незначительными вариациями TiO_2 (49–51,5 мас. %), из примесей иногда отмечается MnO (до 0,6 мас. %).

Золото-кварцевые жилы (Русловый и Центральный участки) имеют мощность от 0,2 до 4 м с прослеженной длиной по простиранию от сотен метров до 1 км. Морфология жил осложнена чередованием

пережимов и раздувов, иногда сложная сеть жил цементируют блоки вмещающих пород. Контакты жил с вмещающими породами четкие, волнистые, извилистые, иногда тектонически сорванные. Околорудные метасоматические изменения габбро-долеритов варьируют в широких интервалах, в некоторых случаях достигая мощности 5 м. Осадочные породы в зальбандах жил хлоритизированы, карбонатизированы (до 0,5 м).

Золотоносные метасоматиты образуют зоны в габбро-долеритах, мощность которых колеблется от 0,1 м до 25 м при протяженности до 100 м. Зоны характеризуются северо-западным простиранием с довольно крутым (35–45°) падением на северо-восток (участок Центральный). В метасоматических зонах габбро-долериты нацело изменены и представлены карбонат-кварц-хлоритовым агрегатом, а

рудные минералы (пирит, халькопирит и др.) формируют вкрапленность, микропрожилки и гнездообразные скопления.

Методика исследования

Оптическое изучение руд и вмещающих габбро-долеритов проводилось в шлифах и АН-шлифах. Исследования соотношения минералов, распределения рудных компонентов в пределах минералов и минеральных включений в них изучалось с помощью электронного сканирующего микроскопа с энергодисперсионным спектрометром (EDS) MIRA 3 LMU (система микроанализа INCA Energy 450 XMax-80) в АН-шлифах и шашках, залитых в эпоксидную смолу. Условия EDS-анализа: ускоряющее напряжение – 20 кВ, ток электронного пучка – 1,5 нА, время набора спектров – 20–40 с. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся металлический Co. Рамановские исследования индивидуальных TiO_2 проведены на спектрометре LabRam HR800 Horiba Jobin Yvon, оборудованном оптическим микроскопом (Olympus BX41) в АН-шлифах. Для возбуждения спектров использовался лазер Ar^+ 514,5 нм. Для диагностики кристаллических фаз использовалась база данных спектров комбинационного рассеяния RRUFF (<http://rruff.info>). Химический состав рутила определялся на электронном микро-

зонде CAMEBAX-Micro в режиме волновой дисперсии (WDS) в АН-шлифах и шашках, залитых в эпоксидную смолу. Условия WDS-анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток – 20–40 нА, диаметр пучка – 2 мкм. В качестве стандартов были использованы $\text{LiNbO}_3\text{-REE}$ (Nb), TiO_2 (Ti), Fe_2O_3 (Fe), V_2O_5 (V), пироп (Al), FeWO_4 (W), SiO_2 (Si), диопсид (Mg), CuSbS_2 (Sb). Относительное стандартное отклонение – менее 2%.

Исследования выполнены на базе сертифицированного Аналитического центра коллективного пользования (АЦКП) многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

Результаты исследований

Для диагностики кристаллической структуры TiO_2 из золото-кварцевых жил и золотоносных метасоматитов была применена Рамановская спектроскопия. На рис. 2 показаны спектры исследуемых образцов TiO_2 из метасоматитов (1) и кварцевых жил (2) и спектр рутила (3) из базы данных RRUFF (<http://rruff.info>) в диапазоне 150–1100 cm^{-1} . В спектрах исследуемых зерен TiO_2 руд отмечаются отчетливые пики на 240, 445 и 611 cm^{-1} , которые схожи с таковыми для рутила из базы данных RRUFF (<http://rruff.info>), что позволяет утверждать присутствие рутила в рудах золото-кварцевых жил и золотоносных метасоматитов.

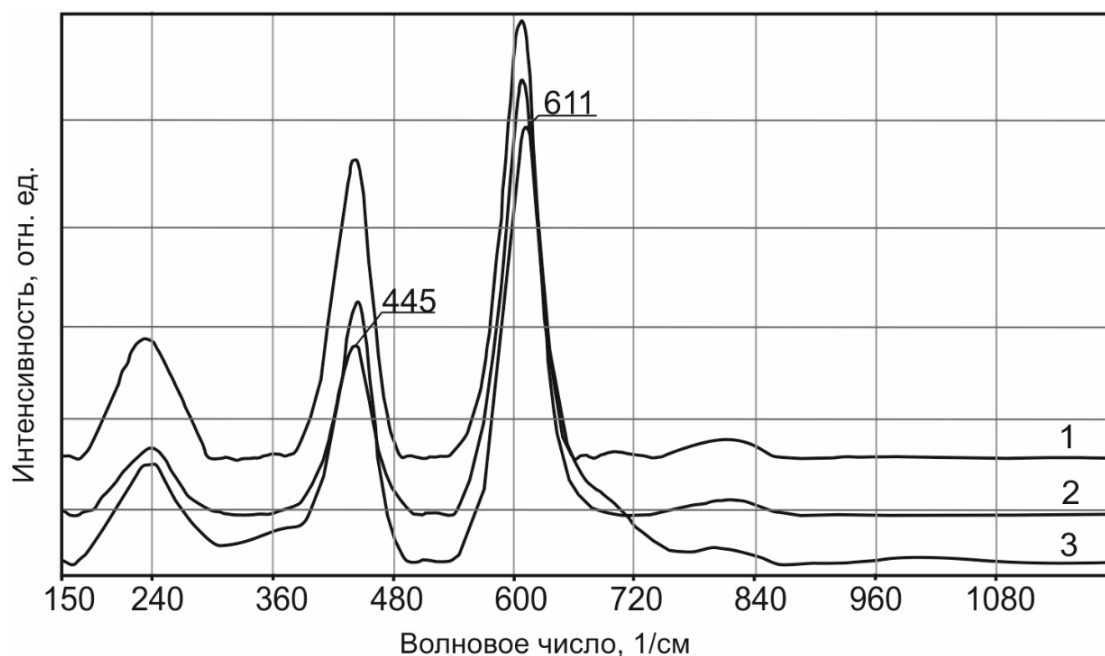


Рис. 2. Рамановские спектры рутила из золотоносных метасоматитов (1) и золото-кварцевых жил (2) и спектр рутила (3) из базы данных RRUFF (<http://rruff.info>)

Fig. 2. Raman spectra of rutile from gold-bearing metasomatites (1) and gold-quartz veins (2) and spectrum of rutile (3) from the database RRUFF (<http://rruff.info>)

В золото-кварцевых жилах основным нерудным минералом является кварц, второстепенные представлены кальцитом, доломитом и минералом группы хлорита. Главный рудообразующий минерал – арсенопирит, к второстепенным рудным относятся пирит I и II, рутил, галенит, халькопирит. Акцессорными являются ильменит, монацит-(Ce), ксенотим-(Y), сфалерит и самородное золото. Текстура руд – прожилково-вкрапленная; структура – гипидиоморфнозернистая, неравномерно-зернистая, мелко-среднезернистая. Количество рудных минералов редко превышает 10 %.

Арсенопирит и пирит-I находится в парагенетической ассоциации и представлены кристаллами размером от долей миллиметров до 1 см. Оба минерала обычно раздроблены и сцементированы более поздними сфалеритом, галенитом, пиритом-II, халькопиритом, рутилом и ильменитом. Сфалерит и галенит также присутствуют в виде отдельных зерен и их скоплений в основной нерудной массе. Самородное золото (с размером отдельных частиц от первых до десятых микрометров) представлено включениями в зернах, межзерновом пространстве и в трещинах в арсенопирите, а также в интерстициях рутиловых агрегатов.

Рутил присутствует как в виде отдельных кристаллов, так и их скоплений в основной массе (рис. 3, *a, b*). Скопления рутила тяготеют к краевым частям кристаллов арсенопирита и выполняют его межзерновые пространства (рис. 3, *c, d*). В изображениях обратно рассеянных электронов минерал характеризуется неоднородным внутренним строением, которое выражено в наличии хаотично расположенных пятнистых и полосчатых темных и светлых доменов (рис. 2, *e, f*).

В составе минерала всегда присутствует примесь железа (до 3 мас. % FeO, в среднем 2,4 мас. % FeO), вольфрама (до 5 мас. % WO₃, в среднем – 2 мас. % WO₃), ванадия (до 1 мас. % V₂O₅, в среднем – 0,8 мас. % V₂O₅), ниобия (до 4 мас. % Nb₂O₅, в среднем – 1,3 мас. % Nb₂O₅) и, в некоторых случаях, алюминия (до 0,5 мас. % Al₂O₃) (таблица). Светлые домены кристаллов рутила характеризуются наиболее высокими концентрациями ниобия и вольфрама по сравнению с темными частями. Точки составов рутила ложатся в область, которая является типичной для минерала золоторудных зон различных месторождений мира (рис. 4).

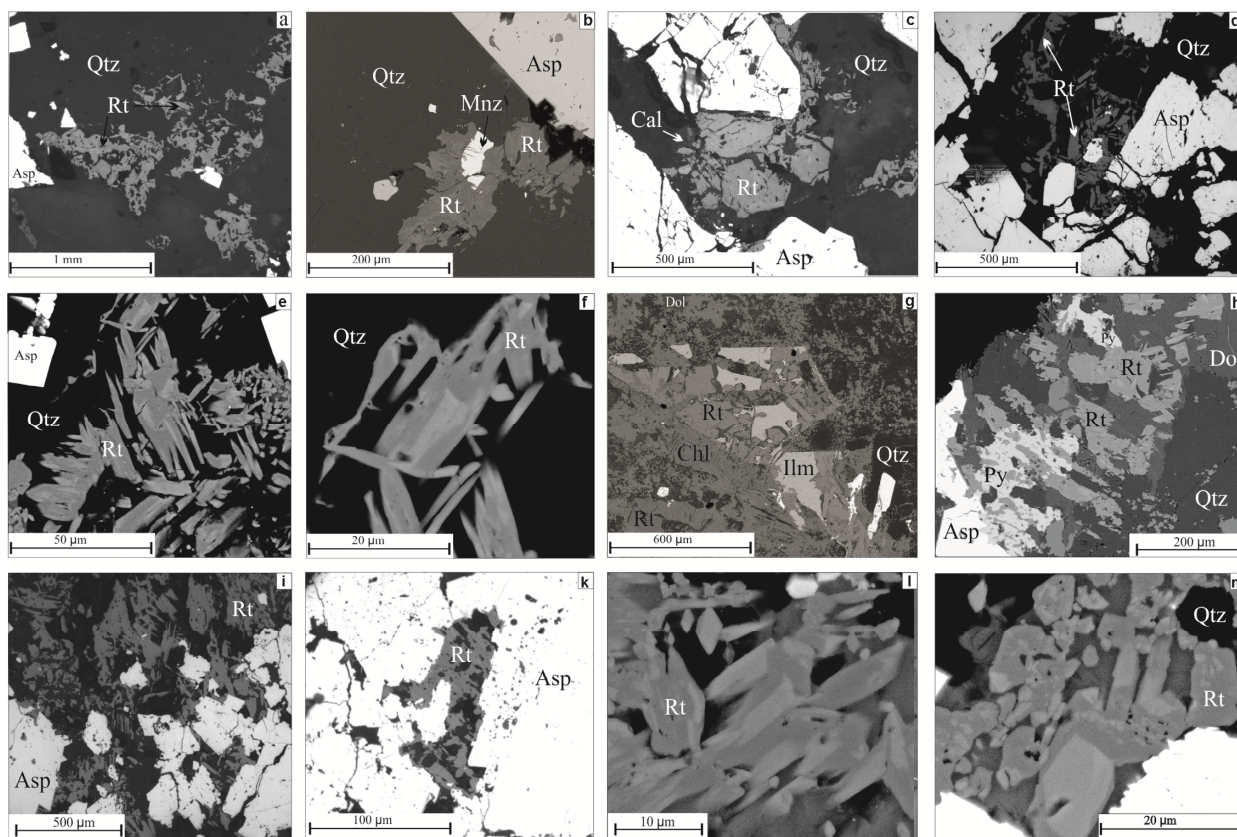


Рис. 3. Изображение (в обратно рассеянных электронах) рутила в золото-кварцевых жилах (*a-f*)

и золотоносных метасоматитах (*g-m*) месторождения Каральвеем

a, b – скопления кристаллов рутила в кварце; *c, d, i, k* – приуроченность рутила к зернам арсенопирита; *e, f, l, m* – неоднородное внутреннее строение кристаллов рутила; *g* – развитие рутила по ильмениту; *h* – ассоциация рутила с пиритом. Qtz – кварц, Mnz – монацит, Rt – рутил, Asp – арсенопирит, Au – золото, Dol – доломит, Ilm – ильменит, Chl – хлорит, Py – пирит, Cal – кальцит

Fig. 3. BSE-image of rutile in gold-quartz veins (*a-f*) and gold-bearing metasomatites (*g-m*) of the Karalveem

a, b – accumulation of rutile crystals in quartz; *c, d, i, k* – confinement of rutile to arsenopyrite grains; *e, f, l, m* – inhomogeneous internal structure of rutile crystals; *g* – growth of rutile over ilmenite; *h* – association of rutile with pyrite. Qtz – quartz, Mnz – monazite, Rt – rutile, Asp – arsenopyrite, Au – gold, Dol – dolomite, Ilm – ilmenite, Chl – chlorite, Py – pyrite, Cal – calcite

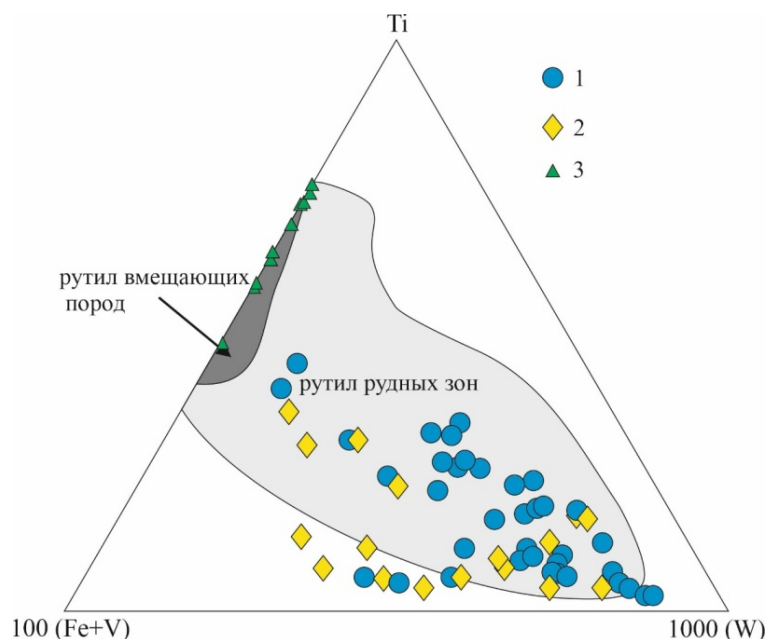


Рис. 4. Составы рутила из золотоносных метасоматитов (1), золото-кварцевых жил (2) и развивающийся по ильмениту (3) месторождения Каральвеем, формульные коэффициенты

Область составов рутила из рудных зон различных золоторудных месторождений мира и вмещающих их пород по [Clark, Williams-Jones, 2004; Agangi et al., 2019]

Fig. 4. Compositions of rutile from gold-bearing metasomatites (1), gold-quartz veins (2) and developing after ilmenite (3) Karalveem deposits, formula coefficients

The area of rutile compositions from ore zones of various gold deposits of the world and their host rocks according to [Clark, Williams-Jones, 2004; Agangi et al., 2019]

В золотоносных метасоматитах породообразующие минералы габбро-долеритов практически полностью замещены вторичными минералами, образуя кварц-хлорит-мусковит-карбонатный мелко-среднезернистый агрегат с редкой вкрапленностью рудных минералов (2–5 %), представленными ильменитом, магнетитом, пирротинном. На этапе гидротермального преобразования габбро-долеритов происходило образование таких рудных минералов, как арсенопирит, пирит, халькопирит, рутил, кобальтин, глаукодит, сфалерит, марказит, самородное золото и галенит.

Кристаллы и их угловатые обломки пирита и арсенопирита формируют микропрожилки и вкрапленные микро-среднезернистые агрегаты в нерудной массе метасоматитов. По пириту часто развивается марказит. Халькопирит формирует аллотриоморфнозернистые агрегаты-вкрапленники и прожилковидные выделения в арсенопирите. Минерал ксеноморфен по отношению к пириту, нередко цементируя его. Самородное золото образует отдельные микронные вкрапленники округлой, неправильной формы, реже микрозернистые агрегаты в основной массе нерудных минералов, в пирите и межзерновом пространстве арсенопирита. В ассоциации с золотом находятся галенит, сфалерит, халькопирит. В сфалерите присутствует эмульсионная вкрапленность зе-

рен халькопирита в виде продукта распада твердого раствора.

Рутил развивается по ильмениту (рис. 3, g) и формирует агрегатные скопления пятнисто-зональных зерен (в изображениях обратно рассеянных электронов) в ассоциации с пиритом, халькопиритом и сфалеритом в основной массе, заполняет межзерновое пространство арсенопирита (рис. 3, h–m).

Состав и вариации примесей в рутиле, который образует агрегатные скопления в основной массе, незначительно различаются от таковых в рутиле кварцевых жил: железо (до 3 мас. % FeO, в среднем 1,6 мас. % FeO), вольфрам (до 5–8 мас. % WO₃, в среднем 1,9 мас. % WO₃), ванадий (до 1 мас. % V₂O₅, в среднем 0,5 мас. % V₂O₅), ниобий (до 2,5 мас. % Nb₂O₅, в среднем 0,9 мас. % Nb₂O₅) и алюминий (до 0,2 мас. % Al₂O₃) (таблица, рис. 4).

Как и в случае с минералом кварцевых жил, светлые домены кристаллов рутила характеризуются наиболее высокими концентрациями ниобия и вольфрама по сравнению с темными частями.

Рутил, развивающийся по ильмениту, характеризуется более низкими концентрациями примесей, по сравнению с минералом золото-кварцевых жил и золотоносных метасоматитов (таблица, рис. 4).

Химический состава рутила руд месторождения Каральвеем

Chemical composition of rutile ores of the Karalveem deposit

	Золото-кварцевые жилы								Золотоносные метасоматиты								Рутил по ильмениту			
мас. %																				
SiO ₂	0,16	0,37	2,26	0,74	0,45	0,73	0,14	0,15	0,15	0,20	0,30	0,27	0,58	0,64	0,22	0,36	0,10	bdl	bdl	bdl
Nb ₂ O ₅	0,40	0,23	0,34	0,32	0,20	0,29	0,57	0,18	0,48	1,37	0,49	0,46	0,50	0,74	0,73	1,12	0,57	bdl	bdl	bdl
TiO ₂	95,62	97,19	92,71	96,58	98,24	96,85	91,37	98,95	97,81	91,94	97,52	98,03	97,61	97,60	97,86	97,22	98,14	98,95	99,00	98,90
Sb ₂ O ₅	bdl	bdl	bdl	0,01	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl
V ₂ O ₅	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	bdl	bdl	0,02	0,90	0,55	0,63	0,02	0,18	0,08	0,03	bdl	bdl	bdl
Al ₂ O ₃	0,14	0,17	0,46	0,12	0,17	0,28	0,09	0,10	0,09	0,09	0,07	0,08	0,09	0,14	0,08	0,12	0,06	bdl	bdl	bdl
MgO	bdl	0,01	0,01	bdl	bdl	0,01	bdl	bdl	0,01	bdl	bdl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl
FeOtot	2,28	1,48	1,98	1,35	0,66	0,98	2,73	0,66	0,86	2,47	0,23	0,22	0,21	0,77	0,87	1,06	1,27	0,50	0,68	0,67
WO ₃	1,97	0,53	1,51	0,17	0,34	0,97	6,04	0,36	0,49	4,05	0,46	0,37	0,35	0,06	0,10	0,12	0,02	bdl	bdl	bdl
Сум- ма	100,57	100,00	99,29	99,31	100,08	100,16	100,96	100,42	99,88	100,15	99,98	99,99	99,98	99,98	100,06	100,09	100,19	99,45	99,68	99,57
Формульные коэффициенты																				
Si	0,002	0,005	0,031	0,010	0,006	0,010	0,002	0,002	0,002	0,003	0,004	0,004	0,008	0,009	0,003	0,005	0,001	—	—	—
Nb	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,004	0,001	0,003	0,009	0,003	0,003	0,003	0,005	0,004	0,007	0,003	—	—	—
Ti	0,970	0,980	0,942	0,978	0,985	0,974	0,945	0,990	0,986	0,949	0,980	0,984	0,979	0,979	0,984	0,978	0,986	0,997	0,998	0,998
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,010	0,006	0,007	—	0,002	0,001	—	—	—	—
Al	0,002	0,003	0,007	0,002	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	—	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	0,026	0,017	0,022	0,015	0,007	0,011	0,031	0,007	0,010	0,028	0,003	0,003	0,002	0,009	0,010	0,012	0,014	0,006	0,008	0,008
W	0,007	0,002	0,005	0,001	0,001	0,003	0,022	0,001	0,002	0,014	0,002	0,001	0,001	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. bdl – ниже предела обнаружения.

Note. bdl – below detection limit.

Обсуждение результатов

Петрографическое и минералогическое исследование руд месторождения Каральвеем позволяют предположить следующую схему образования рутила. На гидротермальной стадии преобразования габбро-долеритов с формированием золотоносных метасоматитов происходило развитие рутила по ильмениту. Нахождение рутила в виде кристаллов в ассоциации с кварцем и карбонатами, как в кварцевых жилах, так и в метасоматитах, вне видимой связи с ильменитом, за счет которых он мог бы формироваться, различия в составе примесей в рутиле, развивающегося по ильмениту и присутствующего в виде самостоятельных кристаллов в обоих типах руд, позволяет предположить, что образование рутила происходило не только за счет ильменита, а из гидротермального раствора. Вариации примесей в пределах отдельных кристаллов рутила, вероятно, могут отражать меняющуюся минералообразующую среду.

Преобладающей примесью в рутиле является вольфрам. Источником этого элемента вряд ли мог

быть ильменит габбро-долеритов, из-за отсутствия сколько-нибудь значимых его количеств в последнем. Проведенные исследования элементов примесей в рутиле из крупнейших месторождений золота и вмещающих их пород показали, что концентрация вольфрама в последних обычно значительно ниже [Clark, Williams-Jones, 2004] (см. рис. 4). Вольфрам-содержащий рутил обычно встречается в гранитных пегматитах, гранитах, включая аплиты и аплитовидные граниты [Graham, Morris, 1973; Michailidis, 1997; Belkasmı et al., 2000; Okrush, 2003; Černý et al., 2007]. В литературе также встречается описание вольфрам-содержащего минерала на золоторудных месторождениях [Graham, Morris, 1973; Harris, 1989; Urban et al., 1992; Rice et al., 1998; Scott, Radford, 2007; Миронов и др., 2008; Scott et al., 2011].

Помимо вольфрама, значимой примесью в рутиле Каральвеевского месторождения является ниобий. Согласно экспериментальным исследованиям, ниобий сильно совместим в рутиле с высокими значениями коэффициентов его распределения между минералом и расплавом или флюидом [Hornig, Hess, 2000;

Green, Adam, 2003; Klemme et al., 2005]. Этот факт подтверждается природными рутилами с повышенными концентрациями ниобия, присутствующих в кимберлитах, карбонатитах, эклогитах [Haggerty, 1991; Doroshkevich et al., 2007; Соболев и др., 2011; Chebotarev et al., 2017]. Наиболее высокие содержания ниобия в рутиле отмечаются в редкометалльных гранитах [Černý et al., 1999; 2007; Aurisicchio et al., 2002; Okrush, 2003]. Таким образом, наличие примесей вольфрама и ниобия, вероятно, может служить косвенным признаком возможной связи золотого оруденения с гранитоидным магматизмом.

Состав примесей в минерале может быть также полезен с практической точки зрения. Проведенные исследования шлиховых ореолов рутила речных и ледниковых отложений вокруг различных типов рудных месторождений показали, что второстепенные элементы в рутиле могут отражать рудные ассоциации месторождений и являться новым и важным инструментом геохимических поисков потенциально значимых различных типов рудных месторождений. Например, рутил из вулканогенных медно-цинковых сульфидных месторождений содержит Sn (иногда W и/или Cu) [Clark, Williams-Jones, 2004]. В минерале месторождений золота всегда присутствует примесь W, а в наиболее крупных и экономически значимых

месторождениях рутил также содержит Sb и/или V [Rice et al., 1998; Clark, Williams-Jones, 2004; Scott, Radford, 2007; Scott et al., 2011; Agangi et al., 2019]. В составе рутила некоторых Pd-Ni-Cu месторождений отмечены Ni и Cu [Clark, Williams-Jones, 2004]. Рутил, связанный с Cu и Cu-Au порфировыми типами месторождений, как правило, характеризуется повышенными количествами W, Cu (иногда V) [Clark, Williams-Jones, 2004; Scott, Radford, 2007]. Поскольку рутил является типичным акцессорным минералом руд месторождения Каральвеем и всегда содержит примесь вольфрама, ниобия и ванадия, это дает возможность его использования для поисков и разведки новых месторождений золота Каральвеемского типа на северо-востоке России.

Замещение катионов в рутиле может происходить согласно следующим схемам гетеровалентного изоморфизма [Urban et al., 1992; Scott, Radford, 2007; Резницкий и др., 2016]:

- (1) $(\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al})^{3+} + (\text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta})^{5+} \rightleftharpoons 2\text{Ti}^{4+}$
- (2) $(\text{Fe}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Al})^{3+} + \text{W}^{6+} \rightleftharpoons 3\text{Ti}^{4+}$
- (3) $\text{V}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$

Согласно данным А.И. Урбан и соавт. [1992], при удовлетворительном соотношении разновалентных катионов, составы рутилов будут располагаться между линиями с уклоном 1 и 2 (рис. 5, а, б).

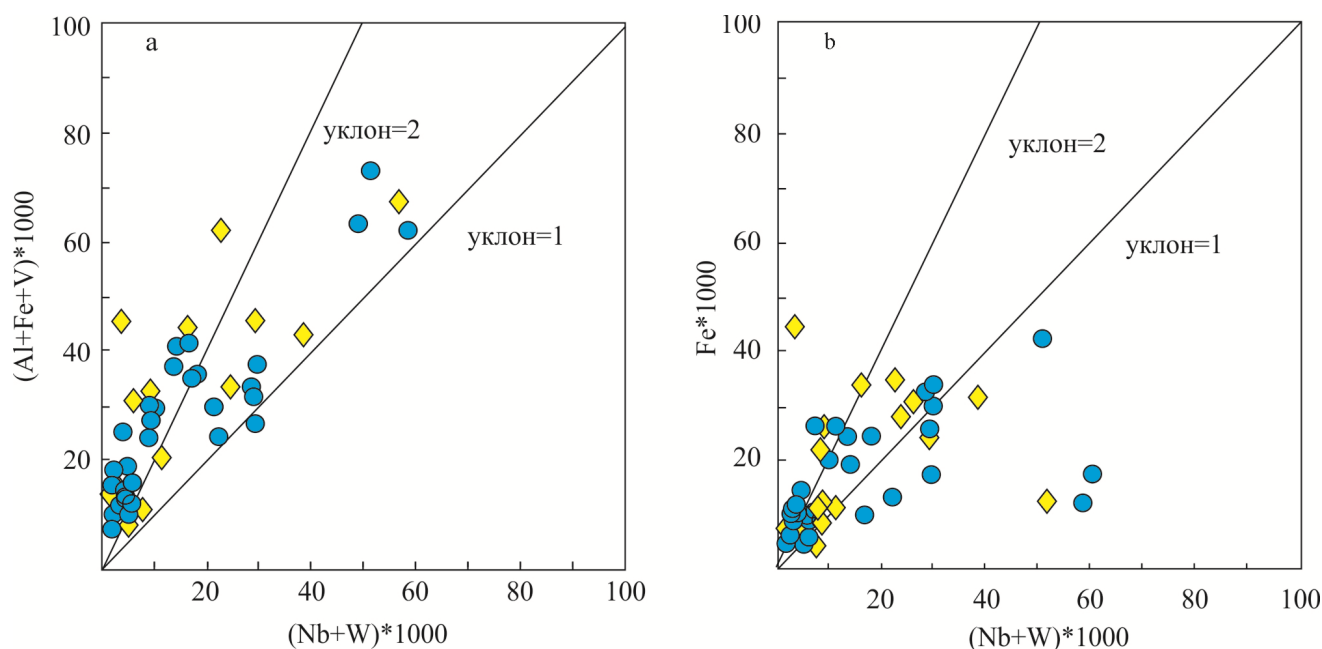


Рис. 5. Соотношение между разновалентными катионами в рутиле из руд месторождения Каральвеем, атомные количества

Условные обозначения как на рис. 3

Fig. 5. Ratio between different valence cations in rutile from ores of the Karalveem deposit, atomic quantities
Legend as in Figure 3

Часть составов рутила обоих типов руд месторождения Каральвеем соответствует этому крите-

рию. Однако большинство рутилов характеризуется обогащением трехвалентными катионами относи-

тельно пяти- и шестивалентных (рис. 5, а). Подобные отклонения не являются редкостью и, например, были отмечены в составе рутилов пород рудного района Калгури Западной Австралии [Scott, Radford, 2007; Scott et al., 2011], метаморфических пород слюдянского комплекса Южного Прибайкалья [Резницкий и др., 2016]. Причиной явного избытка трехвалентными катионами может быть то, что часть ванадия имеет более высокую степень окисления – V^{4+} [Urban et al., 1992; Scott, Radford, 2007; Scott et al., 2011]. Если предположить, что весь ванадий является V^{4+} , то в таком случае значительная часть точек составов рутила находится между линиями 1 и 2 (рис. 5, а). Некоторые значения расположены выше линии 2. Это наиболее вероятно, связано с тем, что в составах минерала присутствует как V^{3+} , так и V^{4+} . Наличие последнего позволяет предположить,

что гидротермальные растворы, вероятно, были окисленными.

Заключение

Рутил из различных типов руд (метасоматитов по габбро-долеритам и кварцевых жил) месторождения Каральвеем содержит примесь железа, вольфрама, ниобия и ванадия. Включение W^{6+} и Nb^{5+} в структуру рутила уравнивается присутствием Fe^{3+} и V^{3+} , и, наиболее вероятно, V^{4+} . По составу минерал схож с рутилом золоторудных месторождений и может использоваться при поисках новых месторождений золота на северо-востоке России.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовых проектов ИГМ СО РАН (0330-2019-0002), ГИН СО РАН (IX.129.1.2, № гос. рег. АААА-А16-116122110027-2) и ТГУ (220 № 14.Y26.31.0012).

ЛИТЕРАТУРА

- Миронов А.Г., Карманов Н.С., Миронов А.А., Ходырева Е.В. Золото-браннеритовые самородки в россыпи Озернинского рудного узла (Бурятия) // Геология и геофизика. 2008. Т. 49, № 10. С. 984–989.
- Оперативный подсчет запасов по золоторудному месторождению Каральвеем по состоянию на 01.01.2017 г. ОАО «Рудник Каральвеем». Билибино; Москва, 2017.
- Резницкий Л.З., Складов Е.В., Суворова Л.Ф., Бараш И.Г., Карманов Н.С. V-Cr-Nb-W-содержащий рутил из метаморфических пород слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // ЗРМО. 2016. № 4. С. 61–79.
- Соболев Н.В., Логвинова А.М., Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В., Козьменко О.А., Рагозин А.Л. Nb рутил из микроксенолита эклогита кимберлитовой трубки Загадочная, Якутия // Доклады Академии наук. 2011. Т. 439, № 1. С. 102–105.
- Agangi A., Reddy S.M., Plavsa D., Fougere D., Clark C., Roberts M., Johnson T.E. Antimony in rutile as a pathfinder for orogenic gold deposits // Ore Geology Reviews. 2019. V. 106. P. 1–11.
- Auricchio C., De Vito C., Ferrini V., Orlandi P. Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Prete granitic pegmatite dike, Island of Elba, Italy // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 799–814.
- Belkasm M., Cuney M., Pollard P.J., Bastoul A. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxides minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples // Mineralogical Magazine. 2000. V. 64 (3). P. 507–523.
- Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGurire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: solid solution, exsolution, and oxidation // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 754–763.
- Černý P., Novák M., Chapman R., Ferreira K.J. Subsolidus behavior of niobian rutile from the Pisek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe^{2+} -rich phases // Journal of Geosciences. 2007. V. 52. P. 143–159.
- Chebotarev D.A., Doroshkevich A.G., Klemd R., Karmanov N.S. Evolution of Nb-mineralization in Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk territory, Russia) // Periodico di Mineralogia. 2017. V. 86. P. 99–118.
- Clark J.R., Williams-Jones A.E. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. Rapport Final de DIVEX, Sous-project SC2. Montréal, 2004. P. 17.
- Doroshkevich A.G., Wall F., Ripp G.S. Calcite-bearing dolomite carbonatite dykes from Veseloe, North Transbaikalia, Russia and possible Cr-rich mantle xenoliths // Mineralogy and Petrology. 2007. V. 90. P. 19–49.
- Graham J., Morris R.C. Tungsten- and antimony-substituted rutile // Mineralogical Magazine. 1973. V. 39. P. 470–473.
- Green T.H., Adam J. Experimentally-determined trace element characteristics of aqueous fluid from partially dehydrated mafic oceanic crust at 3.0 GPa, 650–700°C // Eur. Jour. Mineral. 2003. V. 15. P. 815–830.
- Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle // Oxide minerals: petrologic and magnetic significance. Mineralogical society of Amer. 1991. V. 25. P. 355–416.
- Harris D.C. The mineralogy and geochemistry of the Hemlo gold deposit, Ontario // Geological Survey of Canada Economic Geology Report. 1989. V. 38. 88 p.
- Horng W.S., Hess P.C. Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts // Contrib Mineral Petrol. 2000. V. 138. P. 176–185.
- Klemme S., Prowatke S., Hametner K., Gunther D. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: implications for subduction zones // Geochim Cosmochim Acta. 2005. V. 69. P. 2361–2371.
- Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences // Earth-Science Reviews. 2010. V. 102. P. 1–28.
- Michailidis K.M. An EPMA and SEM study of niobian-tungstenian rutile from the Fanos aplitic granite, central Macedonia, northern Greece // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte. 1997. V. 12. P. 549–563.
- Okrusch M., Hock R., Schüssler U., Brummer A., Baier M., Theisinger H. Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: an electron microprobe and Rietveld study // American Mineralogist. 2003. V. 88. P. 986–995.
- Rice C., Darke K., Still J. Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine Bolivia // Mineralogical Magazine. 1998. V. 62. P. 421–429.

Scott K.M., Radford N.W., Hough R.M., Reddy S.M. Rutile compositions in the Kalgoorlie Goldfields and their implications for exploration // Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia. 2011. V. 58 (7). P. 803–812.

Scott K.M., Radford N.W. Rutile compositions at the Big Bell Au Deposit as a guide for Exploration // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2007. V. 7. P. 353–361.

Urban A.J., Hoskins B.F., Grey I.E. Characterization of V–Sb–W-bearing rutile from the Hemlo gold deposit, Ontario // Canadian Mineralogist. 1992. V. 30. P. 319–326.

Авторы:

Максаров Руслан Александрович, главный геолог, АО «Рудник Каральвеем», Билибино, Россия.

E-mail: maksarovr2010@mail.ru

Дорошкевич Анна Геннадьевна, доктор геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией рудоносности щелочных пород, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск; Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ; Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия.

E-mail: doroshkevich@igm.nsc.ru

Прокопьев Илья Романович, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, лаборатория рудоносности щелочных пород, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия.

E-mail: prokop@igm.nsc.ru

Редин Юрий Олегович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, лаборатория рудообразующих систем, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: redin@igm.nsc.ru

Потапов Владислав Вячеславович, студент, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: vladislavpotapovjobmail@yandex.ru

Geosphere Research, 2020, 3, 50–59. DOI: 10.17223/25421379/16/4

R.A. Maksarov¹, A.G. Doroshkevich^{2,3,4}, I.R. Prokopyev^{3,5}, Yu.O. Redin³, V.V. Potapov⁵

¹ AO «Karalveem mine», Bilibino, Russia

² Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude, Russia

³ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russia

⁴ National Research Tomsk National Research State University, Tomsk, Russia

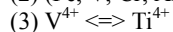
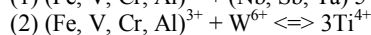
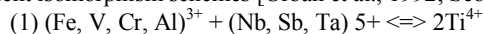
⁵ Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia

V-NB-W-BEARING RUTILE FROM KARALVEEM GOLD DEPOSIT AS A POTENTIAL INDICATOR FOR ORE DEPOSITS

The Karalveem gold deposit is part of the Karalveem ore field and is located 18 km west of the Bilibino city (Chukotka Autonomous Area, Russia). Gold mineralization is located in the Triassic sedimentary rocks and gabbro-dolerites. Ores are represented by two types: quartz veins and metasomatic rocks after gabbro-dolerite. The paper presents the results of the study of accessory rutile from both ore types of the Karalveem deposit. It has been determined that the formation of gold-bearing metasomatic rocks and quartz veins took place at the stage of hydrothermal transformation of gabbro-dolerites, with the formation of the ore association of minerals such as arsenopyrite, pyrite, chalcopyrite, rutile, cobaltin, glaucodot, sphalerite, marcasite, native gold and galena. Mineralogical and petrographic studies have shown that the rutile replaces ilmenite (the primary mineral from gabbro-dolerites), forms individual crystals and their assemblages in association with quartz, carbonates (calcite, dolomite) and sulfides (pyrite, chalcopyrite, sphalerite), and fills the interstitials between arsenopyrite grains.

Raman spectroscopy has been used to diagnose the crystal structure of rutile of both ore types. The spectra of the studied minerals show distinct peaks at 240, 445, and 611 cm⁻¹, which are similar to those for rutile from the RRUFF database (<http://rruff.info>).

Rutile crystals in both ore types are characterized by a heterogeneous internal structure, which is related to variations in the concentrations of trace elements. A feature of the chemical composition of the rutile in both ore types is the presence of tungsten (up to 5–8 wt. % WO₃), niobium (up to 4 wt. % Nb₂O₅), iron (up to 3 wt. % FeO) and vanadium (up to 1 wt. % V₂O₅). The incorporation of W⁶⁺ and Nb⁵⁺ into the structure of rutile is balanced by the presence of Fe³⁺ and V³⁺, and most likely V⁴⁺, according to the following heterovalent isomorphism schemes [Urban et al., 1992; Scott, Radford, 2007; Reznitsky et al., 2016]:



The presence of V⁴⁺ in the composition of rutile from the Karalveem ores suggests that hydrothermal solutions were relatively oxidized. The presence of tungsten and niobium is typical for the mineral of gold deposits in the world [Graham, Morris, 1973; Harris, 1989; Urban et al., 1992; Rice et al., 1998; Clark, Williams-Jones, 2004; Scott, Radford, 2007; Mironov et al., 2008; Scott et al., 2011; Agangi et al., 2019]. It was determined that rutile can be used for prospecting and exploration of new gold deposits in northeastern Russia, since the mineral is a typical accessory mineral of the Karalveem ores and always contains the tungsten, niobium and vanadium admixtures.

Keywords: rutile, gold deposit, trace elements, W and Nb, Karalveem.

References

- Mironov A.G., Karmanov N.S., Mironov A.A., Khodyreva E.V. Gold-brannerite nuggets in placers of the Ozernoe ore cluster (Buryatia) // *Russian Geology and Geophysics*. 2008. V. 49 (10). pp. 743–748.
- Operativniy podsчет zapasov po zolotorudnomu mestotozdeniyu Karalveem po sostoyaniyu na 01.01.2017* [Operational calculation of reserves for the Karalveem gold mine as of 01.01.2017] AO «Karalveem mine», Bilibino-Moscow, 2017. In Russian
- Reznitsky L.Z., Sklyarov E.V., Suvorova L.F., Barash I.G., Karmanov N.S. V–Cr–Nb–W-Bearing Rutile in Metamorphic Rocks of the Slyudyanka Complex, Southern Baikal Region // *Geology of Ore Deposits*. 2017. V. 59 (8). pp. 707–719.
- Sobolev N.V., Logvinova A.M., Lavrentev Yu.G., Karmanov N.S., Usova L.V., Kozmenko O.A., Ragozin A.I. Nb-rutile from eclogite microxenolith of the Zagadochnaya kimberlite pipe // *Doklady Earth Science*. 2011. v. 439 (1). pp. 970–973.
- Agangi A., Reddy S.M., Plavsa D., Fougereuse D., Clark C., Roberts M., Johnson T.E. Antimony in rutile as a pathfinder for orogenic gold deposits // *Ore Geology Reviews*. 2019. 106. pp. 1–11.
- Aurischio C., De Vito C., Ferrini V., Orlandi P. Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Prete granitic pegmatite dike, Island of Elba, Italy // *Can. Mineral*. 2002. V. 40. pp. 799–814.
- Belkasm M., Cuney M., Pollard P.J., Bastoul A. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxides minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Moroccan and French Hercynian examples // *Mineralogical Magazine*. 2000. V. 64 (3). pp. 507–523.
- Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGurire granitic pegmatite, Park Country, Colorado: solid solution, exsolution, and oxidation // *Am. Mineral*. 1999. V. 84. pp. 754–763.
- Černý P., Novák M., Chapman R., Ferreira K.J. Subsolidus behavior of niobian rutile from the Písek region, Czech Republic: a model for exsolution in W- and Fe²⁺>>Fe³⁺-rich phases. // *Journal of Geosciences*. 2007. V.52. pp. 143–159.
- Chebotaev D.A., Doroshkevich A.G., Klemm R., Karmanov N.S. Evolution of Nb-mineralization in Chuktukon carbonatite massif, Chadobets upland (Krasnoyarsk territory, Russia) // *Periodico di Mineralogia*. 2017. V. 86. pp. 99–118.
- Clark J.R., Williams-Jones A.E. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. Rapport Final de DIVEX, Sous-projet SC2, Montréal, Canada. 2004. pp. 17
- Doroshkevich A.G., Wall F., Ripp G.S. Calcite-bearing dolomite carbonatite dykes from Veseloe, North Transbaikalia, Russia and possible Cr-rich mantle xenoliths // *Mineralogy and Petrology*. 2007. V. 90. pp. 19–49.
- Graham J., Morris R.C. Tungsten- and antimony-substituted rutile // *Mineralogical Magazine*. 1973. V.39. pp. 470–473.
- Green T.H., Adam J. Experimentally-determined trace element characteristics of aqueous fluid from partially dehydrated mafic oceanic crust at 3.0 GPa, 650–700° C // *Eur Jour Mineral*. 2003. V. 15. pp. 815–830.
- Haggerty S.E. Oxide mineralogy of the upper mantle // *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. Mineralogical society of Amer. 1991. V. 25. pp. 355–416.
- Harris D.C. The mineralogy and geochemistry of the Hemlo gold deposit, Ontario // *Geological Survey of Canada Economic Geology Report*. 1989. V.38. 88 p.
- Horng W.S., Hess P.C. Partition coefficients of Nb and Ta between rutile and anhydrous haplogranite melts // *Contrib Mineral Petrol*. 2000. V. 138. pp. 176–185.
- Klemme S., Prowatke S., Hametner K., Gunther D. Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: implications for subduction zones // *Geochim Cosmochim Acta*. 2005. V. 69: pp. 2361–2371.
- Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences // *Earth-Science Reviews* 2010. V. 102. pp. 1–28.
- Michailidis K.M. An EPMA and SEM study of niobian–tungstenian rutile from the Fanos aplitic granite, central Macedonia, northern Greece // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 1997. V. 12. pp. 549–563.
- Okrusch M., Hock R., Schüssler U., Brummer A., Baier M., Theisinger H. Intergrown niobian rutile phases with Sc- and W-rich ferrocolumbite: an electron microprobe and Rietveld study // *American Mineralogist*. 2003. V. 88. pp. 986–995.
- Rice C., Darke K., Still J. Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine Bolivia // *Mineralogical Magazine*. 1998. V.62. pp. 421–429.
- Scott K.M., Radford N.W., Hough R.M., Reddy S.M. Rutile compositions in the Kalgoorlie Goldfields and their implications for exploration // *Australian Journal of Earth Sciences: An International Geoscience Journal of the Geological Society of Australia*. 2011. V. 58 (7). pp. 803–812.
- Scott K.M., Radford N.W. Rutile compositions at the Big Bell Au Deposit as a guide for Exploration // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2007. V. 7. pp. 353–361.
- Urban A. J., Hoskins B. F., Grey I. E. Characterization of V–Sb–W-bearing rutile from the Hemlo gold deposit, Ontario // *Canadian Mineralogist*. 1992. V. 30. pp. 319–326.

Author's:

Maksarov Ruslan A., Principal Geologist, AO «Karalveem mine», Bilibino, Russia.

E-mail: maksarovr2010@mail.ru

Doroshkevich Anna G., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Head of Laboratory, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk; Geological Institute SB RAS, Ulan-Ude; National Research Tomsk National Research State University, Tomsk, Russia.

E-mail: doroshkevich@igm.nsc.ru

Prokopyev Ilya R., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Senior Scientist, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science; Novosibirsk National Research State University, Novosibirsk, Russia.

E-mail: prokop@igm.nsc.ru

Redin Yury O., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Scientist, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russia.

E-mail: redin@igm.nsc.ru

Potapov Vladislav V., Student, Novosibirsk National Research State University, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Science Novosibirsk, Russia.

E-mail: vladislavpotapovjobmail@yandex.ru