

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра минералогии

**Легенькова Анна Маратовна**

**Минералогия скарнов Старого рудного поля,  
Питкяранта, Северное Приладожье**

Магистерская диссертация  
по направлению 05.04.01 «Геология»

Научный руководитель:  
к.г.-м.н., доц. Золотарев А.А.

Заведующий кафедрой:  
к.г.-м.н., доц. Антонов А.А.

Санкт-Петербург  
2017

## Оглавление

Введение .....	3
Глава 1. Геологическое строение Питкярантского рудного района .....	5
Глава 2. История освоения Старого рудного поля.....	12
Глава 3. Породообразующие минералы скарнов Старого рудного поля.....	16
<b>Гранат</b> .....	16
<b>Пироксен</b> .....	37
Глава 4. Второстепенные и акцессорные минералы .....	42
<b>Фторапатит</b> .....	42
<b>Кварц</b> .....	43
<b>Кальцит</b> .....	44
<b>Флюорит</b> .....	45
<b>Самородный висмут</b> .....	45
<b>Пирит</b> .....	46
<b>Лёллингит</b> .....	46
<b>Арсенопирит</b> .....	46
<b>Титанит</b> .....	47
<b>Циркон</b> .....	49
<b>Стокезит</b> .....	50
<b>Самородное серебро</b> .....	52
Глава 5. Стадии минералообразования .....	53
Заключение .....	55
Список литературы .....	56

## Введение

Студенты СПбГУ геологического направления, кафедры минералогии и кристаллографии после третьего курса уже более 50 лет проходят двухнедельную минералогическую практику в окрестностях города Питкяранта. В данном районе хорошо представлено разнообразие минералогических интересных объектов эндогенного происхождения, в том числе рудных месторождений, которые расположены весьма компактно.

В настоящее время познакомиться и изучить минеральный состав скарнов Старого рудного поля можно только по отвалам из шахт, которыми была отсыпана дамба. Она находится в черте города Питкяранта, представляет собой небольшую дамбу с грунтовой дорогой. В коренных выходах скарнов сделать это не представляется возможным, так как само месторождение находится в черте города Питкяранта, все шахты закопаны и на входах лежат бетонные плиты.

На кафедре минералогии СПбГУ скопилась достаточно представительная коллекция образцов, позволяющая детально охарактеризовать минеральный состав скарнов Старого рудного поля и на этой основе сделать выводы об особенностях их образования.

Цели настоящей работы:

- определение минерального состава скарнов Старого рудного поля;
- выявление типохимических особенностей минералов;
- установление последовательности процессов минералообразования.

Задачи:

- визуальное изучение образцов;
- диагностика минералов скарнов Старого рудного поля с использованием современных методов изучения вещества;
- определение химического состава различных минералов скарнов
- выделение стадий минералообразования и построение генетической модели образования скарнов Старого рудного поля

Объект исследования: скарны Старого рудного поля

Для решения поставленных задач нами была подобрана представительная коллекция образцов, характеризующая общий минеральный состав скарнов Старого рудного поля. Всего нами было изучено 11 образцов, изготовлено, 11 шайб, 3 пробы.

В ходе выполнения работы были выполнены следующие исследования:

- изучение литературных материалов;
- изучение образцов под бинокулярной лупой;
- определение элементарной ячейки оловосодержащего граната был сделан рентгенофазовый анализ в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета, на настольном дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» с кобальтовым анодом. Съёмка проводилась со скоростью 4°/мин в диапазоне  $2\theta=$  от 8°-80°. Расшифровка полученных результатов была выполнена с помощью программы PDXL2
- для определения химического состава минералов Старого рудного поля был сделан электронно-зондовый микроанализ. Работа проводилась в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N (операторы Власенко Н.С и Шиловских В.В.). Обработка результатов и расчет формул минералов проводилась в программе Excel.
- для поисков конституционной воды в гранатах была сделана рамановская спектроскопия. Работа проводилась в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета с помощью прибора рамановского спектрометра Senterra.
- анализ и интерпретация полученных результатов.

**Благодарности:** Я выражаю благодарность своему научному руководителю доценту кафедры минералогия Анатолию Александровичу Золотарёву, за постановку темы, постоянное внимание и всестороннюю помощь в работе; профессору Алексею Ильичу Брусницыну за помощь в определении макроскопически образцов. Особую благодарность выражаю Елене Николаевна Перовой за предоставление материалов, за изготовление «шайб» и их полировку – Марии Владимировне Никитиной большая благодарность.

## Глава 1. Геологическое строение Питкярантского рудного района

Город Питкяранта расположен в Карелии в Северном Приладожье (рис. 1). Северное Приладожье расположено на юге Балтийского кристаллического щита и является юго-восточной частью Восточно-Финляндской синклинали, которая обрамляет юго-западную оконечность Карельского гранито-гнейсового массива. На юго-востоке и юго-западе эта зона прорвана крупными телами гранитов рапакиви, на юге ее граница погребена под чехлом Русской платформы (Пеков и др, 2008). В районе Питкяранты выходят на поверхность древнейшие горные породы амфиболиты, гранито-гнейсы, сланцы, скарны и граниты, которые образовались не менее чем 1,5 - 2 миллиарда лет тому назад, еще в докембрийскую эпоху развития Земли. Самыми древними породами являются гранито-гнейсы, самые молодые — граниты рапакиви.

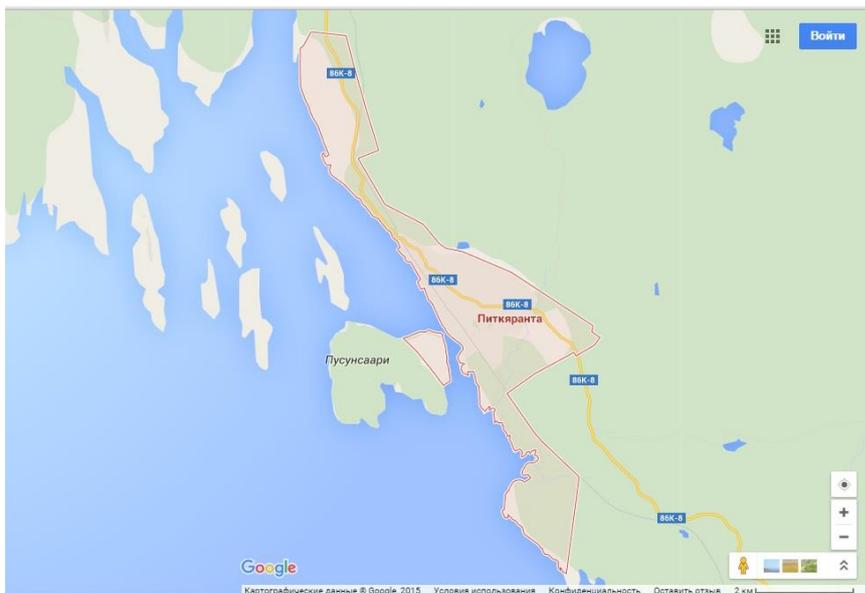


Рис. 1 Географическое положение города Питкяранта (googlemaps)

В геологическом строении Северного Приладожья выделяется три структурных яруса: нижний, средний и верхний (Ларин, 1991).

Нижний ярус представлен породами Карельского массива, который в пределы Северного Приладожья заходит лишь своей юго-западной краевой частью. В строении нижнего яруса принимают участие архейские гнейсы, мигматиты, олигоклазовые гранито-гнейсы и прорывающие их интрузии габбро-диабазов и плагио-микроклиновых гранитов.

Средний ярус сложен глубоко метаморфизованными толщами сортавальской и ладожской серий, имеющими раннепротерозойский возраст.

Сортавальская серия общей мощностью до 1600 м состоит из двух свит – питкьярантской и соанлахтинской, различающихся структурно-фациальными особенностями.

Питкьярантская свита сложена в основном амфиболитами, сланцами, кварцитами и мраморами (последние частично скарнированы). Эти породы в виде узких зон прослеживаются вдоль куполов гранито-гнейсов. В строении питкьярантской свиты выделяются четыре подсвиты.

Первая подсвита сложена полевошпатовыми амфиболитами, кварцитами и кварц-биотитовыми сланцами, образующими многочисленные ксенолиты среди гранито-гнейсов и мигматитов в куполовидных структурах района. Мощность подсвиты варьирует от 0 до 40 м.

Вторая подсвита распространена повсеместно. Она сложена мраморами с подчиненным количеством прослоев амфиболов, кварцитов, амфиболовых и кварц-биотитовых сланцев. Карбонатные породы находятся в непосредственном контакте с гранито-гнейсовыми куполами. Среди мраморов выделяются доломитовые и кальцитовые разновидности. Последние преимущественно распространены на северо-западе района, тогда как первые тяготеют к его юго-восточной части. Обычно это массивные породы, но мраморы со значительным количеством силикатов (кальцифиры), как правило, имеют полосчатую текстуру. Общая мощность подсвиты составляет 25-100 м, а мощность карбонатных горизонтов в ней изменяется от 1 м до десятков метров.

Третья подсвита мощностью 100-400 м представлена амфиболовыми сланцами с относительно тонкими прослоями амфиболитов, кальцитов, кварцитов и графитовых сланцев.

Четвертая подсвита сложена доломитовыми и кальцитовыми мраморами, кальцифирами, амфиболовыми и кварц-биотитовыми сланцами. Мощность подсвиты непонятна и варьирует обычно от первых метров до 100-120, а в отдельных случаях достигает 600 м.

Соанлахтинская свита распространена в обрамлении южного края Карельского массива и представлена доломитовыми мраморами, сланцами и силлами метадиабазов и метагаббро-диабазов.

На породах сортавальской серии согласно залегают слюдистые кварциты и сланцы ладожской серии, представляющие собой метаморфизованные песчано-глинистые

отложения. В разрезе ладожской серии выделяются четыре свиты, из которых в районе Питкяранты распространены три: контиосари, наатселька и пяллярви.

Свита контиосари мощностью 250-450 м сложена кварц-биотитовыми и двуслюдяными сланцами со ставролитом, силлиманитом и альмандином. К ней приурочены проявления и месторождения ювелирного альмандина, включая наиболее известное Кительское. Свита наатселька мощностью 400-700 м сложена кварцитами, слюдистыми кварцитами, биотит-кварцевыми и кварц-биотитовыми сланцами. Ее характерной особенностью является груборитмичное строение. Свита пяллярви представлена филлитами, слюдистыми кварцитами и кварц-биотитовыми сланцами. Ее мощность 1000-1100 м.

Верхний ярус сложен верхнепротерозойскими платформенными образованиями осадочно-вулканогенной салминской свиты.

Самыми молодыми осадочными отложения в Северном Приладожье являются четвертичные, мощным чехлом до 50-100 м, покрывающие большую его часть (Хазов, 1973).

Нижнепротерозойские породы сортавальской и ладожской серий прорывает крупный Салминский интрузивный массив. Геофизические данные позволяют рассматривать его как субгоризонтальное пластинообразное тело, мощность которого постепенно увеличивается от 2 до 10 км в юго-восточном направлении, где предполагается существование подводящего канала. В составе массива отчетливо выделяются два комплекса пород: габбро-анортозит-монцонитовый и более поздний – гранитный, в том числе рапакиви (Ларин и др., 1991). Среди гранитов выделяют три самостоятельные интрузивные фазы (рис. 2). Первая фаза представлена грубозернистыми порфировидными, иногда овоидными биотит-амфиболовыми гранитами. Породы этой фазы наиболее распространены и слагают центральную и южную части Салминского массива. Вторая фаза – средне- и крупнозернистые биотитовые граниты, характерные только для северной части массива. Третья фаза – мелкозернистые слабопорфировидные биотитовые лейкограниты и аляскиты. Породы этой фазы, для которых характерна сильная альбитизация, образуют небольшие штокообразные тела в северной части массива и в зоне его западного экзоконтакта. Возраст гранитов салминского массива составляет около 1550 млн лет (Шергина и др., 1982).

Гранитные пегматиты широко распространены на территории Северного Приладожья. Они залегают в архейских гранито-гнейсах, метаморфитах сортавальской и ладожской серий, внутри постладожских интрузивов. Форма и размеры тел пегматитов,

характер их взаимоотношений с вмещающими породами, минеральный состав и внутреннее строение разнообразны. Все пегматиты района подразделяются по возрасту на: 1) доладожские (нижнеархейские); 2) постладожские; 3) верхнепротерозойские.

К доладожским относятся пегматиты, которые встречаются только в пределах архейского комплекса гнейсов. Они участвовали в последующих деформациях этого комплекса наряду со всеми слагающими его породами. Среди доладожских пегматитов выделяются две возрастные группы. Пегматиты первой группы предшествуют внедрению тел габбро-диабазов, тогда как пегматиты второй группы относятся к периоду мигматизации гнейсового комплекса, который проявился уже после внедрения основных пород. Пегматиты второй группы более распространены. Они образуют тела неправильной формы, размер которых не превышает первых десятков метров. Данные пегматиты обычно характеризуются простым минеральным составом и отсутствием четкой зональности тел.

Постладожские пегматиты залегают в породах сортавальской и ладожской серий, реже в гранито-гнейсах. Среди постладожских пегматитов также выделяются постладожскими гранитами. Обычно они образуют тела протяженностью до нескольких десятков метров. Наиболее крупные жилы имеют длину до 750 м при мощности до 20-25 м. Пегматиты второй постладожской группы образуют самые крупные тела в Питкярантском районе и представляют наибольший промышленный интерес как источник строительных материалов и сырья для керамической и стекловидной промышленности. Главная масса их сконцентрирована на западном берегу залива Мурсуланлахти и на полуострове Куйваниеми. Установлена приуроченность наиболее крупных тел к нижней толще ладожской серии. Размер жильных или штокообразных тел пегматитов второй постладожской группы может достигать 1600 м при максимальной мощности до 30-35 м. Обычно данные тела не имеют четкой зональности в своем строении. Они состоят в основном из полевых шпатов, кварца и биотита, в подчиненных количествах присутствуют мусковит, гранат, шерл, апатит, тантало-ниобаты, сульфиды.

Верхнепротерозойские пегматиты на территории района распространены ограниченно. Они представлены, как правило, незначительными по размеру жилами, которые генетически связаны с гранитами рапакиви (Шуркин, 1958).

В Питкярантском районе можно выделить следующие главные типы метасоматитов: магнезиальные скарны, известковые скарны, грейзены, пропилилиты.

За пределами контактового ореола Салминского массива расположены только безрудные «синметаморфические» магнезиальные скарны, имеющие возраст примерно

1950 млн. лет (Шергина и др., 1982). Магнезиальные скарны фиксируются преимущественно в верхнем карбонатном горизонте питкярантской свиты и, как правило в виде реликтов, среди более поздних метасоматитов.

Известковые скарны являются наиболее распространённым типом метасоматитов района. Среди них выделяются: 1) экзоскарны, образованные по первичным карбонатным породам питкярантской свиты и по магнезиальным скарнам; 2) эндоскарны, сформировавшиеся по алюмосиликатным породам. С известковыми скарнами пространственно связано полиметаллическое и оловянное оруденение.

Метасоматиты грейзеновой формации района достаточно разнообразны. Апасиликатные грейзены развиты по гранито-гнейсам, гранитам рапакиви и лейкогранитам. Они приурочены к тектоническим нарушениям и образуют зоны протяженностью 50-100 м при мощности до 2 м. По минеральному составу выделяются альбит-флюорит-мусковитовые и мусковит-кварцевые грейзены. Также в районе широко распространены апоскарновые грейзены, сложенные преимущественно флюоритом, магнезиальными и железистыми слюдами, везувианом. Метасоматиты данного типа образуют линейные зоны мощностью 0,3-0,5 м, реже до 2 м, а также столбообразные и неправильные по форме тела мощностью до 4 м (Никольская, Ларин, 1972).

В Питкярантском рудном районе сконцентрированы практически все известные в Карелии месторождения и проявления олова, из которых наиболее значимыми являются Питкярантская группа и Кительное месторождение.

Питкярантские месторождения расположены в черте и ближайших окрестностях города Питкяранта. Они приурочены к юго-западному (Старое рудное поле) и юго-восточному (Новое рудное поле) обрамлению Койринойско-Питкярантского гранито-гнейсового купола и пространственно связаны с карбонатными горизонтами второй и четвертой подсвит питкярантской свиты.

Общая протяженность рудоносной скарновой залежи пластообразной формы на участке Старое рудное поле составляет 2,5 км при мощности 0,5-12 м. Линзообразные рудные тела протяженностью по простиранию 75-170 м, мощностью 1,15-3,6 м располагаются кулисообразно, некоторые из них отработаны до глубины 75-170 м. Новое рудное поле объединяет 2 скарново-рудных залежи протяженностью по простиранию до 1100 м, мощностью 2-25 м. До глубины 35 м руда одной из залежей полностью выработана.

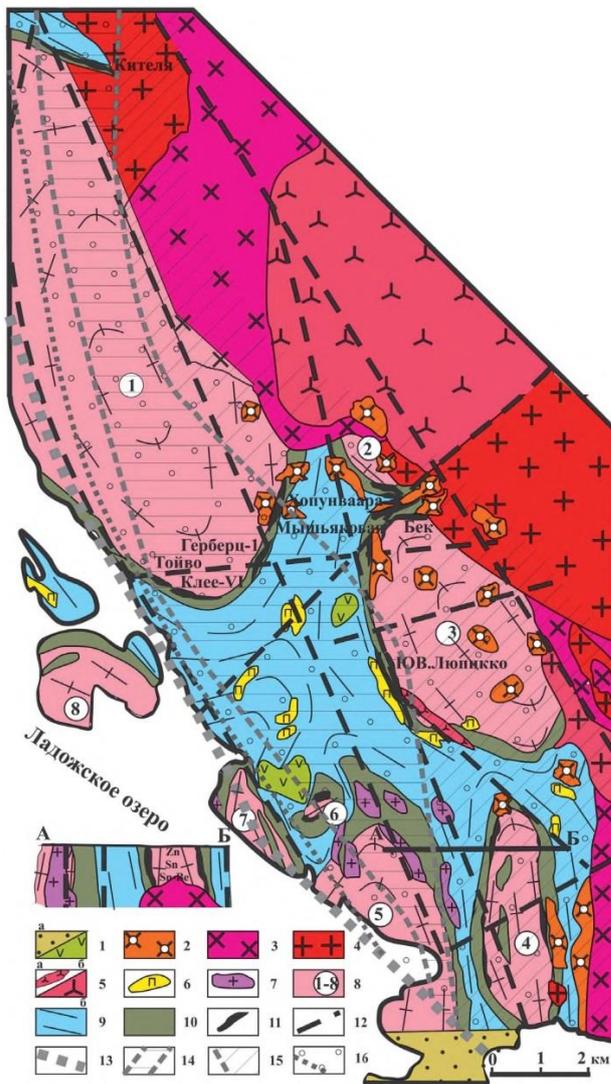


Рис. 2 Схема геологического строения рудного района Питкяранты ( Trustedt, 1907; Никольская и др., 1977; Ларин и др., 1991, Иващенко, 2014).

I а - песчаники, гравелиты, б - базальты, долериты; 2 - лейкограниты и литий-фтористые граниты, альбитизированные и грейзенизированные; 3 – м/з рапакиви-граниты третьей фазы; 4 – с/з, порфиroidные биотитовые рапакиви-граниты второй фазы; 5а - гранит-порфиры (дайковая фация гранитов первой фазы), 5б - порфиroidные амфибол-биотитовые рапакиви-граниты первой фазы; 6 - керамические пегматиты; 7 -плагиограниты, гранодиориты; 8 -гнейсогранитные купола; 9 - сланцы с прослоями роговиков и скарноидов; 10 -амфиболиты, доломитовые и аподолмитовые кальцитовые мраморы и скарны по ним;

II - скарны, грейзенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты; 12 - тектонические нарушения; 13 - оконтуривает зону распространения скарнов с железо-цинк-оловянным оруденением; 14-16 - рудная зональность: 14 - зона амфиболсодержащих метасоматитов (пропилитов) с преимущественно оловянным оруденением, 15 - зона грейзенов с оловянно-

редкометалльным и флюоритовым оруденением, 16 - зона кварц-карбонатных, карбонатных, хлоритовых метасоматитов с олово-медно-цинковым оруденением.

Главным рудным типом Питкярантского района являются месторождения в скарнах и апоскарновых грейзенах с комплексным железным, медным, полиметаллическим, оловянным и редкометальным оруденением. На территории рудного узла с северо-запада на юго-восток проявлена тенденция возрастания роли редкометальной и флюоритовой минерализации в скарнах и грейзенах. Оруденение связано как со свекофенскими метаморфогенно-метасоматическими процессами, так и с магматогенными метасоматитами ранне- и позднепротерозойского возраста. В последнем случае оно контролируется положением полого залегающей кровли Салминского массива гранитов рапакиви. Помимо этого, проявлена металлогеническая зональность в обрамлении гранито-гнейсовых купольных структур. В пределах рудного узла обнаружено большое количество месторождений разнообразных нерудных полезных ископаемых.

В пределах рудопроявлений и месторождений выделяются линзообразные (до 200-300 м) тела магнетитового, медного, цинкового, оловянно-цинкового, оловянного оруденения. В оловянных рудах главным рудным минералом является касситерит. Основная доля магнетита связана с известковистыми скарнами, наиболее высокие его концентрации приурочены к периферическим участкам оловянных руд. В центральных частях рудных полей происходит усложнение состава руд.

## Глава 2. История освоения Старого рудного поля

Добыча оловянной руды началась в Питкяранте в 1834 году, когда отставной коллежский советник Всеволод Омелянов, получив права на разработку рудных месторождений Питкяранта и всего Импилахтинского прихода, заложил на горе Аласуонмяки и к западу от нее четыре шахты, а также множество шурфов. Только в двух шахтах была обнаружена хорошая медная и оловянная руда. Омелянов заложил олово-медеплавильный завод в Койриноя, на берегу ручья. По стечению ряда трагических обстоятельств он так и не смог нормально наладить добычу и обработку руды.

В 1839 году бывший управляющий рудниками Омелянова Густав Альбрехт завел свое дело, которое позже, в 1842 году, продал Генриху Клее. Тот заложил одну за другой шесть разведочных шахт, располагая их цепочкой вдоль гранито-гнейсовых скал, опоясывающих Питкяранту с севера. В низовье ручья Келеноя (Келиноя), к востоку от Питкяранты, был построен небольшой медеплавильный завод, названный Александринским. Уже в декабре 1843 года на Александринском заводе была проведена первая плавка руды на чистую медь.

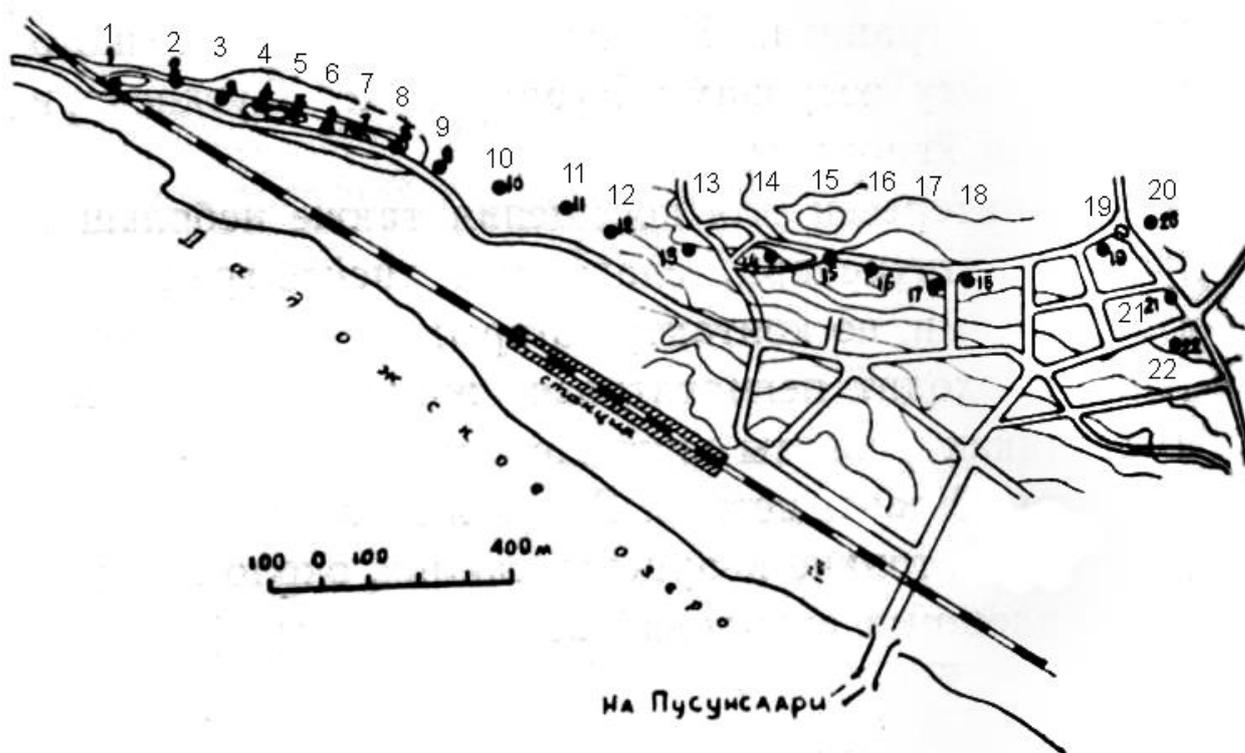


Рис. 3 Расположение шахт Старого рудного поля в пределах города: 1 - «Шварц-I»; 2 - «Шварц-II»; 3 - «Николай-II» ; 4 - «Николай-I»; 5 - «Мейер-I»; 6 - «Мейер-IV»; 7 - «Мейер-III»; 8 - «Мейер-II»; 9 - «Эдвард Мейер»; 10 - «Омельянов-I» ; 11 - «Омельянов-II»; 12 - «Омельянов-III» ; 13 - «Омельянов-IV» ; 14 - «Тойво»; 15 - «Клее-VI»; 16 - «Клее-V»; 17 - «Пауль»; 18 - «Клее-IV»; 19 - «Клее-II»; 20 - «Клее-I»; 21 - «Ристаус»; 22 - «Мария» (Булах, Франк-Каменский 1961).

В 1847 году, после смерти Омельянова, единоличным владельцем Питкярантских рудников и заводов стал Генрих Клее. В том же году он продал их Санкт-Петербургской акционерной «Питкярантской компании». Под ее отличным руководством в шахтах Омельянова и Клее увеличилась добыча руды. На ручье Келеноя, выше Александрийского завода, был построен новый (третий по счету) медеплавильный завод и фабрику по обогащению оловянной руды Аласавотта.

В 1875 году, Питкярантские рудники и заводы приобрел купец Карл Винберг, чье предприятие позднее вошло в состав Санкт-Петербургского банкирского дома «Эдвард М. Мейер». Было построено еще несколько заводов, проведено техническое перевооружение производства. Для получения меди и серебра из медных руд «мокрым способом» был построен на берегу Ладожского озера щелочной завод. При переработке руды «мокрым способом» производилось большое количество серной кислоты, глауберовой соли, сульфата натрия, хлорида железа и других веществ, для утилизации которых в Питкяранте были построены стекольный и красительный заводы.

В начале 1887 года шурфованием и алмазным бурением были разведаны новые богатые залежи медной руды - так появились шахты «Мейер-2», «Эдвард Мейер», «Николай-1» и др.

В 1880 - 1890-е годы были временем наиболее интенсивного развития Питкярантских рудников и заводов, на которых в то время работало более двух тысяч человек. В разросшемся шахтерском поселке, на западной окраине Питкяранта («Красная Глинка»), появились общественная столовая, несколько школ, две больницы и родовспомогательный приют.

В 1896 году Питкярантские рудники и заводы перешли в собственность акционерного общества горнорудной промышленности «Ладога». К этому времени «Старое рудное поле» (в черте современного города Питкяранта) было практически отработано и в эксплуатацию стало вводиться Новое рудное поле.

Так, в конце 1890-х годов, в результате проведённых магнитометрических работ, были открыты многочисленные проявления олово-медно-полиметаллических и магнетитовых руд, расположенных к северу от Питкяранты. В двух километрах к северо-востоку от Питкяранты, в долине ручейка Лотяноноя, притока ручья Келеноя, были заложены шахты "Гербертц-1", "Гербертц-2" и "Валкеалампи". С 1896 по 1903 годы здесь добывали богатую железную руду - магнетит.

Остатки этих шахт находятся в 500 метрах к северу от развилки дорог на озеро Ниэтьярви и озеро Мусталампи. Рудник «Гербертц-1» действовал с 1896 по 1903 годы, а рудник «Гербертц-2» - с 1899 по 1900 годы.

В общей сложности на территории Питкяранты было заложено 22 шахты, они образуют так называемое "Старое рудное поле", их расположение показано на рисунке 3. Следы бывших рудников «Старого рудного поля» теперь трудно отыскать в лабиринте огородов, дворов и различных построек разросшегося города - отвалы камней практически все выровнены и застроены деревянными домами, сараями и гаражами, устья шахт засыпаны камнями, землей и мусором. Техногенно-природные ландшафты - изменены временем и хозяйственной деятельностью человека.

На месте шахт остались пруды или входы заделали бетонными плитами. И таких внешне безобидных прудиков, глубине которых можно только ужаснуться, в центре города насчитывалось много. Разумеется, денежных средств на оборудование шахт для их безопасного посещения в местном бюджете не нашлось, и тогда был найден способ простой и дешёвый: год за годом исторические шахты стали «ликвидировать». (Здесь отметим, что процедура рекультивации горных выработок – занятие, строго регламентированное законодательством и в разы превосходящее по своим затратам работы по оборудованию шахт ограждениями, даже если те будут в виде прозрачных пуленепробиваемых колпаков, помещённых над спуском в шахту). Сначала кое-где дыры залатали бетонными плитами, но ввиду того, что грунт вокруг ствола шахты имеет свойство осыпаться, рано или поздно, эти плиты под собственным весом сползут вниз. Сами себе ловушку приготовили. Не менее находчивые предлагали, как «эффективный способ», все эти шахты засыпать щебнем, с трудом представляя себе, сколько для этого потребуется строительного материала. А в прошлом веке местные жители пытались эти страшные ямы спрятать под кучей мусора. Так засыпали одну из наклонных шахт, которая могла бы стать прекрасной основой для музейной экспозиции. Процесс «ликвидации» шахт все эти годы сопровождается отчаянным сопротивлением музейщиков. Объекты

подземных горных выработок несут в себе научную и историко-культурную ценность (Ильин, 2007).

## Глава 3. Породообразующие минералы скарнов Старого рудного поля

### Гранат

Одним из породообразующих минералов скарнов Старого рудного поля является гранат. Основная масса изученных образцов сложена гранатом гроссуляр-андрадитового ряда.

Гранаты – обширная группа близких по строению и свойствам минералов надгруппы граната (структурный тип граната), относящихся к классу силикатов с изолированными тетраэдрами. Название дано в связи со сходством некоторых из них с зернами плодов гранатового дерева (от лат. *granatus* - "подобный зёрнам"). Общая формула  $R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$ , где  $R^{2+} = Ca, Fe, Mg, Mn$ , а  $R^{3+} = Al, Fe, Cr, Mn$ .

Сингония кубическая, гексоктаэдрический вид симметрии. Структура гранатов состоит из изолированных групп  $(SiO_4)$ , расположенных вдоль винтовой оси четвертого порядка. Этим объясняется присущий гранатам ромбододекаэдрический и тетрагонтриоктаэдрический габитус кристаллов, причем изменение соотношения между двухвалентными и трехвалентными катионами, по-видимому, может быть ответственным за преобладание ромбододекаэдрического облика для кальциевого ряда гранатов, а тетрагонтриоктаэдрического - для алюминиевого. По характеру изоморфных замещений выделены:

I. (Mg, Fe, Mn) Al - гранаты, называемые пиральспитами;

II. (Al, Fe, Cr) Ca - гранаты, называемые уграндитами.

Установлены непрерывные ряды: пироп - альмандин, альмандин - спессартин, гроссуляр - андрадит и андрадит - уваровит. Между Al-гранатами и Ca-гранатами нет полной изоморфной смесимости.

Гроссуляр назван по цвету от латинского слова *grossularia* - крыжовник, минерал из группы гранатов, кальциево-алюминиевый гранат изоморфного ряда уграндитов, с идеальной формулой  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ . Часто имеется примесь трех валентного железа. Впервые кристаллы гроссуляра обнаружены в бассейне реки Вилюй российским ученым и путешественником Э.Г. Лаксманом в 1790 году.

Существует гроссуляр, в котором один из кремнекислородных тетраэдров замещается группой OH-без нарушения кристаллической структуры, называется гидрогроссуляр (англ. Hydrogrossular)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3\text{-x}(\text{OH})_{4\text{x}}$ .

Андрадит - минерал, островной силикат из группы граната с химической формулой  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ . Назван в честь бразильского минералога Жозе Бонифацио де Андрада Де-Силва. Сравнительно широко распространённый представитель группы гранатов, встречается в виде отдельных хорошо образованных кристаллов ромбододекаэдрического или тетрагонтриоктаэдрического облика, с характерной штриховкой на гранях. Кристаллы образуют несовершенные сростки, друзы, кристаллические корки в трещинах и пустотах горных пород. Также в виде прожилков, отдельных зёрен и вкрапленности. Спайность отсутствует, иногда наблюдается отдельность. Излом неровный до полу раковистого. В концентрированной соляной кислоте растворяется с трудом. Форма кристаллов – ромбододекаэдр, практически идеальной формы, как видно из рисунков 4 и 5.

В скарнах Старого рудного поля нами было выделено три генерации граната. Они отличаются не только по внешнему признаку, но и имеют разный химический состав.

Первая генерация была выделена нами при изучении образцов под электронным микроскопом в образце №2. Зерна граната мелкие, зональные, размером меньше 2 мм. Гранат относится к минеральному виду «гроссуляр». Данная генерация граната в своем составе не содержит олово.

Вторая генерация представлена мелкозернистым гранатом темно-зеленого цвета (Рис. 4, Образец №3). Блеск стеклянный, иногда жирный. Размер кристаллов до 3 мм. Гранат в ассоциации с диопсидом, кварцем, кальцитом и пиритом.

Третья генерация представлена крупнозернистым гранатом, черного цвета, видна зональность, грани матовые, форма кристаллов ромбододекаэдр (Рис. 5), размер кристаллов от 0,5 – 2 см. На рисунке 5 показан агрегат кристаллов граната третьей генерации, образец №1.



Рис. 4 Сrostок ромбододекаэдрических кристаллов граната второй генерации



Рис. 5 Крупные кристаллы граната третьей генерации

В таблице 1 приведен химический состав граната первой генерации.

Таблица 1. Химический состав граната, масс%, образец №2

Компоненты	№ ТОЧКИ АНАЛИЗА				
	759	760	761	762	763
SiO <sub>2</sub>	37,82	38,36	37,98	37,12	37,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,77	16,26	14,61	11,14	14,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,67	9,75	11,81	16,99	12,18
MnO	0,74	0,74	0,65	0,65	1,04
CaO	35,14	34,89	34,94	34,11	34,87
Сумма	100	100	100	100	100

Примечание: Все железо приведено в форме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Результаты химических анализов граната первой генерации были пересчитаны нами на коэффициенты в формуле двумя способами: 1) на основе теоретической суммы атомов кислорода ( $O = 12$ ) и второй вариант: на сумму катионов ( $R^{2+} + R^{3+} + T = 8$ ) с подбором коэффициентов для двух- и трехвалентного железа при условии сохранения электронейтральности, то есть на 24 заряда (или  $O = 12$ ). Как показали результаты наших расчетов не требуется введение в формулу железа разной валентности и поэтому был выбран первый вариант расчета коэффициентов в формуле. Из таблицы 1 видно, что в состав граната всегда входит марганец, в небольших количествах от 0,65 - 1,04 масс.% MnO. Из приведенных кристаллохимических формул видно, что марганец входит в

позицию кальция. Как видно из приведенных ниже кристаллохимических формул, алюминий в гранате первой генерации заселяет октаэдрическую и тетраэдрическую позиции. Преобладание алюминия в октаэдрической структурной позиции над трехвалентным железом позволяет отнести гранат этой генерации к минеральному виду гроссуляр. Количество алюминия в тетраэдрической координации незначительное и варьирует от 0,02 до 0,05 ф.к.. Ниже приведены кристаллохимические формулы граната первой генерации:



Гранат первой генерации всегда имеет зональное строение (рис. 6), обусловленное вариациями в содержании алюминия и железа.

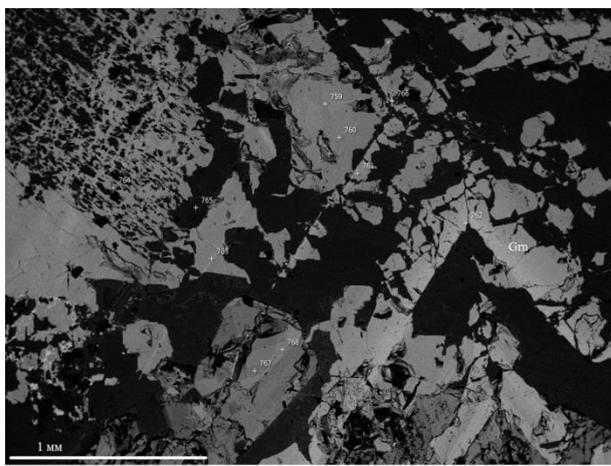


Рис. 6 Зональное зерно граната, образец №2

Как известно, химический состав минералов переменного состава, к которым относятся и гранаты, удобно представлять в виде суммы минералов. Ниже показана последовательность расчета минерального состава граната первой генерации на примере анализа 759 (табл. 2).

Таблица 2. Расчет минального состава граната первой генерации

759	Минал				
	Коэфф.	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	остаток
$\text{R}^{2+}$	Ca 2,94	1,98	0,96		
	Mn 0,05			0,02	0,03
$\text{R}^{3+}$	Fe 0,68		0,64	0,013	0,09
	Al 1,32	1,32			
Т	Si 2,96	1,98	0,96	0,02	
	Al 0,04				0,04
Сумма	8	5,28	2,56	0,053	0,097
Мол. %	100	66,1	32	0,68	1,22

Как видно из таблицы 2, состав граната первой генерации в скарнах Старого рудного поля определяется двумя миналами: на гроссуляровый минал приходится 66,1 мол. %, на андрадитовый – 32,0. Доля других миналов составляет менее 2 мол. %.

Наши расчеты показали, что гранат первой генерации относится к гроссуляр – андрадитовому изоморфному ряду с содержанием гроссулярового минала от 51 до 73,5 мол. %, а андрадитового – от 23,16 до 47 мол.

Вторая генерация представлена мелкозернистым гранатом темно-зеленого цвета, в ассоциации с диопсидом, касситеритом, кварцем и редко пиритом. Наблюдаемые нами в образцах взаимоотношения между минералами показывают, что гранат и диопсид образовывались примерно одновременно, в одних и тех же физико-химических условиях. Гранат второй генерации образует зерна округлой формы размеров около 1 мм. Зональность проявлена редко (рис.7 а и б), чаще она отсутствует. Как видно на рисунке 7а и 7б в гранате второй генерации обычны включения касситерита размером около 0,1 – 0,2 мм. Как показывают результаты химического анализа, состав касситерита отвечает идеальной формуле  $\text{SnO}_2$ , значимых количеств примесных элементов не установлено.

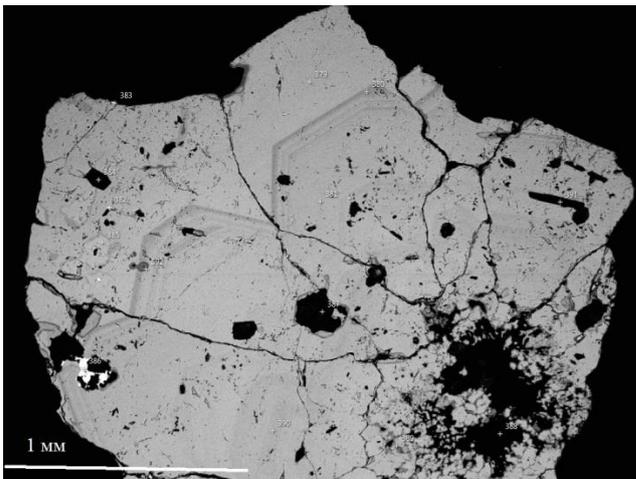
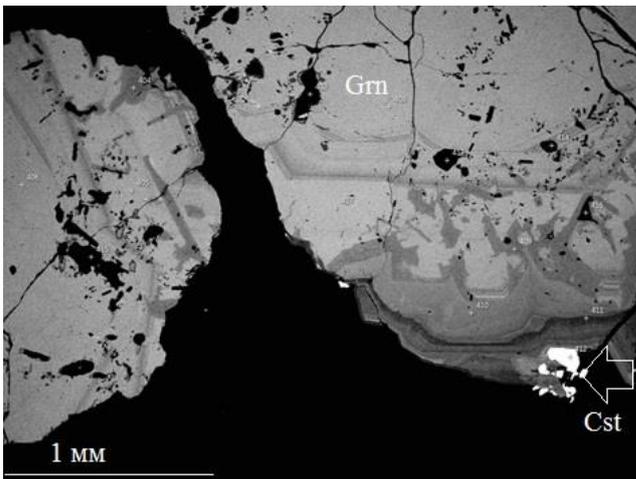


Рис. 7, а), и б) Зерна граната, округлой формы, с касситеритом, образец №13

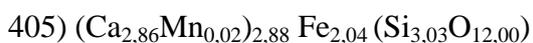
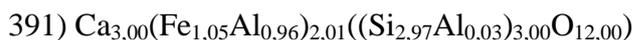
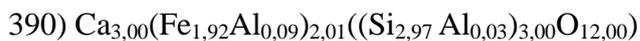
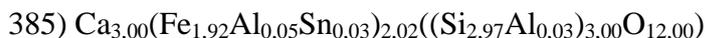
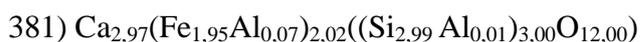
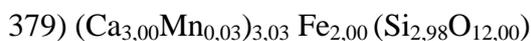
Особенности химического состава граната второй генерации изучались на основе данных микрозондового анализа (табл. 3)

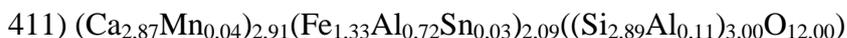
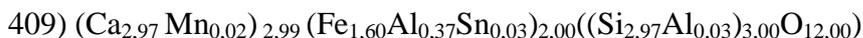
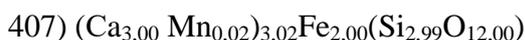
Из таблицы 3 видно, что гранат не всегда содержит примесь олова. Это связано, скорее всего с тем, что олово образует собственный минерал – касситерит.

Таблица 3. Химический состав граната, масс%, образец №13

№ образца	№ точки анализа	Компоненты						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SnO <sub>2</sub>	CaO	Сумма
13	379	35,17	0,00	31,40	0,40	0,00	33,04	100,01
	380	35,87	2,26	28,61	0,48	0,00	32,78	100,00
	381	35,48	0,77	30,81	0,00	0,00	32,94	100,00
	385	34,88	0,76	29,94	0,00	1,54	32,89	100,01
	389	36,17	6,40	22,75	0,61	0,00	34,08	100,01
	390	35,26	1,17	30,34	0,00	0,00	33,22	99,99
	391	37,13	10,49	17,45	0,00	0,00	34,93	100,00
	404	36,40	4,08	24,48	0,23	0,79	34,25	100,23
	405	36,25	0,00	32,34	0,23	0,00	31,92	100,74
	406	36,02	0,19	32,08	0,20	0,00	33,39	101,88
	407	35,66	0,00	31,65	0,30	0,00	33,43	101,04
	408	35,63	0,00	31,46	0,30	0,00	33,32	100,71
	409	35,67	4,12	25,52	0,27	0,94	33,28	99,80
	410	35,06	3,07	26,67	0,33	0,80	32,99	98,92
411	35,72	8,69	21,80	0,56	1,02	33,01	100,80	

Кристаллохимические формулы граната второй генерации:





Как видно из приведенных выше кристаллохимических формул, гранат второй генерации относится к минеральному виду андрадит. В пределах одного зерна граната установлены очень широкие вариации химического состава, главным образом в отношении алюминия, количество которого варьирует от 0 до 10,49 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюминий замещает железо в октаэдрической координации по схеме изовалентного изоморфизма:  $\text{Fe}^{3+}=\text{Al}$ , а также может входить в тетраэдрическую позицию, замещая кремний, например, по схеме:  $\text{Si}^{4+\text{IV}}+\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})^{\text{VI}}=\text{Al}^{3+\text{IV}}+\text{Sn}^{4+\text{VI}}$  (анализ 409).

В состав граната второй генерации почти всегда входит незначительная примесь марганца. Его содержание от 0,23 масс% – 0,6 масс%  $\text{MnO}$ .

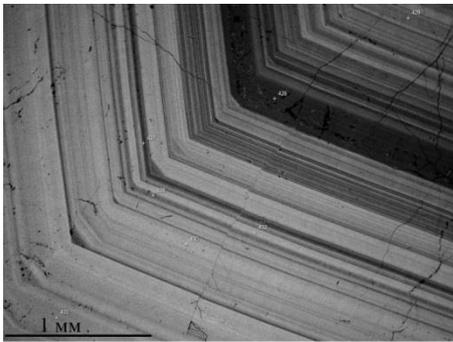
Ниже показана последовательность расчета минерального состава граната второй генерации на примере анализа 409 (табл. 4).

**Таблица 4. Расчет минерального состава для граната второй генерации**

Позиция	Коэфф.	Миналы				
		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Sn}_2(\text{Si}_1\text{Al}_2)_3\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	остаток
$\text{R}_3^{2+}$	Ca 2,97	2,4	0,525	0,045		-
	Mn 0,02				0,02	-
$\text{R}_2^{3+}$	Fe 1,60	1,6				-
	Al 0,37		0,35		0,013	0,007
	Sn 0,03			0,03		-
T	Si 2,97	2,4	0,525	0,015	0,02	0,01
	Al 0,03			0,03		-
Сумма	8	6,4	1,4	0,12	0,053	0,017
Мол. %	100	80	17,55	1,55	0,69	0,21

Третья генерация представлена крупнозернистым гранатом. Размер зерен от 0,5-1 см, цвет черный. Кристаллы имеют форму ромбододекаэдра. Грани граната часто матового цвета. Видна зональность на гранях.

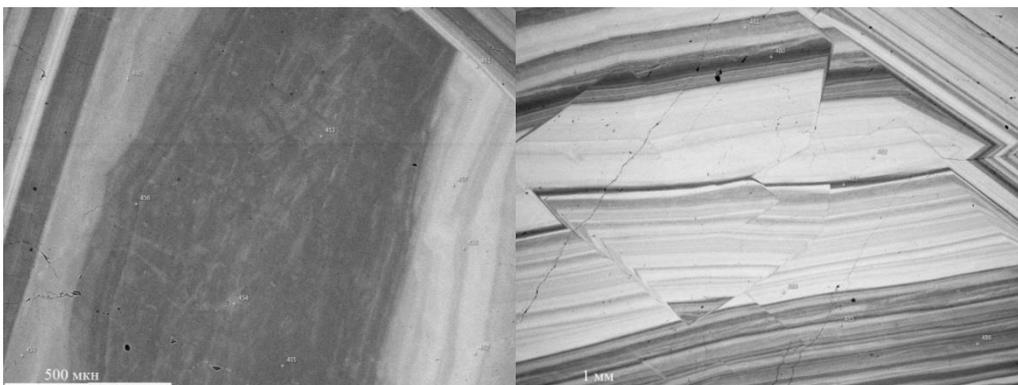
На рисунках 8 и 9 представлен генерации, зерно правильной достаточно большого размера кристалла обусловлена разным алюминия и железа в минерале.



зональный гранат 3 формы, кристалл около 1см. Зональность содержанием

Рис. 8 и 9 Зональное зерно граната 3 генерации, образец №1

На рисунке 10 показан центр зерна граната (образца №3). В центре гранат содержит больше алюминия, чем железа и он сравнительно однородный, размером около 550 микрон или 0,55 миллиметра. Ближе к краю содержание железа увеличивается. На рисунке 11 представлено зерно зонального граната, необычной формы, видимая часть кристалла около 3,5мм. Из рисунка видно, что кристалл рос неравномерно по всем граням. На кристалле по мере роста появляются новые грани, то пропадают ближе к краю. Ширина зон колеблется от 0,01мм до 0.8мм. На рисунке 12 показана часть зерна граната образца №3, видимый размер примерно 2,4мм. Видны зоны роста граната. Из картинки можно увидеть, что рост граней меняет направление. В нижнем левом углу видно ярко-белое зернышко пирита, размером 0,1мм. Зерно неправильной, вытянутой формы.



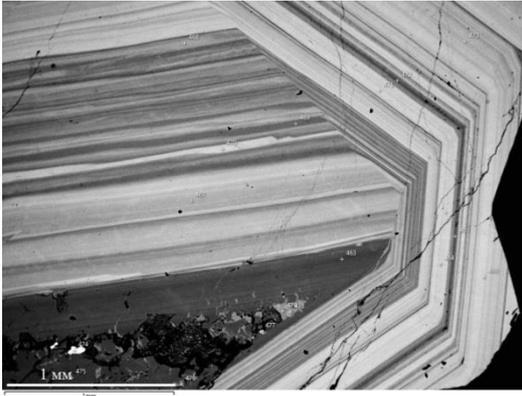


Рис. 10 Середина кристалла граната, образец №3; Рис. 11 Зональное зерно граната, образец №3; Рис. 12 Гранат с видимыми зонами роста граната, образец №3.

На рисунке 13 представлено зерно граната, размером около 4мм, зерно зональное, видно, что ширина зон меняется – по краям ширина зон около 0,01мм, ближе к середине ширина заметно увеличивается.

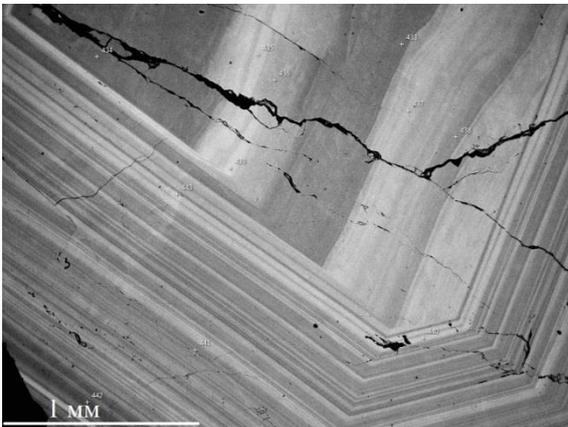


Рис. 13 трещиноватый гранат 3 генерации, образец №15

В таблице 5 приведен химический состав граната образцов 1, 3, 15. Из таблицы видно, что иногда гранат в своем составе содержит магний в небольших количествах минимальное содержание 0,22 мол.%, а максимальное 1,51 мол.%. Еще титан входит в структуру гранаты третьей генерации, содержание титана не превышает 0,6 мол.%. Олово содержится практически в каждой точки анализа, его содержание в образцах меняется от 0,6 до 2,7 масс.%, только в двух точках образца №3 олово не обнаружено.

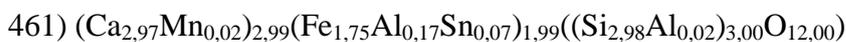
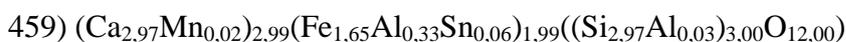
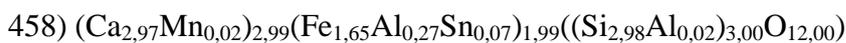
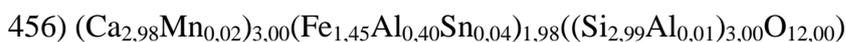
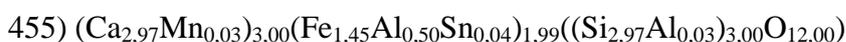
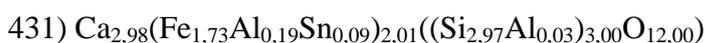
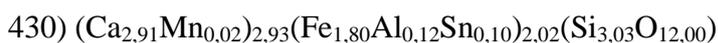
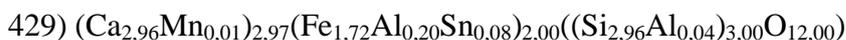
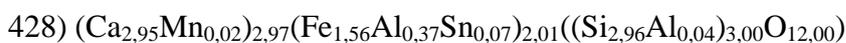
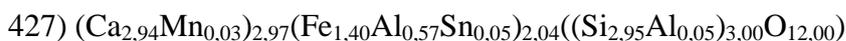
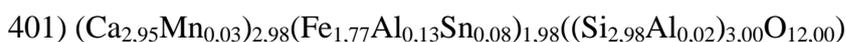
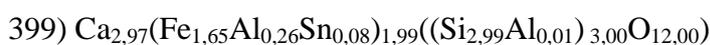
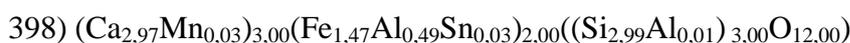
Таблица 5. Химический состав граната, III генерации в масс%

№ образца	№ точки анализа	Компоненты								
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	SnO <sub>2</sub>	CaO	Сумма
1	398	36,17	0	5,15	23,64	0,32	0	1,05	33,42	99,75
	399	35,65	0	2,77	26,09	0	0	2,5	33,02	100,03
	400	37,1	0	7,62	20,4	0,5	0	1,05	34,21	100,88
	401	35,36	0	1,55	27,93	0,35	0	2,29	32,56	100,04
	426	36,69	0	7,86	20,37	0,44	0,22	1,22	34,19	100,99
	427	35,92	0	6,38	22,6	0,41	0	1,59	33,45	100,35
	428	35	0	4,13	24,44	0,24	0	2,19	32,5	98,5
	429	35,2	0	2,46	27,15	0,21	0	2,39	32,77	100,18
	430	35,02	0	1,12	27,68	0,21	0	2,83	31,62	98,48
	431	35,12	0	2,16	27,19	0	0	2,59	32,91	99,97
3	454	35,5	0,6	4,73	23,95	0,27	0	1,60	33,45	100,1
	455	36,05	0	5,41	23,49	0,4	0	1,27	33,59	100,21
	456	36,42	0	5,43	23,61	0,29	0	1,19	34,01	100,95
	457	35,51	0	1,8	28,25	0,35	0	2,03	33,18	101,12
	458	35,68	0	2,96	26,31	0,27	0	2,22	33,26	100,7
	459	35,86	0	3,67	25,62	0,32	0	1,86	33,42	100,75
	461	35,42	0	1,91	27,55	0,22	0	2,12	32,91	100,13
	462	34,69	0	2,25	27,13	0,32	0	2,30	32,69	99,38
	463	36,47	0	7,72	21,16	0,54	0	0,00	33,98	99,87
	464	35,17	0	1,3	27,83	0,26	0	2,45	32,59	99,6
	465	36,04	0	6,04	23,42	0,41	0	1,01	33,99	100,91
	467	35,43	0	4,15	24,77	0,34	0	2,04	33,29	100,02
	468	35,72	0	2,34	26,91	0,21	0	2,07	33,3	100,55
	469	36,29	0	5,42	24,31	0,45	0	0,00	33,81	100,28
	470	35,15	0,41	1,14	28,01	0,25	0,35	2,53	32,97	100,81
	471	35,3	0	0,69	29,26	0	0	2,38	33,12	100,75
	472	36,38	0	6,86	22,36	0,38	0	0,00	33,88	99,86
	473	35,08	0	1,02	28,19	0,29	0,35	2,15	32,75	99,83
480	36,3	0	6,55	21,52	0,53	0	1,50	33,43	99,83	
481	35,75	0	3,83	25,33	0,25	0	1,40	33,25	99,81	
482	34,87	0	0,63	28,94	0,32	0	2,37	32,45	99,58	
483	35,9	0	5,8	22,62	0,36	0,31	1,41	33,61	100,01	
15	433	36,18	0	5,41	23,44	0,38	0	1,01	33,66	100,08
	434	36,17	0	5,29	23,37	0,17	0	1,31	33,72	100,03
	435	35,74	0	2,03	27,78	0,13	0	1,68	33,08	100,44
	436	35,57	0	2,98	25,86	0,27	0	2,06	33,16	99,9
	437	35,59	0	3,27	27,01	0,3	0	1,06	33,53	100,76
	438	36,14	0	4,78	23,99	0,35	0	1,60	33,8	100,66
	439	35,53	0	2,17	27,18	0,35	0	2,16	32,62	100,01
	441	36,37	0	5,41	23,38	0,48	0	1,11	33,67	100,42
	442	36,45	0	7,01	21,6	0,51	0	0,68	33,87	100,12
	443	35,36	0,49	3	26,59	0,39	0	1,63	32,87	100,33

444	36,57	0	5,44	23,48	0,32	0	1,19	33,91	100,91
445	35,73	0	2,68	26,13	0,33	0	2,37	33,24	100,48
446	36,54	0	5,42	23,71	0,31	0	1,26	34,1	101,34
447	35,26	0	1,69	27,85	0,28	0	2,03	32,84	99,95
448	35,44	0,46	5,4	23,08	0,37	1,51	3,41	30,17	99,84
449	35,47	0	3,6	25,46	0,17	0	1,71	33,13	99,54
450	35,88	0	5,06	24,64	0,43	0	1,21	33,48	100,7
451	36,28	0	5,9	22,36	0,31	0	1,18	33,65	99,68
452	35,77	0	3,56	25,17	0,31	0	1,60	33,13	99,54

Примечание: Все железо приведено в форме Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Кристаллохимические формулы для граната третьей генерации



- 462)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,74}\text{Al}_{0,18}\text{Sn}_{0,08})_{2,00}((\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{0,05})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 463)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,04})_{2,99}(\text{Fe}_{1,30}\text{Al}_{0,70})_{2,00}((\text{Si}_{2,97}\text{Al}_{0,03})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 464)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,79}\text{Al}_{0,13}\text{Sn}_{0,08})_{2,00}(\text{Si}_{2,99}\text{O}_{12,00})$
- 465)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,03})_{3,01}(\text{Fe}_{1,44}\text{Al}_{0,54}\text{Sn}_{0,03})_{1,99}((\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{0,05})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 467)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,56}\text{Al}_{0,37}\text{Sn}_{0,07})_{2,00}((\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{0,04})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 468)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,01})_{2,99}(\text{Fe}_{1,69}\text{Al}_{0,23}\text{Sn}_{0,07})_{1,99}(\text{Si}_{2,99}\text{O}_{12,00})$
- 469)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,03})_{3,00}(\text{Fe}_{1,50}\text{Al}_{0,50})_{2,00}(\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00}$
- 470)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,77}\text{Al}_{0,07}\text{Sn}_{0,08}\text{Mg}_{0,04}\text{Ti}_{0,03})_{1,99}((\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{0,04})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 471)  $\text{Ca}_{2,99}(\text{Fe}_{1,86}\text{Sn}_{0,08}\text{Al}_{0,04})_{1,99}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 472)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,03})_{3,00}(\text{Fe}_{1,38}\text{Al}_{0,63})_{2,01}((\text{Si}_{2,97}\text{Al}_{0,03})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 473)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,02})_{3,00}(\text{Fe}_{1,80}\text{Al}_{0,08}\text{Sn}_{0,07}\text{Mg}_{0,04})_{2,01}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 480)  $(\text{Ca}_{2,95}\text{Mn}_{0,04})_{2,99}(\text{Fe}_{1,33}\text{Al}_{0,61}\text{Sn}_{0,05})_{1,99}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 481)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,59}\text{Al}_{0,36}\text{Sn}_{0,05})_{2,00}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 482)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,02})_{2,99}(\text{Fe}_{1,86}\text{Al}_{0,05}\text{Sn}_{0,08})_{1,98}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 483)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,03})_{3,00}(\text{Fe}_{1,40}\text{Al}_{0,50}\text{Sn}_{0,05}\text{Mg}_{0,04})_{1,99}((\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{0,05})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 433)  $(\text{Ca}_{2,96}\text{Mn}_{0,03})_{2,99}(\text{Fe}_{1,45}\text{Al}_{0,53}\text{Sn}_{0,03})_{1,99}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 434)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,01})_{2,99}(\text{Fe}_{1,45}\text{Al}_{0,50}\text{Sn}_{0,04})_{1,99}((\text{Si}_{2,99}\text{Al}_{0,01})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 435)  $(\text{Ca}_{2,97}\text{Mn}_{0,01})_{2,98}(\text{Fe}_{1,75}\text{Al}_{0,19}\text{Sn}_{0,06})_{2,00}((\text{Si}_{2,99}\text{Al}_{0,01})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 436)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,02})_{3,00}(\text{Fe}_{1,63}\text{Al}_{0,27}\text{Sn}_{0,07})_{2,00}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 437)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,02})_{3,00}(\text{Fe}_{1,69}\text{Al}_{0,27}\text{Sn}_{0,04})_{2,00}((\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{0,05})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 438)  $(\text{Ca}_{2,98}\text{Mn}_{0,02})_{3,00}(\text{Fe}_{1,49}\text{Al}_{0,44}\text{Sn}_{0,05})_{1,98}((\text{Si}_{2,98}\text{Al}_{0,02})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 439)  $(\text{Ca}_{2,94}\text{Mn}_{0,03})_{2,97}(\text{Fe}_{1,72}\text{Al}_{0,21}\text{Sn}_{0,07})_{2,00}((\text{Si}_{2,99}\text{Al}_{0,01})_{3,00}\text{O}_{12,00})$
- 441)  $(\text{Ca}_{2,96}\text{Mn}_{0,03})_{2,99}(\text{Fe}_{1,45}\text{Al}_{0,51}\text{Sn}_{0,04})_{2,00}((\text{Si}_{2,99}\text{Al}_{0,01})_{3,00}\text{O}_{12,00})$

- 442)  $(Ca_{2,95}Mn_{0,04})_{2,99}(Fe_{1,33}Al_{0,65}Sn_{0,02})_{2,00}((Si_{2,98}Al_{0,02})_{3,00}O_{12,00})$
- 443)  $(Ca_{2,94}Mn_{0,03})_{2,98}(Fe_{1,67}Al_{0,26}Sn_{0,05}Ti_{0,03})_{1,99}((Si_{2,95}Al_{0,05})_{3,00}O_{12,00})$
- 444)  $(Ca_{2,97}Mn_{0,02})_{2,99}(Fe_{1,44}Al_{0,51}Sn_{0,04})_{1,99}((Si_{2,99}Al_{0,01})_{3,00}O_{12,00})$
- 445)  $(Ca_{2,98}Mn_{0,02})_{3,00}(Fe_{1,64}Al_{0,26}Sn_{0,08})_{1,98}(Si_{2,99}O_{12,00})$
- 446)  $(Ca_{2,98}Mn_{0,02})_{3,00}(Fe_{1,45}Al_{0,50}Sn_{0,04})_{1,99}((Si_{2,98}Al_{0,02})_{3,00}O_{12,00})$
- 447)  $(Ca_{2,97}Mn_{0,02})_{2,99}(Fe_{1,77}Al_{0,15}Sn_{0,07})_{1,99}((Si_{2,98}Al_{0,02})_{3,00}O_{12,00})$
- 448)  $(Ca_{2,97}Mn_{0,03})_{3,00}(Fe_{1,44}Al_{0,47}Sn_{0,05}Ti_{0,03})_{1,99}((Si_{2,94}Al_{0,06})_{3,00}O_{12,00})$
- 449)  $(Ca_{2,97}Mn_{0,01})_{2,98}(Fe_{1,60}Al_{0,34}Sn_{0,06})_{2,00}((Si_{2,98}Al_{0,02})_{3,00}O_{12,00})$
- 450)  $(Ca_{2,96}Mn_{0,03})_{2,99}(Fe_{1,53}Al_{0,44}Sn_{0,04})_{2,00}((Si_{2,95}Al_{0,05})_{3,00}O_{12,00})$
- 451)  $(Ca_{2,98}Mn_{0,02})_{3,00}(Fe_{1,39}Al_{0,57}Sn_{0,04})_{2,00}((Si_{2,99}Al_{0,01})_{3,00}O_{12,00})$
- 452)  $(Ca_{2,97}Mn_{0,02})_{2,99}(Fe_{1,59}Al_{0,35}Sn_{0,05})_{1,99}(Si_{3,00}O_{12,00})$

На рисунке 14 показана зависимость олова от железа и алюминия в гранате третьей генерации. Как видно из рисунка, чем больше олова, тем больше железа на сумму железа и алюминия. Коэффициент корреляции равен 0,71, что указывает на достаточно большую зависимость трех элементов.

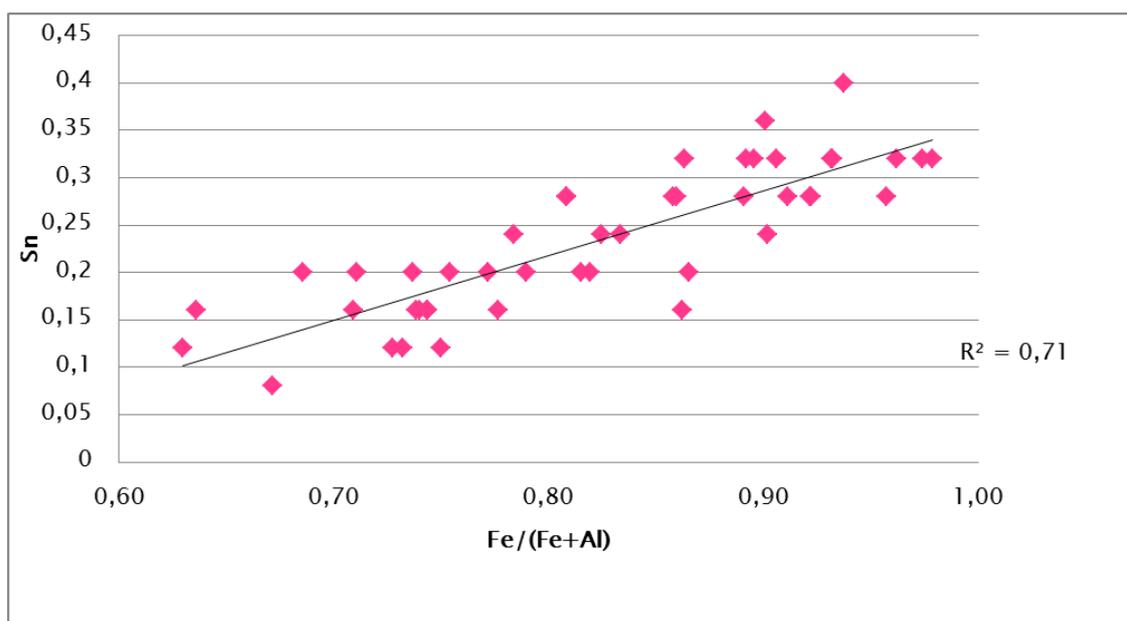


Рис. 14. Зависимость олова, алюминия и железа

С помощью микрозондового анализа была сделана карта распространности трех элементов, таких как: алюминий, железо и олово, граната 3 генерации, образца №1. На карте распространности элементов показаны элементы в виде разных цветов: алюминий голубого цвета, железо красного и олово желтого. Как видно из рисунка, кристалл граната зональный. Где темно-серая зона, количество алюминия больше, чем в светло-серых зонах (рис.15).

Олово, исходя из рисунка, распространяется примерно равномерно по всему кристаллу, и не зависит от зональности.

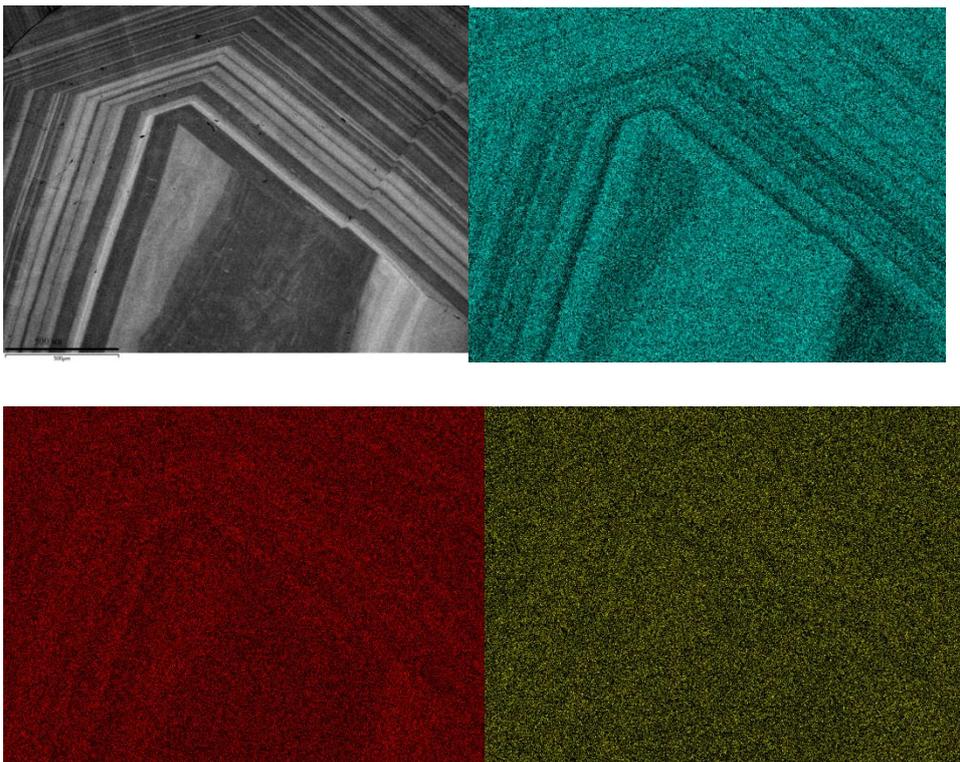


Рис. 15 Распространение элементов в гранате, голубой цвет, показывает распространение Al, красный цвет, показывает распространение Fe, желтый цвет, показывает распространение Sn.

У граната третьей генерации, как и второй, переменный химический состав, железо изоморфно замещают алюминий и олово и чтобы узнать, сколько процентов составляетgrossуляровый, андрадитовый и олово содержащий миналы, был произведен расчет минального состава. В таблице 6 и 7 приведен расчет минального состава граната третьей генерации в точках 450 и 428. В таблицах показаны два разных изоморфных замещения железа на олово.

**Таблица 6. Расчет минального состава для зонального граната обр. 15 (точка 450)**

Позиция	Коэфф.	Миналы				
		$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Sn}_2(\text{Si}_1\text{Al}_2)_3\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	остаток
$\text{R}_3^{2+}$	Ca 2,96	2,295	0,605	0,06		-
	Mn 0,03				0,03	-
$\text{R}_2^{3+}$	Fe 1,53	1,53				-
	Al 0,44		0,403		0,02	0,017
	Sn 0,04			0,04		-
Т	Si 2,95	2,295	0,605	0,02	0,03	-
	Al 0,05			0,04		0,005
Сумма	8	6,12	1,614	0,16	0,08	0,022
Мол. %	100	76,5	20,18	2,00	1,045	0,275

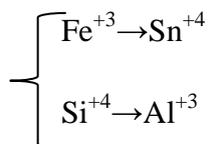
Таблица 7. Расчет минального состава для зонального граната обр. 1 (точка 428)

428	Минал					
	Коэфф.	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Ca}_2\text{Sn}_2(\text{Si}_2\text{Al})_3\text{O}_{12}$	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	остаток
$\text{R}_3^{2+}$	Ca 2,95	2,34	0,54	0,07		-
	Mn 0,02				0,01	0,01
$\text{R}_2^{3+}$	Fe 1,56	1,56				-
	Al 0,37		0,36		0,007	0,003
	Sn 0,07			0,07		-
Т	Si 2,96	2,34	0,54	0,07	0,01	
	Al 0,04			0,035		0,005
Сумма кат.	8	6,24	1,44	0,245	0,027	0,018
Мол. %	100	78	18,6	3,06	0,34	0,225

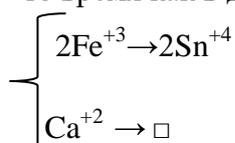
Мы с помощью расчётов пытались выделить трех и двух валентное железо, получилось, что двух валентное железо гранаты не содержат. Вторая и третья генерации граната почти всегда в своем составе содержат олово.

Как было показано ниже олово может входить в состав граната по двум схемам изоморфизма

Этот способ замещения подходит тогда, когда содержание олово небольшое, около 1 масс%, и такой способ замещения подходит больше для второй генерации граната. Ниже приведена схема изоморфизма.



Для третьей и иногда для второй генераций граната, можно предложить другую схему изоморфизма, где трехвалентного железа замещается четырех валентным оловом, в то время как в другой позиции вместо кальция остается электронно-дырочная вакансия.



Так как для расчета коэффициентов в формуле граната были использованы данные микронзондового анализа, то есть не позволяющие определить содержание легких элементов, а также некоторые из них были приведены к 100 % и учитывая возможность вхождения конституционной воды в состав минерала мы исследовали гранаты 2 генерации(обр. №1) и 3 генерации, с помощью Рамановской спектроскопии, образцы №1 и №13.

На рисунке 16 показан рамановский спектр образца граната генерации №1. При наличии конституционной воды в решетке граната в спектре был бы широкий пик после  $3000 \text{ см}^{-1}$ , но как видно из графика этот пик отсутствует, следовательно, гранат воду не содержит.

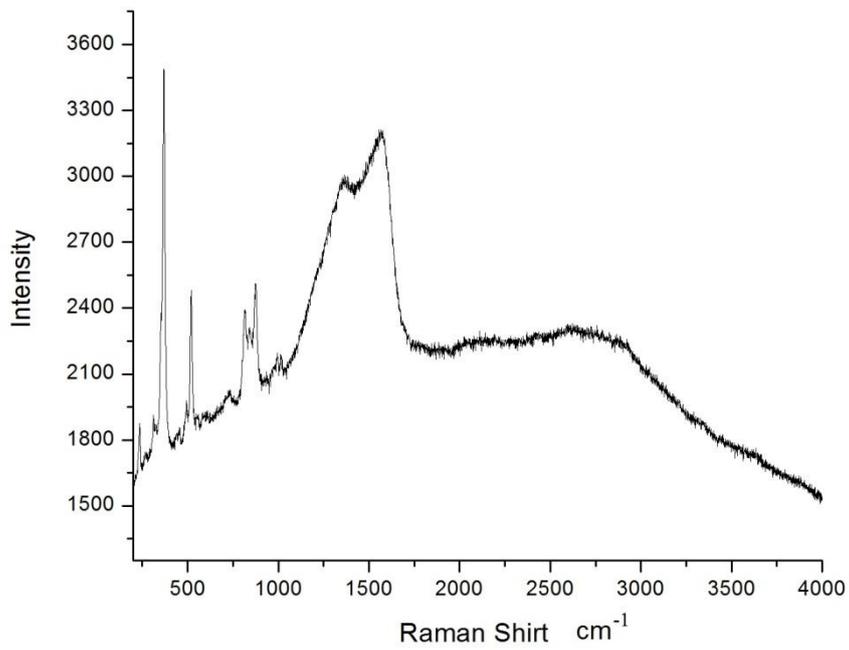


Рис. 16 Рамановский спектр граната 3 генерации

Как показывают данные рамановской спектроскопии конституционная вода отсутствует и в гранате второй генерации (рис. 17).

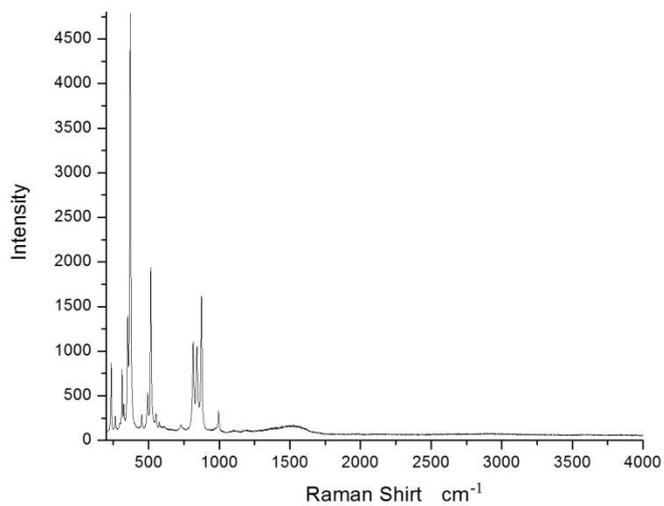


Рис. 17 Рамановский спектр для граната 2 генерации

Таким образом, выполненные нами расчеты коэффициентов в формулах гранатов и расчеты на этой основе их минерального состава, являются наиболее обоснованными.

Так как олово входит в состав граната, то наверняка может повлиять на параметры элементарной ячейки. Для расчета параметров элементарной ячейки был сделан рентгенофазовый анализ. Был взят гранат (образец №13), в котором было установлено повышенное содержание олова. Образец был истерт до состояния «пудры» в агатовой ступке. Сам анализ проводился в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Санкт-Петербургского государственного университета, на настольном дифрактометре Rigaku «MiniFlex II» с кобальтовым анодом. Съемка проводилась со скоростью 2°/мин в диапазоне  $2\theta =$  от 10°-80°. Расшифровка полученных результатов была выполнена с помощью программы PDXL2. Расчет выполнен для кубической ячейки Ia-3d.

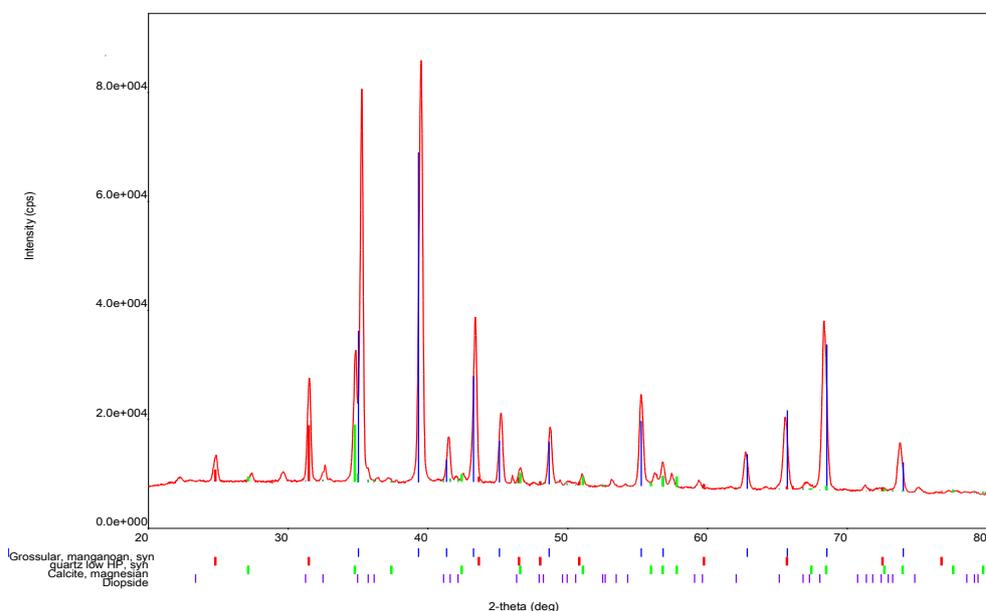


Рис. 18 Порошковая дифрактограмма граната второй генерации.

Так как зерна граната маленького размера, то после расшифровки оказалось, что кроме граната, содержатся и другие минералы в малых количествах, такие как диопсид, кварц и кальцит (рис. 18). Но в дальнейшем учитывались только пики граната. В таблице 8 показаны пять пиков, использованных нами для расчетов параметров элементарной ячейки.

Таблица 8. Межплоскостные расстояния и углы 2θ для граната

N	h	k	l	d	2θ	I
3	0	2	4	2.57518	34.8080	29.0
4	1	3	4	2.27960	39.4968	100.0
6	1	2	5	2.08379	43.3870	38.8
8	2	3	5	1.86710	48.7290	13,60
9	0	2	6	1.82490	49.9320	1,70

N – номер пика по порядку, d – межплоскостные расстояния, 2θ – углы, I – интенсивность пиков.

Так как гранат имеет кубическую сингонию Ia-3d ячейка a=b=c, то расчет параметров производился по формуле:  $a = d * \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Так получается 3) 11,52; 4) 11,62; 6) 11,41; 8) 11,51; 9) 11,54. Посчитаем среднее значение параметра a, и получим a=11,52. Формула объема элементарной ячейки:  $V=a^3=11,52^3=1529,22$ . Углы в элементарной ячейки равны 90°.

На рисунке 13 показан график, по оси x-отношение железа к сумме железа и алюминия, по оси y-параметр a. Как видно из рисунка определенный нами параметр a, оказался меньше чем у андрадита, не содержащего олова. На рисунке две точки практически имеют одинаковое содержание алюминия и железа, но параметр a, в полученных нами данных, меньше, чем в литературных.

Значит, содержание олова влияет на параметр элементарной ячейки.

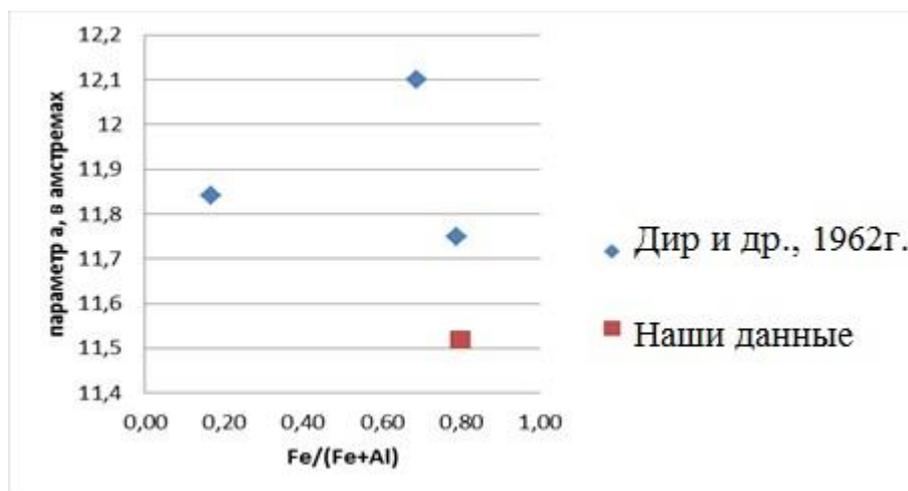


Рис. 19 Параметр решетки андрадита разного состава

Проведенные нами исследования позволяют выделить три генерации граната в скарнах Старого рудного. Гранат первой генерации относится к минеральному виду гроссуляру (содержание гроссулярового минала варьирует от 51 до 73,5 мол.%), отличается зональным строением и отсутствием изоморфной примеси олова. Гранат

второй генерации характеризуется неотчетливой зональностью или ее отсутствием, относится к минеральному виду андрадит (75 - 90 мол. % андрадитового минала, 10 -25 – гроссулярового). Типохимической особенностью является – присутствие изоморфной примеси олова (от 1,1 до 2,4 масс.%,  $\text{SnO}_2$ ). Третья генерация граната представлена андрадитов (66 – 68 мол. % андрадитового минала) с ярко-выраженной зональностью. В гранате этой генерации также присутствует олово в виде изоморфной примеси (1,4 -3,6 масс.%). Предложены две схемы вхождения олова, когда олова мало то замещение идет по первой схеме изоморфизма, а когда увеличивается содержание олова тогда вхождение олова в структура граната идет по второй схеме изоморфизма.

Гранаты с повышенным содержанием олово в качестве изоморфной примеси в скарнах Старого рудного поля отмечались и ранее (Пеков и др, 2008). В работе В.И. Пекова с соавторами приведены химические анализа и рассчитанные кристаллохимические формулы граната, однако, им не выделялись генерации, не обсуждались возможные схемы изоморфного вхождения олова в структуру граната.

На рисунке б показано соотношение алюминия и железа в гранатах трех генераций. Как видно из рисунка, гранаты первой генерации содержат больше алюминия, чем второй и третьей генераций. Гранаты второй и третьей генерации содержат алюминий и трехвалентное железо примерно одинаковое количество. Гранаты первой генерации представлены гроссуляром, а второй и третьей генерации к андрадиту. Гранаты первой генерации, как говорилось ранее, относятся к минеральному виду гроссуляру и на рисунке б видно, что отделяются от гранатов второй и третьей генераций.

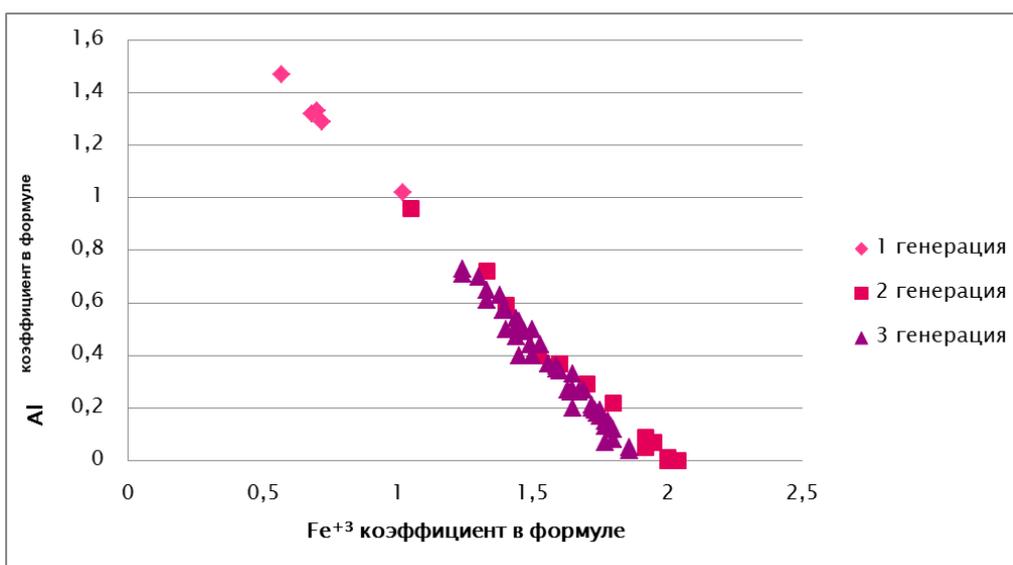


Рис. 20 Соотношение алюминия и железа в гранатах трех генераций

## Пироксен

В скарнах Старого рудного поля еще одним породообразующим минералом является моноклинный пироксен, представлен диопсид-геденбергитовым рядом. Название происходит от греческих корней  $\delta\upsilon$  – два, двойной и  $\beta\psi\iota\varsigma$  – вид, обличье. Встречается в виде сплошных масс, темно-зеленого и зеленого цветов, твердость по шкале Мооса 6, блеск стеклянный, спайность совершенная, излом ступенчатый, цвет черты – белый. Идеальная химическая формула диопсида –  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , а геденбергита –  $\text{CaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ . Встречается пироксен вместе с гранатом, кварцем, кальцитом и пиритом.

Отдельные образцы могут быть полностью сложены агрегатом пироксена (рис. 21, 22).



Рис. 21 Крупнокристаллический агрегат пироксена (образец №9). Рис. 22 пироксен темно-зеленого цвета, с кальцитом (образец №5).

Для определения химического состава и подсчета кристаллохимических формул был использован микрозондовый анализ.

На рисунках показан диопсид, на рисунках 23 и 24 с изометричными зернами апатита. На рисунке видно, что у пироксена, есть темные зоны и более светлые, видно, что цвет зависит от содержания примесных элементов (рис. 25 и 26).

Ниже приведена таблица химического состава пироксена, образцов 5 и 9.

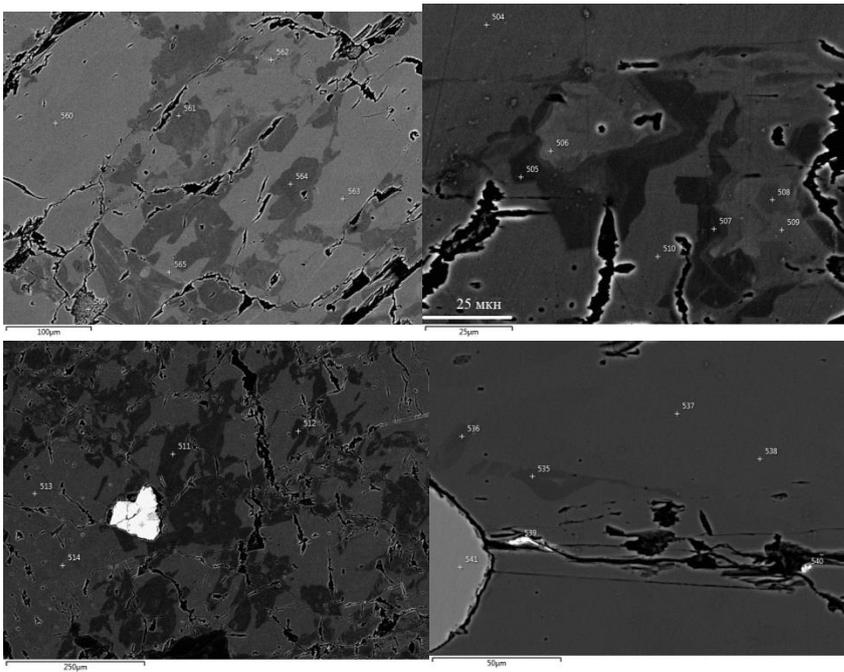


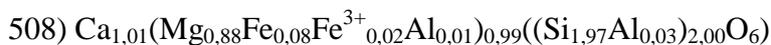
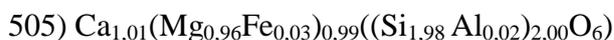
Рис. 23 и 24 диопсид трещиноватый. Рис. 25 и 26 диопсид с зернами апатитита.

По результатам химического анализа (табл. 11) были рассчитаны коэффициенты в формуле. Так как по результатам микронзондового анализа определяется общее содержание железа, была предпринята попытка оценить содержание двух- и трехвалентного железа расчетным способом, получилось, что в некоторых точках можно разделить двух и трех валентное железо. Был сделан расчет коэффициентов на сумму катионов с подбором коэффициентов для двух и трехвалентного железа при условии сохранения электронейтральности, то есть на 12 зарядов или  $O = 6$ . Расчеты показали, что при расчете по катионам кислород почти всегда меньше 6 и т.д. поэтому расчет на теоретическое содержание кислорода ( $O = 6$ ). Пироксен относится к минеральному виду - диопсиду и имеет вариации содержания главной изоморфной примеси – железа, содержание железа приведены ниже. Еще одна примесь пироксена – это алюминий. Он может, входит на место кремния и магния, возможные схемы изоморфизма приведены ниже.

Таблица 9. Химический состав пироксена, масс%,

№ образца	№ точки анализа	Компоненты							
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Сумма
9	504	54,51	0	0	4,03	0,34	25,23	15,89	100
	505	54,72	0	0,47	1,02	0	25,96	17,84	100
	506	50,32	0,61	4,29	4,59	0	25,68	14,51	100
	507	54,91	0	0,44	0,96	0	26,22	17,48	100
	508	53,85	0	0,97	3,39	0	25,69	16,1	100
	509	52,66	0	2,12	3,99	0,24	25,56	15,43	100
	510	54,34	0	0,32	3,95	0,33	25,07	15,99	100
	511	54,38	0	0,83	1,07	0	26,13	17,6	100
	512	54,87	0	0	0,81	0	26,4	17,92	100
	513	54,35	0	0	3,68	0,29	25,57	16,12	100
	514	54,37	0	0	4,11	0,27	25,44	15,8	100
5	535	53,59	0	1,38	1,61	0	26,18	17,24	100
	536	54,25	0,25	0,66	1,15	0	26,22	17,47	100
	537	54,43	0	0,24	4,06	0,27	25,43	15,47	100
	538	54,15	0	0	4,21	0,38	25,48	15,78	100
	560	53,95	0	0,84	3,84	0,32	24,6	16,44	100
	561	55,05	0	0,57	0,81	0	25,42	18,15	100
	562	54,47	0	0	5,1	0	25,08	15,35	100
	563	54,48	0	0,36	3,92	0,47	24,72	16,05	100
	564	55,04	0	0,39	0,94	0	25,32	18,31	100
	565	49,13	1,59	5,3	4,84	0	24,76	14,37	100

Рассчитанные кристаллохимические формулы, на кислород (O=6)



- 510)  $(\text{Ca}_{0,99}\text{Mn}_{0,01})_{1,00}(\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,12})_{0,99}((\text{Si}_{1,99}\text{Al}_{0,01})_{2,00}\text{O}_6)$
- 511)  $\text{Ca}_{1,02}(\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Fe}_{0,01}\text{Al}_{0,01})_{0,99}((\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}\text{O}_6)$
- 512)  $\text{Ca}_{1,03}(\text{Mg}_{0,97}\text{Fe}_{0,02})_{0,99}(\text{Si}_{1,99}\text{O}_6)$
- 513)  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,10}\text{Fe}^{3+}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_{1,00}(\text{Si}_{2,00}\text{O}_6)$
- 514)  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,10}\text{Fe}^{3+}_{0,03}\text{Fe}_0\text{Mn}_{0,01})_{1,00}(\text{Si}_{2,00}\text{O}_6)$
- 535)  $\text{Ca}_{1,03}(\text{Mg}_{0,93}\text{Fe}_{0,05})_{0,98}((\text{Si}_{1,94}\text{Al}_{0,06})_{2,00}\text{O}_6)$
- 536)  $\text{Ca}_{1,02}(\text{Mg}_{0,94}\text{Fe}_{0,03})_{0,97}((\text{Si}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}\text{O}_6)$
- 537)  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Mg}_{0,85}\text{Fe}_{0,13}\text{Al}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_{1,00}(\text{Si}_{2,00}\text{O}_6)$
- 538)  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Mg}_{0,86}\text{Fe}_{0,11}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Mn}_{0,01})_{1,00}(\text{Si}_{2,00}\text{O}_6)$
- 560)  $(\text{Ca}_{0,97}\text{Mn}_{0,01})_{0,98}(\text{Mg}_{0,90}\text{Fe}_{0,11}\text{Fe}^{3+}_{0,01}\text{Al}_{0,02})_{1,04}((\text{Si}_{1,98}\text{Al}_{0,02})_{2,00}\text{O}_6)$
- 561)  $\text{Ca}_{0,97}(\text{Mg}_{0,89}\text{Fe}_{0,11}\text{Al}_{0,03})_{1,03}((\text{Si}_{1,99}\text{Al}_{0,01})_{2,00}\text{O}_6)$
- 562)  $\text{Ca}_{0,99}(\text{Mg}_{0,84}\text{Fe}_{0,16})_{1,00}(\text{Si}_{2,01}\text{O}_6)$
- 563)  $(\text{Ca}_{0,97}\text{Mn}_{0,01})_{0,98}(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,12}\text{Al}_{0,02})_{1,02}(\text{Si}_{2,00}\text{O}_6)$
- 564)  $\text{Ca}_{0,98}(\text{Mg}_{0,99}\text{Fe}_{0,03})_{1,02}((\text{Si}_{1,99}\text{Al}_{0,01})_{2,00}\text{O}_6)$
- 565)  $\text{Ca}_{0,98}(\text{Mg}_{0,79}\text{Fe}_{0,09}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,04})_{1,03}((\text{Si}_{1,82}\text{Al}_{0,18})_{2,00}\text{O}_6)$

На рисунке 27 показаны, вариации содержания магния и двух валентного железа в пироксене. Содержание магния в пироксене колеблется от 0,78 до 0,99 формульных коэффициентов, а содержание двух валентного железа от 0,01 до 0,16 формульных коэффициентов.



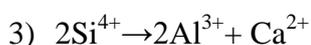
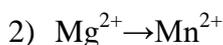
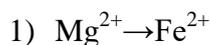
Рис 27. Зависимость двухвалентного железа и магния в пироксене.

Пироксен в скарнах Старого рудного поля имеет практически постоянный состав, и в своем составе всегда содержит примесь железа и чтобы узнать сколько процентов составляет диопсидовой и геденбергитовой составляющей, был произведен расчет минального состава (табл.10). Из таблицы видно, что диопсидовый минерал составляет 83 мольных %, а геденбергитовый минерал составляет 12 мольных %. Следовательно, пироксен можно отнести к минеральному виду диопсид.

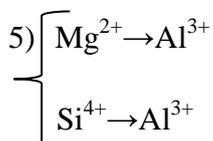
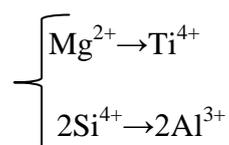
Таблица 10. Расчет минального состава для пироксена обр. 9 (точка 509)

509	Миналы					
	Коэфф.	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaFe <sup>2+</sup> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaMnSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	CaFe <sup>3+</sup> (AlSiO <sub>6</sub> )	CaAl(AlSiO <sub>6</sub> )
M2	Ca 1,01	0,84	0,08	0,01	0,05	0,02
M1	Mg 0,85	0,84				
	Fe2+ 0,08		0,08			
	Fe3+ 0,05				0,05	0,01
	Al 0,03					0,02
	Mn 0,01			0,01		
T	Si 1,93	1,68	0,16	0,02	0,05	0,02
	Al 0,07				0,05	0,02
Сумма	4	3,36	0,32	0,04	0,2	0,08
Моль.%	100	84	8	1	5	2

Для пироксена можно предложить несколько схем изоморфизма. Первая простая, двух валентный магний замещает двух валентное железо; и вторая схема изоморфизма, когда двух валентный марганец замещает двух валентное железо.



4)



Итак, пироксен является породообразующим минералом, представленный диопсидом с геденбергитовой составляющей. Диопсида больше 80 мол %, геденбергитовой составляющей около 10 мол %. В отличие от граната в состав диопсида олово не входит, что говорит о том, что пироксен образовался до приноса олова. Химический состав практически однородный, имеется небольшая примесь марганца, алюминия и титана.

## Глава 4. Второстепенные и акцессорные минералы

### Фторапатит

Минерал впервые был открыт в 1788 году, первое научное описание апатита сделал А. Г. Вернер, который и предложил название этого минерала. Термин происходит от древнегреческого *ἀπάτῳ* и переводится, как «обманываю». Это связано с тем, что апатит встречается в природе в разных видах и внешне похож на минералы такие, как берилл, диопсид или турмалин.

Одним из акцессорных минералов, скарнов Старого рудного поля, является фторапатит. Фторапатит нами был диагностирован с помощью микронзондового анализа. На рисунке 28 видно зерно фторапатита в диопсиде, срез кристалла в виде шестиугольника, практически правильной формы, размером около 50 микрон. В таблице

11 приведен химический состав фторапатита. Ниже рассчитаны кристаллохимические формулы для фторапатита.

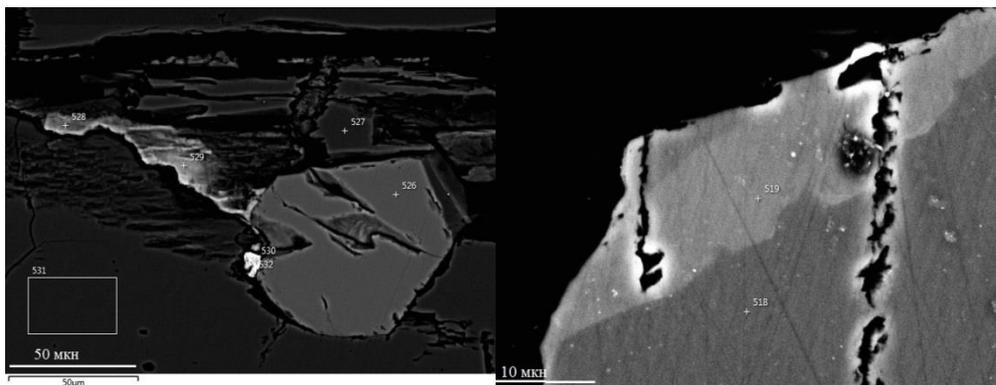
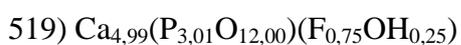
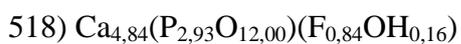


Рис.28 Включение кристалла фторапатита в диопсиде

Таблица 11. Химический состав фторапатита а масс.%

Компоненты	Номер точки анализа	
	518	519
CaO	54,8	55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	42	42
F	3,21	3
H <sub>2</sub> O*	0,54	0,74
Сумма	101,54	101,74
O=F <sub>2</sub>	1,35	1,35
Сумма	99,2	99,4

Рассчитанные кристаллохимические формулы, по кислороду O=12



**Кварц**

Кварц в скарнах Старого рудного поля встречается в виде кристаллов неправильной формы. Размер выделений 2-3 см. Встречается вместе с диопсидом гранатом и пиритом. Образуется кварц в пустотах и трещинах.

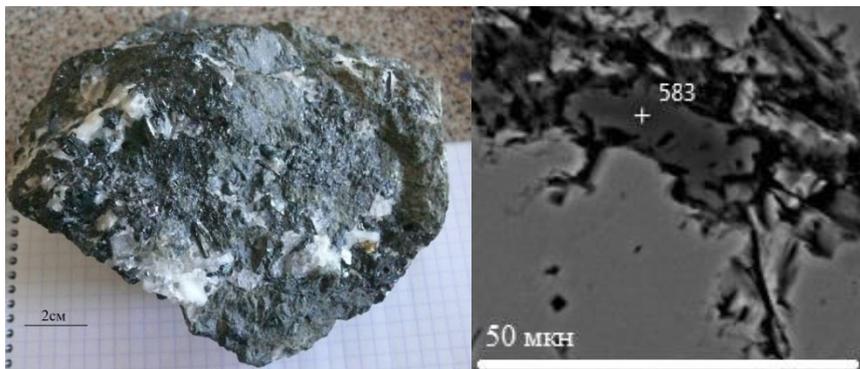


Рис. 29 Образец №2, гранат с кварцем. Рис. 30 Кварц с диопсидом, размер изображения 50 микрон.

Кварц в образцах полупрозрачный, бело-серого цвета, жирный блеск, трещиноватый, твердость по шкале Мооса 7, спайность отсутствует. Встречается в образцах №2,13 и 15. Занимаемый объем породы не более 3 об.%. На рисунке 29 представлен кварц развивающийся по трещине с диопсидом. Размер зерна кварца 25 микрон.

### Кальцит

Кальцит молочно-белого цвета, спайность совершенная, наблюдается трещиноватость, твердость по шкале Мооса 3, блеск стеклянный. Был определен практически во всех образцах. Занимаемый объем породы в образцах около 2-3 об.%.

На рисунке 31 представлено зерно кальцита, трещиноватое, удлиненной формы, размером около 60 микрон. Зерно развивается по трещине. Не имеет химических примесей и кристаллохимическая формула кальцита –  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ,

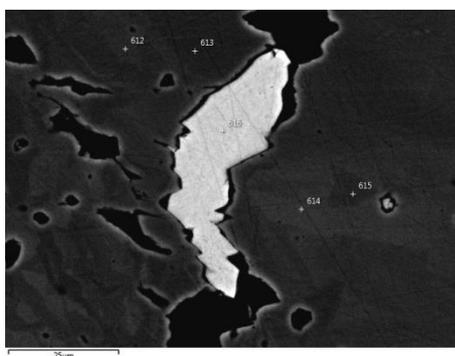


Рис. 31 кальцит в диопсиде.

### Флюорит

На рисунке 32 показан флюорит вместе с гранатом и пиритом. Размер образца около 6 см в длину и 3 см в ширину.



Рис. 32 флюорит с гранатом и пиритом.

Флюорит прозрачный с фиолетовым оттенком, ближе к краю флюорит фиолетовый, а к середине прозрачный, стеклянный блеск, сингония кубическая, твердость по шкале Мооса 4, занимаемый объем образца около 10 об.%.

### Самородный висмут

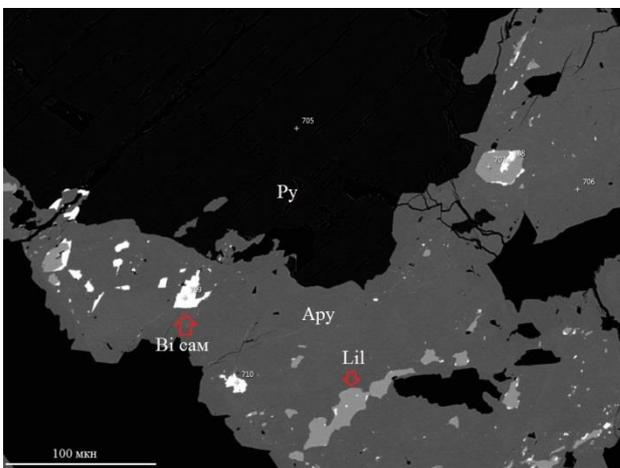


Рис. 33 Самородный висмут с лелингитом, арсенопиритом и пиритом.

Висмут (Bi) – может быть не только изоморфной примесью в различных минералах, но и в самородном виде. Элементарный висмут, образованный в природных процессах, называют самородным.

Самородный висмут был диагностирован с помощью микрозондового анализа. На рисунке 33 самородный висмут отмечается в виде включений в лёллингите ( $\text{Fe}_{1,02}\text{As}_2$ ),

также включения присутствуют в арсенопирите, который замещает лёллингит. Самородный висмут, встречается округлой формы, так и удлинённой, размером до 25 микрон. Примесей в самородном висмуте не было обнаружено.

### **Пирит**

Пирит в скарнах Старого рудного поля встречается чаще и в больших количествах, чем остальные сульфиды. Был обнаружен макроскопически и подтвержден с помощью микрондового анализа. Встречается пирит вместе с гранатом, диопсидом и кальцитом. Развивается пирит в пустотах.

В образцах 6, 1 и 20 пирит в виде сплошных масс и иногда образует кубические кристаллы размером около 2мм, цвет желтый, металлический блеск, твердость по шкале Мооса около 6. Занимаемый объем образцов 2-3 об.% (Рис. 7). На рисунке 33 показан пирит вместе с арсенопиритом леллингитом и самородным висмутом. Пирит не содержит изоморфных примесей ( $Fe_{0,99}S_2$ ).

### **Лёллингит**

Относительно редкий минерал. Еще один минерал нами был обнаружен с помощью микрондового анализа – это леллингит. Размер выделений 50-100 микрон, замещается арсенопиритом (рис. 33). В статье В.И.Иващенко, в шахтах Тойво и Клее-6, относящихся к Старому рудному полю, леллингит не был обнаружен. Описан данный минерал только в близ лежащих месторождениях такие как Люпикко и Хопунваара (Иващенко, 2016).

### **Арсенопирит**

Арсенопирит Старого рудного поля был определен макроскопически и подтвержден с помощью микрондового анализа, но и визуально. Минерал моноклинной сингонии, металлический блеск, цвет оловянный с розовым оттенком. Размер в скарнах выделений Старого рудного поля около 0,3мм, встречается вместе с пиритом, кварцем, гранатом и кальцитом. Встречается в виде сплошных масс, собственных кристаллов не образует. Твердость по шкале Мооса – 6. На рисунке 34 представлен арсенопирит вместе с пиритом, кварцем и диопсидом. Арсенопирит занимает объем породы около 1-2 об.%.



Рис. 34 Зерно пирита с кварцем, диопсидом и арсенопиритом, образец №20

### Титанит

Один из второстепенных минералов скарнов Старого рудного поля является титанит. Титанит был диагностирован нами в скарнах с только помощью микрозондового анализа. Титанит обнаружен нами в виде агрегата мелких зерен, выполняющего небольшую трещину в кристалле диопсида, размером 75 микрон (рис.35).

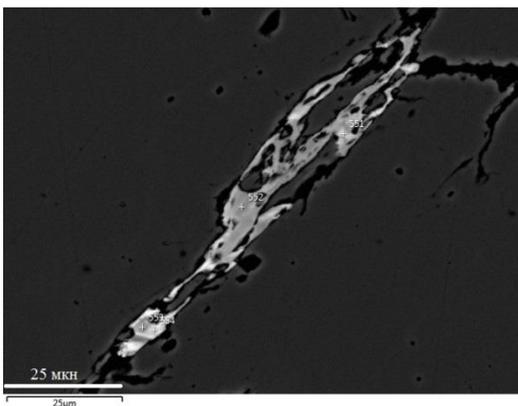


Рис. 35 Титанит

Результаты химического анализа титанита (табл. 15) показывают, что минерал отличается высоким содержанием олова (5,5 – 15, 54 масс. %  $\text{SnO}_2$ ). Известно, что титанит образует непрерывный изоморфный ряд с малаяитом, при температурах выше  $615^\circ$ , у которого идеальная формула:  $\text{CaSn}(\text{SiO}_4)\text{O}$ . Титанит и малаяит кристаллизуются в моноклинной сингонии, оптически подобны и являются крайними членами изоморфного ряда.

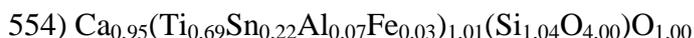
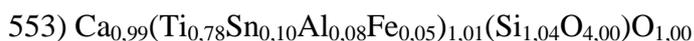
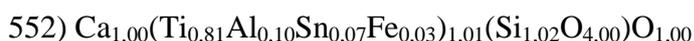
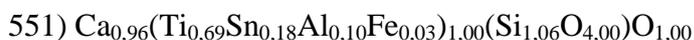
Малаяит распространён в оловоносных известковых скарнах, в секущих и замещающих телах, в ассоциациях с кальцитом, кварцем, касситеритом, аксинитом, варлавитом, оловоносным гранатом –

андрадитом и др. Образуется на постскарновом этапе при взаимодействии оловоносных кремнистых растворов с карбонатными породами, силикатами скарнов, реже как продукт изменения оловосодержащих силикатов (табл. 12). Кроме олова в своем составе титанит имеет примесь трехвалентного железа и алюминия. Содержание алюминия от 1,6-2,56 масс%, содержание железа до 2 масс%. Далее показаны кристаллохимические формулы для титанита.

**Таблица 12. Химический состав титанита, масс%, идеальная формула  $\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O}$ , образец №22**

Компоненты	№ ТОЧКИ АНАЛИЗА			
	551	552	553	554
$\text{SiO}_2$	30,65	30,61	30,76	29,97
$\text{TiO}_2$	26,55	32,3	30,81	26,51
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,5	2,56	2,12	1,58
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,21	1,09	1,62	1,06
$\text{SnO}_2$	13,32	5,59	7,53	15,54
$\text{CaO}$	25,89	27,96	27,33	25,44
Сумма	100	100	100	100

Кристаллохимические формулы рассчитанные на сумму кислорода равную 5



Как видно из рассчитанных кристаллохимических формул, кремний всегда немного завышен. Так же кристаллохимические формулы титанита были рассчитаны на катионы. Сумма катионов равна 3. Для примера приведен 551 анализ,  $\text{Ca}_{0,96}(\text{Ti}_{0,68}\text{Sn}_{0,18}\text{Al}_{0,10}\text{Fe}_{0,03})_{1,00}(\text{Si}_{1,06}\text{O}_{4,00})\text{O}_{1,00}$ . Расчет по катионам показал также завышенное содержание кремния.

Олово содержащие титаниты известны еще в нескольких месторождениях. Например, на месторождении Большой Каньон. Там прослеживается изоморфный ряд от титанита до малаявита. Формула олово содержащего титанита Большого Каньона  $\text{Ca}_{1,00}(\text{Ti}_{0,77}\text{Al}_{0,13}\text{Sn}_{0,08}\text{Fe}_{0,02})_{1,00}(\text{Si}_{1,00}\text{O}_{4,00})(\text{O}_{0,96}\text{F}_{0,04})_{1,00}$  (Александров, Тронева 2007).

Данная формула минерала очень схожа с нашей рассчитанной кристаллохимической формулой, только фтор не был обнаружен. Также минералы этой изоморфной серии известны в Якутии (проявления Бургавли). В Европе оловоносные титаниты и малаявит обнаружены в карьере Мелдон, Девоншир, Англия. Только здесь минерал локализован в волластанитовых скарнах, замещаемых гроссуляром. В Африке минералы рассматриваемой серии известны в районе Арандим, Намибия и Эль Хаммам в Марокко. На руднике Стипелманн, Арандис, Намибия, П. Рамдором в волластанитовых скарнах найдены безоловянный титанит и его разновидности с содержанием  $\text{SnO}_2$  до 10%.

Титанит с высоким содержанием олова ранее был обнаружен в скарнах Питкяранты, на Кительном месторождении. Но в скарнах Старого рудного поля найден впервые.

### Циркон

В исследованных мной образцах скарнов Старого рудного поля было обнаружено одно зерно циркона в диопсиде с помощью сканирующего электронного микроскопа (образец №9). На рисунке 36 видно, что зерно неправильной формы, удлиненное, в ширину около 10 микрон и в длину около 40 микрон. Зерно разбито системами разнонаправленных трещин.

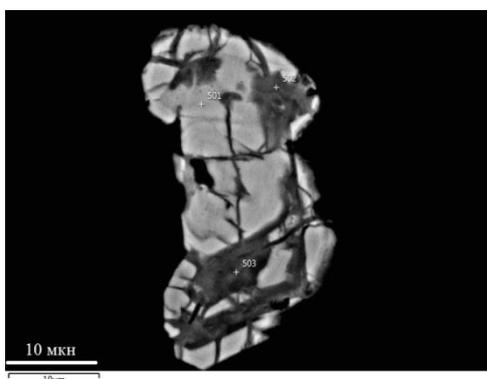


Рис. 36 Зерно циркона неправильной формы.

Ниже приведена таблица с химическим составом циркона. Из таблицы видно, что кроме циркония, в составе минерала присутствуют и элементы примеси - редкие земли, небольшая примесь урана натрия и кальция. В состав циркона входит уран до 1,2 масс.%  $\text{U}_2\text{O}_3$ , натрия до 0,87 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и кальция до 2,72 масс.%  $\text{CaO}$ . Точки 503 и 502 содержат уран и редкие земли, они принадлежат темным зонам на рисунке 36. Ниже приведены кристаллохимические формулы и показан химический состав циркона в таблице 13.

Таблица 13. Химический состав циркона, масс%, идеальная формула  $Zr(SiO_4)$ , образец №9

Компоненты	№ ТОЧКИ АНАЛИЗА		
	503	501	502
SiO <sub>2</sub>	31,37	32,06	31,85
CaO	2,72	0,21	2,44
ZrO <sub>2</sub>	58,19	66,23	59,96
HfO <sub>2</sub>	1,05	1,5	1,12
Na <sub>2</sub> O	0,79	0	0,87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	0	0
MnO	0,99	0	0,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,03	0	0,79
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	0	0,49
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0	0,3
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,28
U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0	1,18
сумма	100,08	100,01	99,91

Рассчитанные кристаллохимические формулы на кислород (O = 4)



Присутствие гафния в цирконе встречается почти всегда (Геологический словарь, 1955). Нередки примеси и Ca до 4 масс % CaO. Иногда бывают примеси трех валентного железа до 1,5 масс% процентов. В нашем цирконе содержание Fe<sup>3+</sup> до 1,2 масс%.

Таким образом найдено всего одно зерно циркона. Скорее всего, циркон образовался раньше, чем произошло образование скарнов. А так как он химически устойчив, он и сохранился в скарнах Старого рудного поля.

### Стокезит

Редкий минерал, кристаллизуется в ромбической сингонии, зерна достигают максимального размера до 1см.

Был открыт в 1899 году и назван в честь профессора математики Кембриджского университета G.Stokes (1819-1903). Сам минерал прозрачный или полупрозрачный, цвет

белый или бесцветный, блеск стеклянный, твердость по шкале Мооса 6. Самый большой кристалл стокезита был найден в Корнуэлле Англия, размер кристалла достигал 1 см (Геологический словарь,1955).

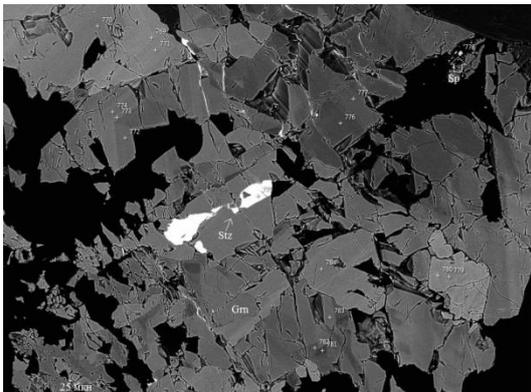


Рис. 37 Стокезит по трещинам в гранате

Ранее находки этого минерала были описаны в скарных Питкьярантского рудного района – месторождение Кительное и месторождение Люпикко. Размер выделений около 15 микрон. В ассоциации с минералами: касситерит, пирит и халькопирит. Выделение стокезита не правильной формы (Иващенко, 2016).

Стокезит в Старом рудном поле найден впервые. Занимаемый объем в породе менее 1 об %. Судя по рисунку 37, стокезит ярко-белого цвета, он развивается по трещинкам, длина трещин до 25 микрон, также на рисунке видно крупное выделение стокезита, размером 25\*5 микрон. В таблице 14 приведен химический состав стокезита, ниже таблицы приведены рассчитанные кристаллохимические формулы.

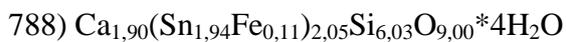
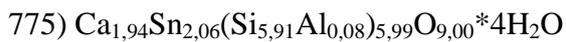
Таблица 14. Химический состав стокезита, масс%, образец №5

Компоненты	№ ТОЧКИ АНАЛИЗА	
		775

SiO <sub>2</sub>	40,67	42,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	1,03
SnO <sub>2</sub>	35,64	34,48
CaO	12,45	12,6
H <sub>2</sub> O*	7,31	8,5
Сумма	96,56	99,37

\*H<sub>2</sub>O – расчетное

Рассчитанные кристаллохимические формулы на сумму кислорода равную 9



Из чего следует заключить, стокезит достаточно редкий минерал, но в Питкеранском рудном районе встречается в нескольких месторождениях. Размер найденных и описанных выделений стокезита не превышает 25 микрон. Стокезит развивается по трещинам или заполняет пустоты.

### Самородное серебро

О серебре в районах Питкяранты давно было известно, кроме Старого рудного поля, серебро было найдено на Кительном месторождении, Люпикко и в Новом рудном поле.

Нами было найдено только единичное зерно серебра размером около 3 микрон (рис. 38). Зерно имеет округлую форму, оно находится в диопсиде.

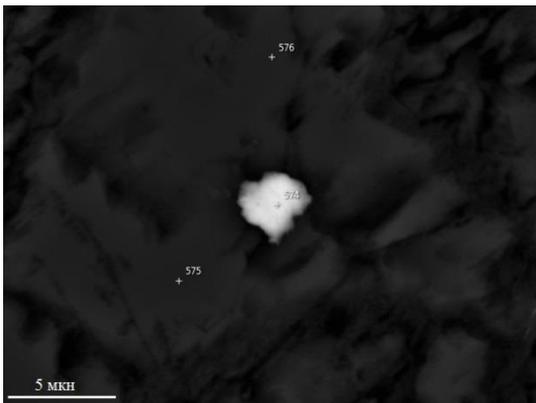


Рис. 38 Зерно самородного серебра.

## Глава 5. Стадии минералообразования

В связи с особенностью минерального состава и текстурно-структурных особенностей данные образцы относятся к скарновым месторождениям. А именно - к известковым, так как преобладают Ca содержащие минералы.

Минеральный состав известковых скарновых месторождений разнообразен и зависит от температуры, давления  $\text{CO}_2$ , подвижных компонентов и окислительно-восстановительных условий. К собственно скарновым минералам относятся гранатыgrossуляр-андрадитового ряда, пироксены ряда диопсид-геденбергит, а также в известковоскарновых месторождениях широко распространены кварц и карбонаты. Главными рудными минералами являются касситерит, халькопирит и самородное серебро.

Согласно данным А.М. Ларина с соавторами (1991), формирование скарнов Старого рудного поля происходило синхронно с внедрением первой фазы гранитов рапакиви Салминского массива, при вовлечении вещества вмещающих пород, главным образом гранито-гнейсовых куполов.

Определяя минералы макроскопически и смотря на электронные фотографии минералов Старого рудного поля, можно выделить несколько стадий минералообразования, образовавшихся в определенных физико-химических условиях.

Нами было выделено три стадии минералообразования в скарнах Старого рудного поля.

Первая стадия – безрудная. Протекает при высоких температурах, происходит привнос кремния из Салминского массива, и образуются минералы: диопсид и гранат grossуляр. Сначала формировался алюмосодержащий гранат первой стадии – grossуляр. В диопсиде было найдено реликтовое зерно циркона (образец № 6).

Вторая стадия - рудная, в ней происходит привнос олова. Понижение температуры вызывает еще большее ослабление подвижности Fe и приводит накоплению магнетита и образуется крупнозернистый, зональный железистый гранат андрадит. Образуются минералы: касситерит, стокезит, магнетит и титанит (образцы 1 и 5).

Третья стадия – кварц-кальцит-полиметаллическая-флюоритовая, на более поздних низкотемпературных стадиях железо становится совершенно инертным, а в числе подвижных элементов появляются S и Cu. Взаимодействуя с ранее выделившимися соединениями железа они формируют скопления пирита и халькопирита, а также

молибденита, арсенопирита и сфалерита (обр.19 и 20). Также происходили накопления самородного серебра и самородного висмута.

Четвертая стадия низкотемпературная, кварц-кальцит-флюоритовая. Кварц и кальцит образовались примерно в одно время (образцы 15 и 20). Флюорит образовался позднее из-за обогащения породы летучим компонентом – фтором. Скарны начали подвергаться процессам флюоритизации.

Таблица 15. Стадии минералообразования

Минералы	Стадии минералообразования		
	Безрудная	Рудная	
	гранат-диопсидовая	гранат-касситеритовая	кварц-кальцит-полиметаллическая
гроссуляр-андрадит			
диопсид			
кальцит			
кварц			
магнетит			
пирит			
касситерит			
халькопирит			
молебденит			
арсенопирит			
фторапатит			
барит			
стокезит			
титанит			
сфалерит			
флюорит			
леллингит			
циркон	?		

## Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы

- Выделены три генерации граната и их различия в химическом составе.
- Предложены две схемы изоморфизма вхождения олова в состав андрадита.
- Пироксен представлен диопсидом с небольшой примесью геденбергитового минала и имеет практически постоянный состав.
- Среди аксессуарных минералов установлены: касситерит, титанит, циркон, сфалерит, стокезит, самородный висмут, леллингит, пирит, барит.
- Определено повышенное содержание до 13 масс%  $\text{SnO}_2$  в титаните, который образует изоморфный ряд с малайвитом.
- Было установлено, что олово содержит не только рудный минерал касситерит, но и гранат, титанит и стокезит. Добывали олово только из рудного минерала касситерита, но не учитывали, что олово могут содержать и другие минералы и в достаточных количествах.

## Список литературы

1. Александров С.М., М. А. Тронева М.А. Состав, минеральные ассоциации и генезис титанита и малайяита в скарнах // Геохимия, 2007, №10, с. 1100-1113.
2. Булах А.Г., Франк-Каменский В.А. Геологическая экскурсия в окрестностях Питкяранты. Петрозаводск, Гос. Изд-во КАССР, 1961, 107с.
3. Герасимова Т. Минеральное разнообразие метасоматитов поздних гидротермальных образований рудных месторождений Питкярантского района (Южная Карелия, Россия), 2007.
4. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Порообразующие минералы том 1, издательство «Мир» Москва, 1965.
5. Иващенко В.И. Валкама М., Сундбланд К., Голубев А.И. Новые данные по минералогии и металлогении питкярантского скарноворудного района // RMS DPI 2010-1-121-0, 2010.
6. Иващенко В.И. Этапы образования и метасоматическая зональность скарнов Северного Приладожья // Вопросы геологии и петрологии докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск, 1979, 30-37.
7. Иващенко В.И., Голубев А.И. Новые данные по минералогии и металлогении питкярантского скарноворудного района // Труды научного центра РАН, 2015.
8. Ильяш В.В., Звонарев А. Е. Типоморфные особенности циркона и других аксессуарных минералов гранитоидов главной фазы павловского комплекса ВКМ как петрогенетические индикаторы // Вест. Воронеж. Ун-та. Геология. Вып. 12, 2001.
9. Ларин А.М. Особенности проявления зональности минерализации в Питкярантском рудном районе // Бюлл. МОИП, отд. геол., 1980, т. 55, вып. 3, 73-82.
10. Пеков И.В., Власов Е.А., Герасимова Е.И. Питкярантская учебная минералогическая практика: Учебно-методическое пособие. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 60 с.

11. Хазов Р.А. Геологические особенности оловянного оруденения Северного Приладожья. Л., Наука, 1973, 87с.
12. Шергина Ю.П., Ларин А. М., Чухонин А.П., Мурина Г.А., Рублев А.Г. Возраст Салминского массива гранитов рапакиви и связанного с ним оруденения // Изв. АН СССР, сер. Геол., 1982, № 12, 64-76.
13. Шуркин К.А. Геологический очерк Питкярантского поля керамических пегматитов (Северо-Восточное Приладожье). М.-Л., Изд. АН СССР, 1958,89с.
14. Геологический словарь, гос. НТИ литературы по геологии и охране недр, Москва 1955, том I, том II.
15. Trustdet O. Pitkaranta am Ladoga-See, Helsingfors, 1907.
16. <http://nedrark.karelia.ru>
17. <http://www.geocaching.su>
18. <http://impilahti.museums.spbu.ru>
19. <http://metasomatoz.ru>
20. <http://wiki.web.ru>
21. <https://www.mindat.org>
22. <http://webmineral.com>