

УДК 549.5(571.53)

## ВАНАДИЕВО-ХРОМОВЫЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ШПИНЕЛИ (слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье). ЖЕЛЕЗИСТЫЕ ШПИНЕЛИ

Л.З. Резницкий, Е.В. Складаров, И.Г. Бараш

Институт земной коры СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128, Россия

В V-Cr-содержащих параметаморфических породах слюдянского комплекса Южного Прибайкалья содержится обширная серия V-Cr-шпинелидов как в качестве аксессуарных, так и породообразующих минералов. Среди них присутствуют разнообразные типы хромита. По совокупности анализов хромит разделяется на три группы по соотношению Cr, V и Zn: 1 — Zn-V-содержащий и ванадиевый (до 5 мас. % ZnO и до 19.45 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 2 — V-содержащий цинковый до перехода в V-цинкохромит (до 6 мас. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и от 5 до 20.33 мас. % ZnO); 3 — ванадиево-цинковый хромит, также до перехода в цинкохромит (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 6, ZnO от 5 до 21.22 мас. %). Отдельная небольшая группа железистых шпинелей представлена тройными твердыми растворами хромит—кулсонит—магнетит. Помимо описания слюдянских шпинелей в статье приведена сводка хромовых и ванадиевых метаморфогенных шпинелей из других месторождений мира. Рассмотрено поведение оксидов Cr, V и Zn в метаморфогенных и магматических шпинелях.

*Хромит, Zn-V-хромит, метаморфизм, магматизм, слюдянский комплекс, Южное Прибайкалье*

## METAMORPHIC VANADIUM-CHROMIUM SPINEL (Sludyanka Complex, South Baikal area). FERROAN SPINEL

L.Z. Reznitsky, E.V. Sklyarov, I.G. Barash

V-Cr spinel of wide composition range is present as a rock-forming or accessory mineral in the parametamorphic rocks of the Sludyanka Complex (South Baikal area, Siberia, Russia). The spinel can be subdivided into two large groups: magnesian spinel and ferroan spinel. In this paper we describe ferroan spinel. It is subdivided into three groups: (1) Zn-V-bearing and vanadium spinel (up to 5 wt. % ZnO and up to 19.5 wt. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); (2) V-bearing zinc spinel and vanadium zincochromite (up to 6 wt. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5.0–20.3 wt. % ZnO); and (3) Zn-V spinel and zincochromite (>6 wt. % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5.0–22.2 wt. % ZnO). A separate small group of ferroan spinel is represented by ternary chromite-coulsonite-magnetite solid solution. In addition to the Sludyanka spinel, we present a summary of metamorphic chromium spinel and vanadium spinel from other deposits. The behavior of Cr, V, and Zn in metamorphic and magmatic spinel is discussed.

*Chromite, Zn-V chromite, metamorphism, magmatism, Sludyanka Complex, South Baikal area*

## ВВЕДЕНИЕ

После уже ставшей классической работы Т. Ирвина [Irvin, 1967] за хромшпинелидами установилась репутация эффективного петрогенетического индикатора. Хромшпинелиды считаются регистраторами условий образования и преобразования материнских пород, начиная со степени плавления мантийного источника, состава исходного расплава и процесса его кристаллизационной дифференциации вплоть до скорости охлаждения, фугитивности кислорода, температуры и давления кристаллизации, эпимагматических преобразований и формационного расчленения базит-гипербазитов [Dick, Bullen, 1984; Sack, Chioroso, 1991; Arai, 1992; Cookenboo et al., 1997; Parike et al., 2004; и др.]. Хромшпинелиды также могут быть индикаторами Cu-Ni оруденения и алмазности [Barnes, 1999; Armstrong, Barnett, 2003; и др.]. Устойчивость большинства шпинелидов при выветривании позволяет использовать детритовые Cr-шпинели для анализа палеогеодинамических обстановок в областях сноса [Lee, 1999], прогнозов алмазности территорий и типа алмазносных пород [Johan, Ohnenstetter, 2010; Barkov et al., 2013].

Множественно декларированные и апробированные индикаторные свойства шпинели относятся почти исключительно к магматическим Cr-шпинелям базит-гипербазитов и отчасти к метаморфизованным первично магматогенным хромитам. Однако наряду с ними давно известны собственно метаморфические хромовые шпинели. К ним в первую очередь относятся шпинели, кристаллизовавшиеся в процессе метаморфизма осадочных пород, а также шпинели метасоматических пород, в том числе гидротермально-метасоматических сульфидных руд. К метаморфогенным можно отнести и шпинели пол-

ностью перекристаллизованных магматических пород — ортометаморфитов. Один из объектов, где выявлена обширная серия ванадий-хромовых шпинелей метаморфического генезиса — слюдянский комплекс Южного Прибайкалья [Конев и др., 2001].

Шпинели V-Cr-содержащих параметаморфических пород слюдянского комплекса разделяются на два больших класса — железистые и магнезиальные. В предлагаемой статье рассматриваются железистые шпинели, представленные хромитом, ванадиевыми и Zn-V-содержащими разновидностями хромита и V-содержащим цинкохромитом. К железистым относится и небольшая группа Cr-V-Fe шпинелей — тройных твердых растворов с сопоставимыми долями хромитового, кулсонитового и магнетитового компонентов.

Кроме того, приведена сводка для метаморфогенных V-Cr шпинелей из других проявлений мира с указанием концентраций Cr, V и Zn, определяющих основные вариации составов шпинелидов слюдянского комплекса. Дополнительно рассмотрено поведение этих компонентов в магматогенных и метаморфических шпинелях в целом. Цель обзора — оценить элементы сходства и различия составов метаморфических и магматических шпинелей. Учет возможного сходства по составам и различий необходим, в частности, при использовании детритовых шпинелей как инструмента прогнозирования месторождений и палеогеодинамических реконструкций.

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Особенности состава, генезиса и геологическая обстановка нахождения Cr-V-содержащих пород Южного Прибайкалья неоднократно рассматривалась ранее [Васильев и др., 1981; Конев и др., 2001; Резницкий и др., 2011; и др.].

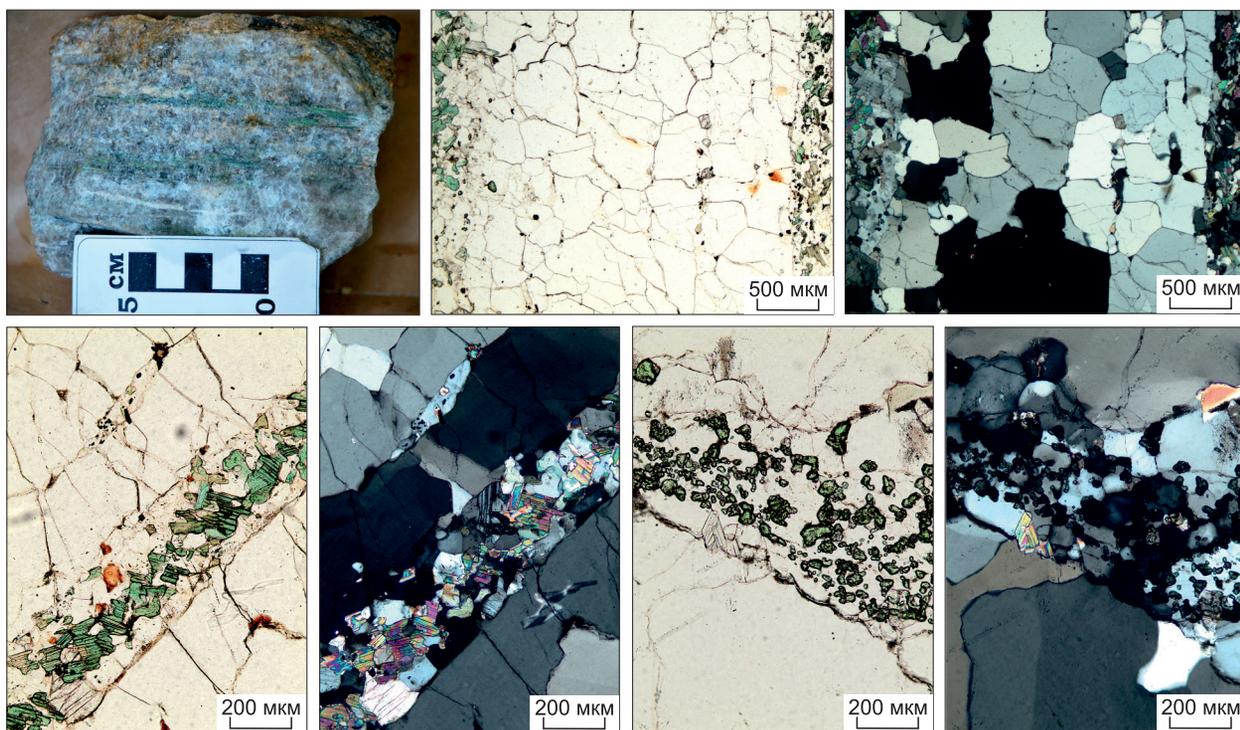
Метаморфические породы с V-Cr минерализацией входят в состав слюдянской серии, одного из стратиграфических подразделений Хамардабанского метаморфического террейна Центрально-Азиатского подвижного пояса. В слюдянский кристаллический комплекс выделяется высокоградная часть террейна, примыкающая к южному выступу фундамента Сибирской платформы.

Слюдянская серия сложена мраморами и кальцифирами, разнообразными гнейсами и кристаллическими сланцами основного состава, находящимися в частом переслаивании. Кроме них в составе серии присутствуют своеобразные породы, известные под местным названием «группа кварц-диопсидовых пород». Слоистая толща испытала региональный метаморфизм в условиях гранулитовой фации при температуре около 800 °C и давлении 6—8 кбар [Васильев и др., 1981]. Метаморфизм имел место в раннем ордовике [Котов и др., 1997], а возраст протолита, вероятно, рифейский [Kovach et al., 2013]. По петрохимическим особенностям кристаллосланцев, реконструируемых как метабазальты, накопление толщи слюдянской серии происходило в задуговом бассейне [Школьник и др., 2011].

Кварц-диопсидовые породы, в которых содержатся минералы Cr и V, считаются метаморфическими производными хемогенных кремнисто-доломитовых осадков. Химический состав пород практически полностью определяется SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO и CO<sub>2</sub>. Содержание прочих компонентов преимущественно низкое: оксидов Ti, Fe, Mn в сумме не более 0,1 мас. %, так же как и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, за отдельными исключениями. Минеральный состав пород тесно связан с химическим; главные минералы — кварц и безжелезистый диопсид, количественные соотношения которых широко варьируют. В составе группы есть анхимономинеральные диопсидиты, кварциты, кальцифиры, но главный объем составляют собственно кварц-диопсидовые породы с характерной слоисто-полосчатой текстурой (чередование полос — слоев кварцевого и диопсидового состава). Заметная часть кварц-диопсидовых пород обогащена фосфором, содержит породообразующий фторпатит и классифицируется как метафосфориты. Другая постоянная особенность кварц-диопсидовых пород — присутствие V-Cr минералов. Они встречаются спорадически, но обнаруживаются на всей площади распространения слюдянской серии, на разных уровнях ее разреза и во всех петрографических типах пород группы.

Стабильная приуроченность V-Cr минерализации только к определенной группе пород указывает на присутствие этих элементов в дометаморфическом субстрате. Возможно, оба элемента поступали в бассейн седиментации с вулканическими экзальциями в ходе подводных излияний базальтоидов [Конев и др., 2001].

Железистые V-Cr шпинелиды (хромит, его разновидности и цинкохромит) присутствуют в акцессорных количествах в кварцитах, содержащих рассеянную вкрапленность диопсида, ретрометаморфического тремолита и кальцита. В зависимости от количества второстепенных минералов в кварцитах варьируют концентрации CaO, MgO, CO<sub>2</sub> и, соответственно, SiO<sub>2</sub> (табл. 1, см. дополнительные материалы: [https://sibran.ru/journals/Suppl\\_Reznitsk.pdf](https://sibran.ru/journals/Suppl_Reznitsk.pdf)). Для кварцитов характерно своеобразное распределение V-Cr минерализации. Она сосредоточена в тонких (0,20—5,0 мм) полосках и линзочках, сложенных кварц-полевошпатовым (преимущественно кислый плагиоклаз) гранобластовым агрегатом, заметно более мелкозернистым, чем окружающая масса кварцита (рис. 1). В общем случае такие слойки в совокупности составляют не более 2—3 % объема породы.



**Рис. 1. Хромитсодержащие кварциты слюдяного комплекса (штупф и прозрачные шлифы в параллельных и скрещенных николях).**

В верхнем ряду штупф и в шлифе два кварц-полевошпатовых слойка. Видно соотношение ширины и различие в структурах кварц-полевошпатовых слойков с Cr-минералами и разделяющего их кварцита. Нижний ряд — кварц-полевошпатовые слойки с преобладанием хромфиллита (слева) и уваровита.

В ассоциации ванадий-хромовых и V-Cr-содержащих минералов кварцитов в целом заметно преобладают слюды серии Cr-мусковит—хромфиллит [Резницкий и др., 1997], за которыми по распространенности следует уваровит. В отдельных слойках может встречаться в качестве основного V-Cr минерала только гранат или, напротив, V-Cr диоктаэдрическая слюда. Заметно меньше шпинелей, турмалинов, эсколаита, триоктаэдрической слюды и очень редки титанит, рутил, анатаз. Кроме них в «ванадий-хромовых» слойках встречаются диопсид, тремолит, кальцит. В большинстве Cr-V минералов хрома значительно больше, чем ванадия, но в рутиле и титаните бывает обратное соотношение. Анатаз содержит в качестве примеси только ванадий.

Cr-V-Fe («тройные») шпинели присутствуют в метасоматически измененных V-Cr-содержащих кварц-диопсидовых породах. На контакте с гранитоидами в породах образуются неширокие (до первых десятков сантиметров) зоны скарнирования. По сравнению с исходными кварц-диопсидовыми породами в скарнированных породах заметно повышаются содержания железа, глинозема, щелочных металлов, появляются не свойственные исходным породам скаполиты и эпидот. V-Cr минералы становятся более глиноземистыми и железистыми, и в них в значительных количествах появляется окисное железо: андрадитовый компонент в уваровит-голдманитовых гранатах, гематитовый — в оксидах ряда эсколаит—карелианит и магнетитовый в шпинелях [Резницкий и др., 2005, 2019]. Таким образом, железистые шпинели исследованы из двух типов пород — кварцитов и метасоматически измененных кварц-диопсидовых пород.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Значительная часть шпинелей, в первую очередь все разновидности хромита, относится к акцессорным минералам. Поэтому наряду с исследованиями в прозрачных и полированных шлифах из пород для создания достаточно представительной аналитической базы и изучения морфологии микроструктур использовались препараты из зерен шпинели. Мономинеральные фракции получались разделением в тяжелых жидкостях электромагнитных фракций с последующим ручным отбором. Некоторое количество анализов шпинелей было получено ранее, преимущественно при исследовании парагенезисов но-

вых V-Cr минералов [Конев и др., 2001]. Но большая часть использованных в настоящей работе данных получена в последние годы в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) аналитиком Л.Ф. Суворовой на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200, Jeol Ltd (Япония). Прибор снабжен растровым электронным микроскопом высокого разрешения с энергодисперсионным спектрометром с SiLi детектором и пятью спектрометрами с волновой дисперсией.

Внутреннее строение зерен изучалось на растровом электронном микроскопе по изображениям во вторичных (SE) и обратнорассеянных электронах (BSE), распределение элементов — в характеристических рентгеновских лучах. Количественный анализ выполнялся на волнодисперсионных спектрометрах при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка электронов 20 нА, диаметр зонда 1 мкм, время счета импульсов 10 с на пике линии, фон измерялся с двух сторон от пика линии по 5 с. Коррекция аналитического сигнала на матричные эффекты осуществлялась ZAF-методом. Для расчета химического состава применялось фирменное программное обеспечение. В качестве стандартов использовались минералы и искусственные соединения, аттестованные как лабораторные образцы сравнения в ИГМ СО РАН (г. Новосибирск): хромит 79/62 (Mg, Al, Cr, Fe),  $V_2O_5$  (V), диопсид (Si), ильменит GF-55 (Ti), Mn-гранат (Mn), ZnS (Zn). Морфология микрокристаллов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510 с приставкой INCA Energy 350 (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Накопленная нами база данных включает 712 микронзондовых анализа хромита и его разновидностей. Для шпинелей из метасоматически измененных пород база составила 330 анализов. Для разделения общего массива на группы по химическому составу можно использовать гистограммы главных, наиболее вариабельных компонентов (рис. 2). Гистограммы построены в мас. % оксидов. Для двухвалентных катионов это FeO, ZnO и MgO. Марганцем можно пренебречь ввиду его незначительного количества. FeO находится в обратной корреляции с суммой ZnO и MgO, и на рис. 2 приведены гистограммы только для последних двух компонентов. Для них характерен резко асимметричный тип распределения. Диапазон содержаний ZnO в два с половиной раза шире диапазона концентраций MgO, и на уровне 5 мас. % у цинка хорошо выражен перепад между составами с низкой—умеренной и повы-

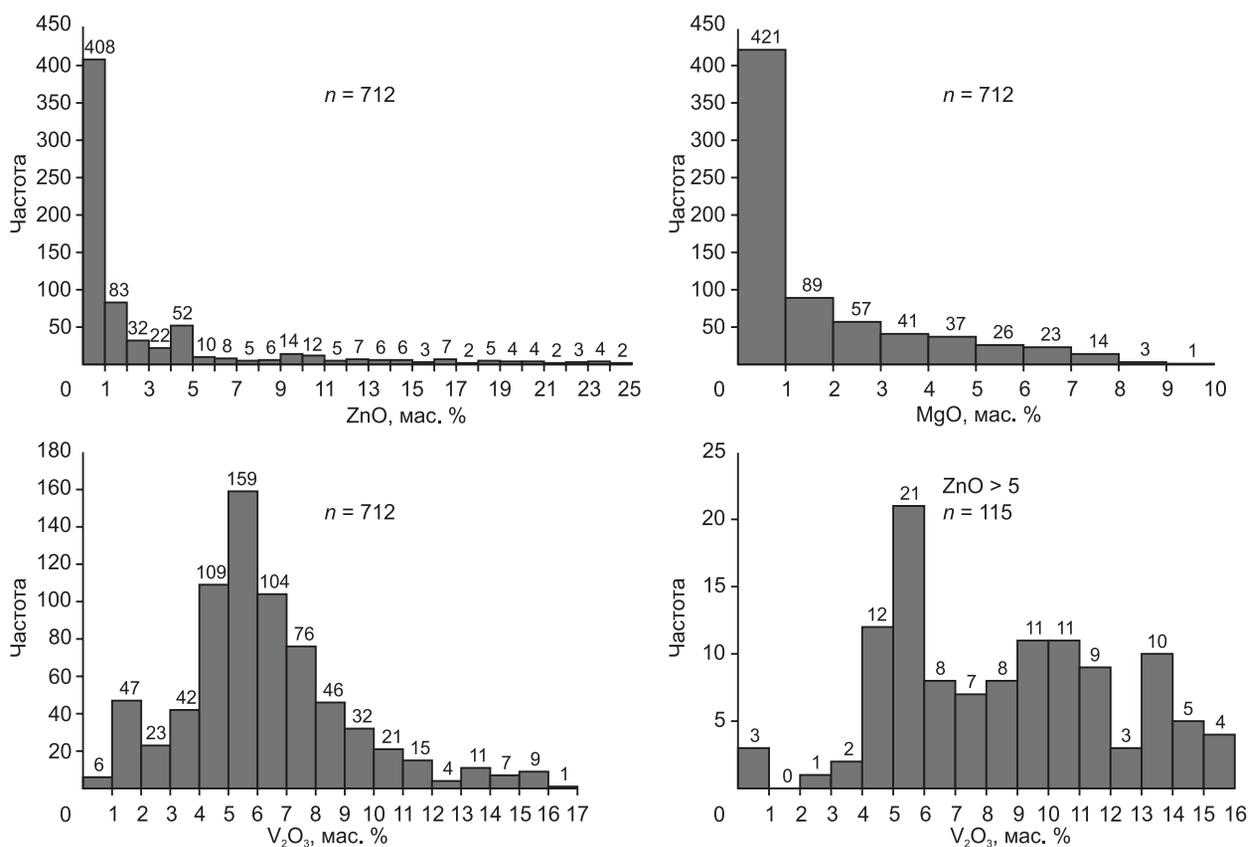
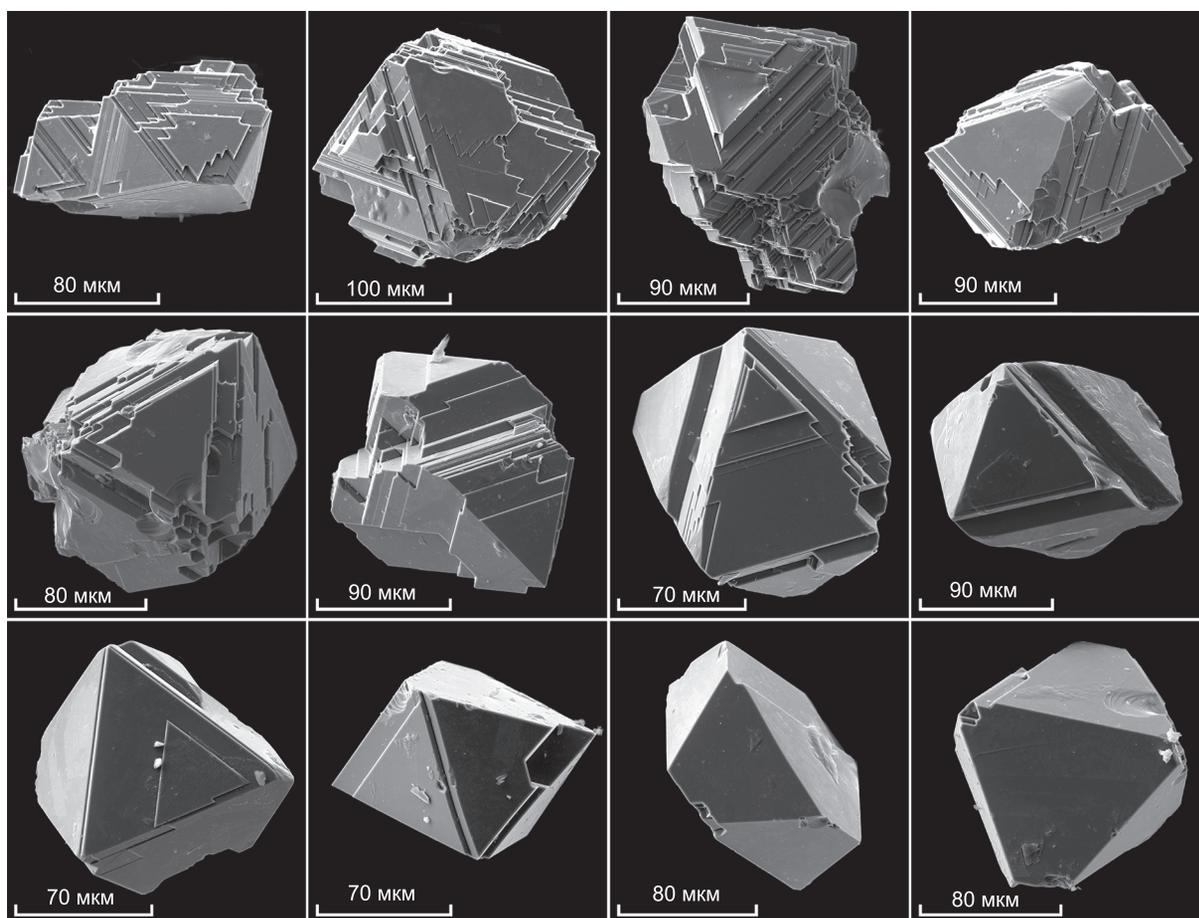


Рис. 2. Гистограммы содержаний оксидов Zn, Mg и V для разновидностей хромита слюдянского комплекса.

шенной—высокой концентрациями. По границе 5 мас. % выделяются две группы: главная — Zn-содержащие разновидности хромита (до 5 мас. % ZnO) и подчиненная — цинковый хромит (более 5 мас. % ZnO) и цинкохромит. Среди полуторных оксидов только два главных —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_3$ ; степень окисленности железа (расчетные концентрации  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) преобладающе низкая, а содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  хотя и могут достигать 8.9 мас. %, но в 98 % анализов не превышают 3 мас. %. Концентрации  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  пренебрежимо малы. С учетом сильной отрицательной корреляции Cr и V на рис. 2 приведена только гистограмма для  $\text{V}_2\text{O}_3$ , распределение которого в общем массиве близко нормальному. Но по гистограмме, построенной только для цинкового хромита и цинкохромита, распределение близко к бимодальному, что позволяет выделить две группы — ванадийсодержащие (до 6 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) и ванадиевые (более 6 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) разновидности по границе с максимумом в интервале 5—6 мас. %. Заметим, что на гистограмме для всего массива анализов в интервал 5—6 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_3$  попадают мода и медиана, и к нему близко среднее содержание (6.37 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Таким образом, по составу хромит в целом можно разделить на три группы: главную — Zn-содержащие, включающие V-содержащие и ванадиевые разновидности, и две дополнительные — V-содержащие цинковые разновидности и цинкохромит ( $\text{ZnO} > 5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3 < 6$  мас. %) и отдельно цинково-ванадиевые также с цинкохромитом ( $\text{V}_2\text{O}_3 > 6$ ,  $\text{ZnO} > 5$  мас. %). Выборочные анализы, охватывающие весь диапазон составов в каждой группе, приведены в таблицах 2, 3 и 4 (см. доп. материалы). Для первой группы анализы расположены по возрастанию концентраций  $\text{V}_2\text{O}_3$ , для второй и третьей — по возрастанию содержания ZnO.

Приведенный в таблицах 2—4 компонентный состав нуждается в пояснениях. Общепринятой схемы расчета конечных членов (миналов) для шпинелей нет. В надгруппе шпинели каждый из катионов (в нашем случае —  $\text{Fe}^{2+}$ , Zn, Mg, V, Cr, отчасти Al) входит как видообразующий, по крайней мере, в три разных минеральных вида [Bosi et al., 2019], и результаты расчета компонентного состава зависят от принятой последовательности их вычисления. Нами принят следующий порядок расчетов: вначале вычисляются второстепенные миналы — магнетит по  $\text{Fe}^{3+}$ , собственно шпинель по Al, а при избытке Al и дефи-

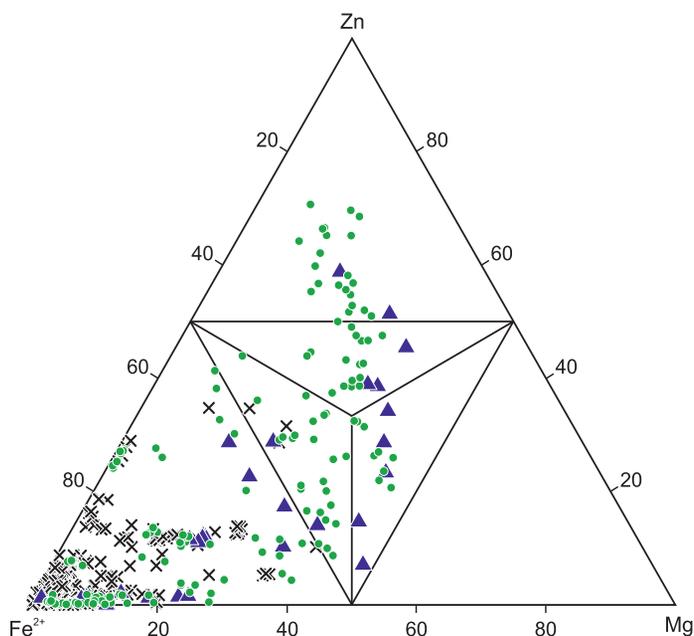


**Рис. 3. Морфология микрокристаллов хромита, фиксирующих последовательные стадии роста.**

Верхний ряд — начальные стадии, нижний — завершающие. Фото на сканирующем электронном микроскопе.

**Рис. 4. Диаграмма  $Fe^{2+}$ —Zn—Mg для хромита и его разновидностей.**

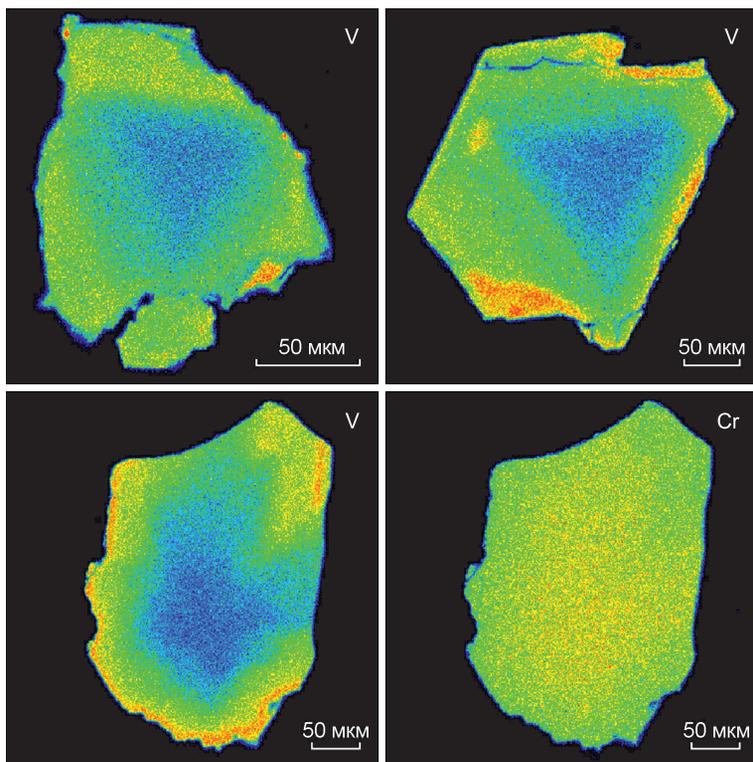
Крестики — идиоморфные кристаллы, залитые кружки — хромит «в рубашке», треугольники — вросстки хромита в пластинчатых кристаллах хромфиллита.



ците Mg — дополнительно ганит и герцинит; по Ti и Si — «ульвошпинелевый тип» (без разделения на виды). Следом рассчитываются хромовые компоненты в таком порядке — цинкохромит, хромит, магниохромит, а затем ванадиевые миналы с оставшимися двухвалентными катионами. При изменении последовательности расчетов уже при относительно умеренных концентрациях Zn появляется компонент  $ZnV_2O_4$ . Хотя шпинель такого состава синтезирована, и в слюдяных хромитах намечается положительная корреляция Zn с V (см. ниже), в природе  $ZnV_2O_4$  пока не обнаружен, и мы избежали появления этого минала в расчетах. В шпинелях метасоматитов рассчитывались хромитовый, кулсонитовый и магнетитовый компоненты по Cr, V и  $Fe^{3+}$  и сумма прочих компонентов (табл. 5, см. доп. материалы).

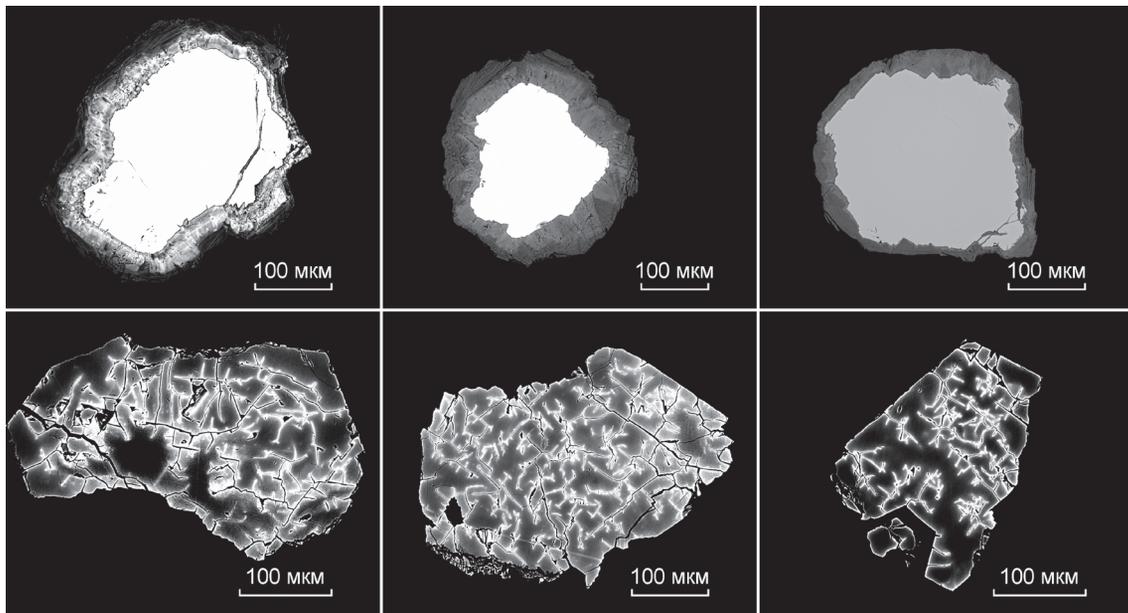
Помимо состава хромиты различаются по морфологии зерен, которая определенным образом связана с непосредственным окружением минерала в породе. Выделяются главным образом три группы или типа хромитов: 1 — (преобладающий тип) включения в кварце, реже в пироксене, плагиоклазе или в интерстициях между зернами других минералов; 2 — зерна хромита, полностью окруженные, как бы «облепленные» хромфиллитом, которые мы называем хромит «в рубашке»; 3 — включения в пластинчатых кристаллах хромфиллита. Между группами по химическому составу и морфологическими типами существует отчетливая взаимосвязь.

Первый тип представлен идиоморфными и субидиоморфными микрокристаллами, во многих случаях с характерными ступенями роста. По ним и габитусу зерен можно проследить развитие микрокристаллов (рис. 3). Вначале образуются уплощенные кристаллы со многими ступенями, как будто сложенные пластинами. Это, видимо, результат послойного роста. По мере роста габитус постепенно приближается к изометричному, число ступеней уменьшается, и в конечном счете микрокристаллы приобретают классическую для шпинели форму октаэдров с гладкими гранями. По составу среди кристаллов первого типа абсолютно преобладают Zn-V-содержащие и ванадиевые разновидности хромита, т. е. первой группы по составу, причем большая часть близка к бедному примесями хромиту



**Рис. 5. Зональность в идиоморфном кристалле хромита по распределению V и Cr.**

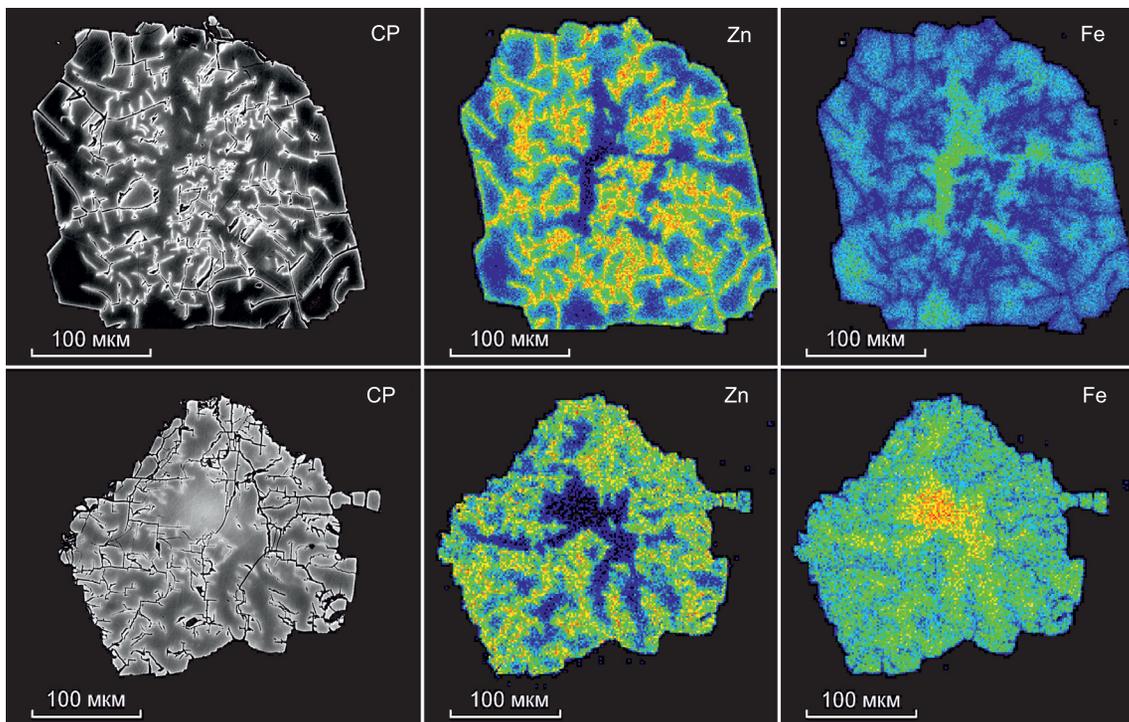
Съемка в характеристических рентгеновских лучах. Здесь и далее на снимках в характеристических рентгеновских лучах концентрация компонента понижается от красного-оранжевого к темно-синему цвету.



**Рис. 6. Хромит «в рубашке».**

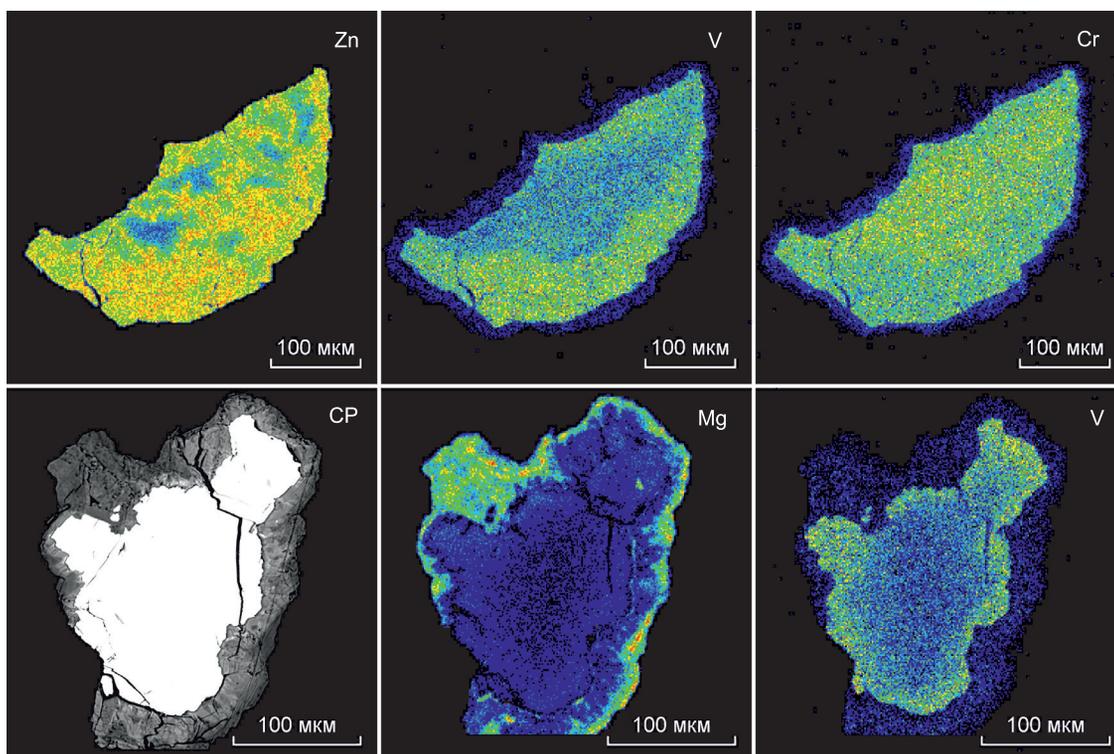
Фото в обратнорассеянных электронах. Из-за сильного контраста невозможно получить снимки, на которых видны и каймы, и строение хромитовых ядер. Верхний ряд — зерна с хорошо видимой каймой, нижний ряд — хромитовые «ядра» с наиболее ярко выраженной трещиноватостью (верхний и нижний ряды — разные зерна).

(рис. 4). Содержание MgO превышает 2—4 мас. % только в редких кристаллах, так же как и концентрация ZnO. Цинковая разновидность хромита (более 5 мас. % ZnO) в этом морфологическом типе встречается лишь в единичных кристаллах. Как и у других V-Cr минералов составы микрокристаллов значительно варьируют в одном и том же образце в основном по Cr-V соотношению. В пределах каждого



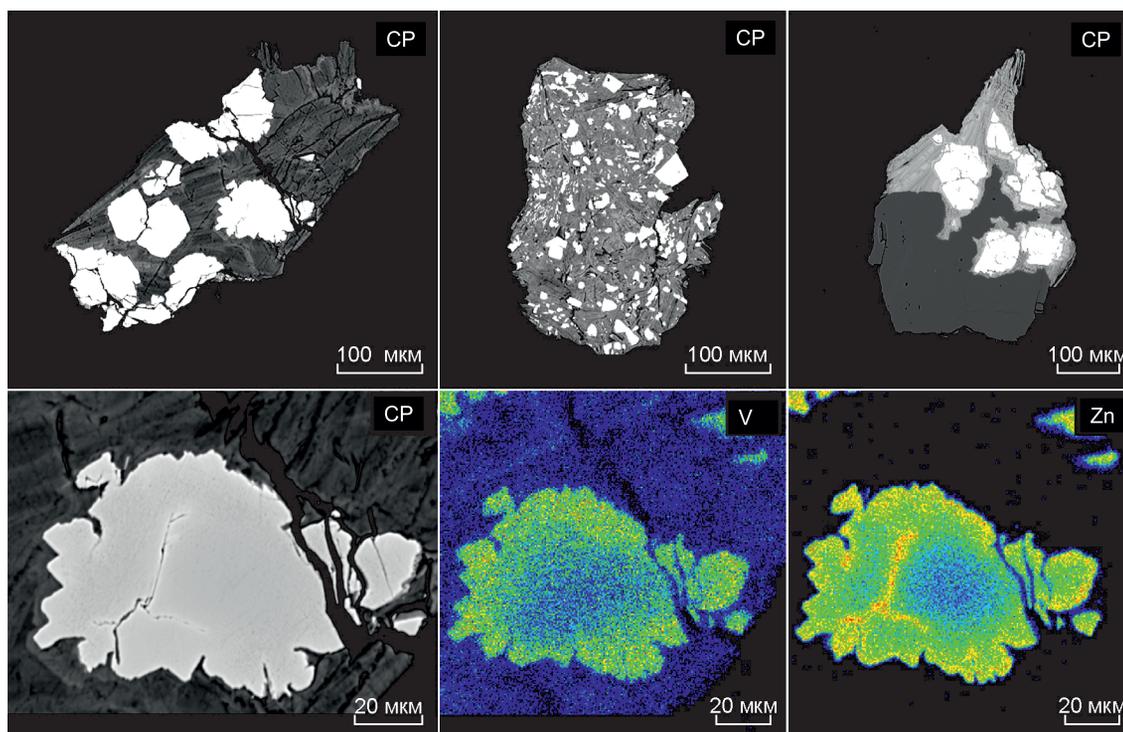
**Рис. 7. Хромит «в рубашке». Распределение Fe и Zn.**

Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах Zn и Fe. Хорошо видны обратные соотношения концентраций Zn и Fe.



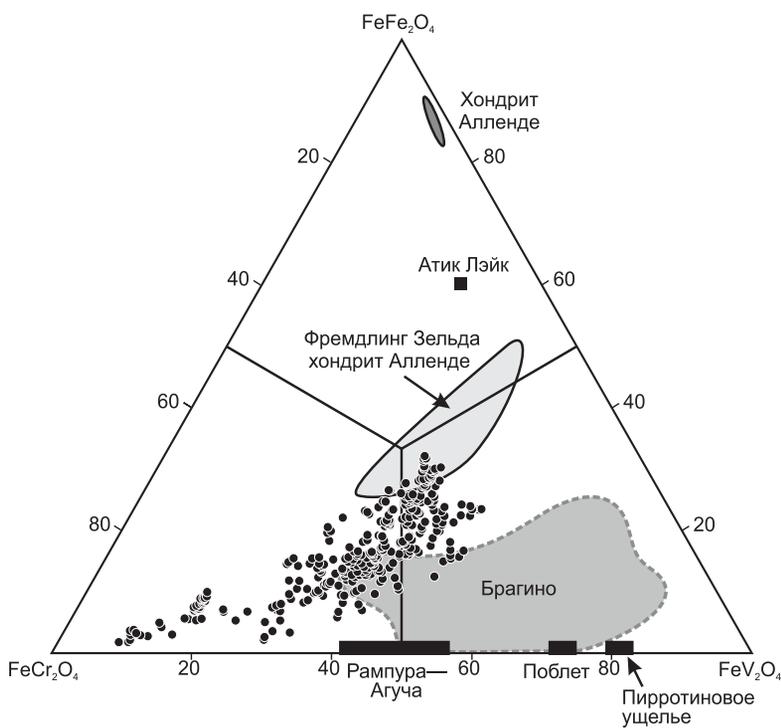
**Рис. 8. Хромит «в рубашке». Распределение V, Cr и Mg.**

Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах V, Cr и Mg. Верхний ряд — виден сопряженный рост концентраций Zn с V и обратное соотношение с Cr. В нижнем ряду видно повышение концентраций Mg и V к контактам со слюдяной каймой.



**Рис. 9. Включения хромита в пластинчатых кристаллах хромфиллита.**

В верхнем ряду справа — срастание слюды с кварцем, но все зерна хромита в окружении слюды. Нижний ряд — одно из включений хромита в пластинке слюды (в верхнем ряду слева). Видны идиоморфные границы врастающего в слюду хромита и сопряженное повышение концентраций V и Zn у границ со слюдой. Фото в обратнорассеянных электронах (CP) и характеристических рентгеновских лучах V и Zn.



**Рис. 10.** Тройная диаграмма хромит—кулсонит—магнетит для железистых шпинелей из метасоматических пород слюдянского комплекса.

отдельного кристалла изменчивость состава умеренная и обычно выражена в повышении концентрации  $V_2O_3$  в кайме и понижении  $Cr_2O_3$  на 3—6 мас. % (рис. 5).

Кристаллы хромита «в рубашке» очень специфичны по строению. В протолочках это зеленые шарики или эллипсоиды, в центре которых вскрываются ксеноморфные хромитовые «ядра», обычно с неровными, «изъеденными» границами, т. е. с признаками замещения слюдяной оторочкой (рис. 6, верхний ряд). В большинстве хромитовых «ядер» развита сеть микротрещин (см. рис. 6, нижний ряд), в ближайшем окру-

жении которых меняется состав минерала. Наиболее значительно, иногда до десятикратного, повышается содержание  $ZnO$  и, соответственно, снижается концентрация  $FeO$  и  $MgO$  (рис. 7), благодаря чему в обратнорассеянных электронах и характеристических лучах  $Zn$  выделяются даже тончайшие «скрытые» (латентные) трещины. В ряде зерен относительно повышена магнезиальность, вплоть до перехода к железистому магнезиохромиту, иногда наблюдается асимметричное или концентрически-зональное повышение концентрации  $V$  и снижение —  $Cr$  у границ со слюдяной оболочкой, и аналогичное повышение  $MgO$  (рис. 8). В целом для зерен хромита «в рубашке» характерен максимальный диапазон вариаций состава, включающий все три различающиеся по химизму группы (см. рис. 4), и неоднородность отдельных зерен.

Хромит третьего морфологического типа — включения в таблитчатых кристаллах хромфиллита — обычно не образует кристаллов с типичными для шпинелей формами. Границы таких зерен ровные, без признаков замещения слюдой, похожие на индукционные границы совместного роста (рис. 9). Иногда обнаруживаются ясные признаки роста — ограниченные зерна хромита, врастающие в слюду (см. нижний ряд на рис. 9). По составу кристаллы хромита третьего типа аналогичны хромиту «в рубашке», но распределение катионов в отдельных зернах менее контрастно. В некоторых из них хорошо видно сопряженное повышение концентраций  $Zn$  и  $V$  у границ со слюдой.

«Тройные шпинели» изучены в двух образцах метасоматитов. Отдельные микрокристаллы идиоморфны и субидиоморфны, довольно однородны по составу, без признаков зональности. Но в каждом из образцов диапазон вариаций составов разных микрокристаллов очень значителен, причем к различиям по  $Cr$  и  $V$  добавляются вариации по  $Fe^{3+}$ . Общий диапазон составов простирается от собственно хромита с небольшой примесью ванадия и почти без окисного железа до шпинелей с высокой долей кулсонитового и магнетитового миналов (см. табл. 5; рис. 10).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология идиоморфных и субидиоморфных микрокристаллов хромита с признаками последовательного роста (первый тип) исключает какие-либо модели генезиса кроме кристаллизации в процессе метаморфизма протолита. Признаков реакционных взаимоотношений с другими  $V$ - $Cr$ -содержащими и  $V$ - $Cr$  минералами (гранатом, турмалином, клинопироксеном), кроме хромфиллита, не наблюдалось. Позиция слюд ряда  $Cr$ -мусковит—хромфиллит в минеральной ассоциации неоднозначна. Большей частью слюды образуют таблитчатые кристаллы, в некоторых случаях идиоморфные, и по взаимоотношениям парагенные с минералами окружения. Включения хромита в таблитчатых кристаллах слюд (третий морфологический тип) имеют признаки совместного с вмещающей слюдой роста. В то же время в хромите «в рубашке» слюда замещает шпинель. При этом определенных различий в составе слюд в зависимости от позиции (идиоморфные кристаллы или «рубашка» вокруг зерна хромита) не наблюдается.

Видимо, диоктаэдрические слюды кристаллизовались как синхронно с другими минералами, так и продолжали расти уже после завершения кристаллизации хромшпинелидов, замещая последние. Не исключено, что рост слюды продолжался в посткульминационную регрессивную стадию метаморфизма.

Еще ряд аспектов генезиса железистых V-Cr шпинелей слюдянского комплекса рассматривается ниже при сравнении с метаморфогенными шпинелями разных проявлений мира и рассмотрении распределения Cr, V и Zn в метаморфогенных и магматогенных хромшпинелидах.

**Хромсодержащие, хромовые и ванадиевые шпинели метаосадочных и метасоматических пород и руд.** По распространенности, относительно ограниченной, метаморфические и метасоматические Cr-шпинели совершенно несопоставимы с магматогенными, но и не являются совсем экзотичными. Список месторождений таких шпинелей (включая ванадиевые), который, по нашим оценкам, содержит не менее 70—80 % описанных в литературе проявлений приведен в табл. 6 (см. доп. материалы). Здесь указаны содержания в шпинелях только трех компонентов, дающих главные вариации в составе слюдянских хромшпинелидов. В случаях, когда составы шпинелей значительно отличаются от составов минералов ряда шпинель—хромит (Fe—Mg—Cr—Al), приведены их названия. Вообще, по компонентному составу метаморфно-метасоматические Cr-шпинели гораздо разнообразнее магматических. Несколько Cr-V видов в надгруппе шпинели были открыты в метаморфических и метасоматических породах и практически не встречаются в магматических (манганохромит, цинкохромит, вуорелайненит, кулсонит, магнезиокулсонит). Добавим, что разделение рассматриваемых шпинелей на две группы отчасти условно. Так, образование шпинелей в сульфидных рудах в ряде случаев связывается с метаморфизмом последних. И, напротив, хромшпинелидам в метаморфических породах иногда приписывается метасоматический генезис.

Метаморфиты и метасоматиты с хромшпинелидами образованы при разных температурах, соответствующих уровням от низов амфиболитовой до гранулитовой фаций метаморфизма и, определенно, при разных давлениях. Но достоверных сведений о влиянии *PT*-параметров на составы метаморфогенно-метасоматических шпинелей нет. Основным фактором, определяющим составы этих шпинелей, обычно считается состав протолитов, а постоянно обсуждаемый вопрос — источник видообразующих для шпинелей элементов, причем речь идет преимущественно о хrome, реже о ванадии. При обсуждении не всегда разделяются проблемы собственно источников поступающего в бассейн седиментации или привносимого гидротермами непосредственно в породу хрома и механизма его фиксации в протолите. Главным источником Cr принято считать базиты и гипербазиты, преимущественно последние. Хром извлекается из магматических пород при постмагматических преобразованиях, в первую очередь в ходе серпентинизации гипербазитов, а также под воздействием гидротерм и при выветривании и дезинтеграции магматических пород. Протолиты метаосадочных пород могут обогащаться Cr(V) также различными путями: адсорбироваться глинистыми минералами типа иллит-сметкитов или органическим веществом, накапливаться с тяжелой фракцией, содержащей детритовый хромит. Непосредственный привнос Cr, как и V, в процессе регионального изохимического метаморфизма считается маловероятным по причине их ярко выраженной амобильности при метаморфизме (в отличие от гидротермально-метасоматических процессов). В качестве примеров ссылок на указанные источники и механизмы фиксации Cr можно привести хромит-фукситовые кварциты Гатти Хосахолли, Индия [Raase et al., 1983], кварциты и сланцы Оутокумпу, Финляндия [Knorring et al., 1986; Treloar, 1987], слюдястые сланцы (метапелиты) района Хемло, Канада; Рампура Агуча, Индия; Северного Нельсона, Новая Зеландия; Парадиз Базин (Paradise Basin), США [Pan, Fleet, 1991; Höller, Stumpfl, 1995; Challis et al., 1995; Donohue, Essene, 2005], метакarbonаты Этцгаль-Штубай, Австрия и Невадо-Филабрид, Испания [Mogessie et al., 1988; Sánchez-Vizcaíno et al., 1995] и многие другие. В некоторых случаях протолит рассматривается как собственно магматические породы (например, коматииты), переработанные гидротермальными процессами — фукситовые породы Джоветт Велл (Jowett Well), Австралия [Martyn, Johnson, 1986]; слюдястые сланцы Вайт Ривер (White River), Канада [Pan, Fleet, 1991]; кремнисто-карбонатные породы Салсинье, Франция [Béziat, Monchoux, 1991]; Cr-мусковитовые породы Зимбабве [Kerrick et al., 1987].

Альтернативный путь поступления Cr и V в бассейны, не связанный с преобразованием или разрушением магматических пород, — вынос эксгалационными газогидротермами в ходе вулканических процессов. Этот механизм предполагается для фукситовых кварцитов Северного Керала, Индия [Sinha-Roy et al., 1984], базитового месторождения Гатти Хосахолли [Devaraju et al., 1999], метапелитов района Поблет, Испания [Canet et al., 2003], кремнистых сланцев с хромфиллитом района палеовулкана Коксин (Koksin), Чехия [Johan et al., 1995], известковистых сланцев комплекса Пезинок-Пернек (Pezinok-Pernek), Словакия [Uher et al., 2008] и некоторых других объектов.

Наконец, источником Cr и V могут быть породы, содержащие органику и собственно органогенные, типа черных сланцев и шунгитов. В первую очередь это касается ванадия, который нередко относят к биофильным элементам из-за склонности участвовать в биохимических реакциях и образовывать металлорганические соединения. Заметим, что и фиксация в протолитах метаморфитов органическим

веществом, преобразуемым при метаморфизме в графит, больше типична для ванадия, чем для хрома. Один из ярких примеров — ванадиевая минерализация, в том числе месторождения драгоценных танзанита и цаворита, в графитсодержащих гнейсах, известково-силикатных породах и мраморах Кении, Танзании и др., таких как, например, Луалени (Lualenyi), Кения [Suwa et al., 1979], Мерелани-Хиллс (Merelani Hills), Танзания [Giuliani et al., 2008]; Намалулу (Namalulu), Танзания [Feneysel et al., 2012].

Заметим, что нередко для месторождений признается возможным сочетание разных источников и способов накопления Cr и V в протолите. Для слюдянского комплекса в качестве источника Cr и V предполагаются газогидротермы, сопровождающие подводные излияния базитовых магм [Конев и др., 2001], и разные способы накопления в протолите. Для пород с относительно повышенным содержанием глинозема, т. е. пелитовой составляющей в протолите, Cr и V могли адсорбироваться глинистыми минералами. В ситуации с хромитсодержащими кварцитами концентрация V-Cr минералов в тонких кварц-полевошпатовых (метапелитовых) слоях-полосках указывает на такой механизм фиксации Cr и V в протолите.

**Высокохромистые хромиты.** Большинство дискриминантных диаграмм для магматических хромшпинелидов строится в координатах  $X_{Fe} = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg) - X_{Cr} = Cr/(Cr + Al)$ , что согласуется с основными схемами изоморфных замещений  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$  и  $Cr \leftrightarrow Al$ . Параллельно, но в меньшей степени, используются тройные диаграммы  $Fe^{3+}-Al-Cr$  и еще реже — с Ti. Применение таких диаграмм для сопоставления метаморфических хромшпинелидов слюдянского комплекса с магматическими некорректно. В хромите Слюдянки  $X_{Fe}$  в равной или большей степени определяется не изоморфизмом  $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ , а  $Fe^{2+} \leftrightarrow Zn$ , и  $X_{Cr}$  в большей степени зависит от  $Cr \leftrightarrow V^{3+}$ , а не  $Cr \leftrightarrow Al$ . Концентрации  $Fe^{3+}$  и Ti незначительны. Можно провести сравнение непосредственно по содержанию Cr, используя хромит с высокими концентрациями  $Cr_2O_3$ , в котором роль V и Zn минимальна. Такое сопоставление интересно, поскольку высокохромистым магматическим хромшпинелидам нередко придается специфическое индикаторное значение («шпинели алмазного и мантийного парагенезисов»).

Общепринятой границы «высокохромистых» хромшпинелидов нет. Часто к ним относят хромит, уже начиная с концентрации 50—60 мас. %  $Cr_2O_3$ . Хромит с более высокой концентрацией  $Cr_2O_3$  — 60 или более 65 мас. % — иногда называют аномально высокохромистым. Они чаще встречаются в глубинных мантийных дериватах, нодулях, в алмазонасных кимберлитах, в сростаниях с алмазами, в некоторых типах метеоритов. Для сравнения из слюдянских хромшпинелидов выбраны составы, в которых содержания  $Cr_2O_3$  не менее 65 мас. %,  $V_2O_5$  1—5 мас. % и ZnO до 5 мас. %. Но земные высокохромистые разности хромита уже при концентрации  $Cr_2O_3 \sim 60$  мас. % в абсолютном большинстве содержат не менее 10—11 мас. % MgO. Низкомагнезиальные высокохромистые разности хромита очень редки, судя по многим десяткам статей и капитальным сводкам [Roeder, 1994; Barnes, Roeder, 2001]. Несколько чаще они встречаются в метеоритах. Уникальный, даже для метеоритов случай, — хромит в метеорите Большой Долгучан, в котором при содержании  $Cr_2O_3$  до 65.8 мас. % Mg не фиксируется [Силаев и др., 2016]. В слюдянском хромите, даже при высокой хромистости концентрация MgO, превышающая 8 мас. %, обнаруживается в единичных случаях (см. рис. 2). Среди других метаморфогенно-метасоматических хромшпинелидов аномально высокохромистый хромит — редкое исключение (см. табл. 6). Тем не менее немного образцов для сравнения удалось подобрать (табл. 7, доп. материалы).

Генетические интерпретации аномально высоких содержаний хрома неоднозначны. В частности, высокохромистые шпинели «алмазного парагенезиса» считаются мантийными реликтами, кристаллизовавшимися в условиях экстремальных температур и давлений, в резко восстановительной обстановке. Однотипные хромшпинелиды из силикатных включений в железных метеоритах также нередко оцениваются как регистраторы первичных условий кристаллизации древних материнских тел. В метаосадочных породах и метасоматитах определяющую роль играют другие факторы. К ним относятся состав протолита в отношении концентрации Cr и распределение Cr между конкурирующими минералами, если они есть. При хорошо известном факте амобильности Cr в метаморфическом процессе значение имеет и соотношение между скоростью роста минерала и скоростью диффузии Cr. В слюдянских кварцитах влияние конкуренции между минералами с разной «хромо- и ванадиофильностью» хорошо заметно в непосредственных контактах шпинели со слюдой. В хромфиллите отношение Cr/V многократно выше, чем в хромите. В контактах слюды со шпинелью нередко заметно обеднение шпинели хромом и обогащение ванадием. Подобное же явление наблюдалось в породах с ванадиопаргаситом, но с обратным эффектом. В шпинели Cr/V отношение значительно выше, чем в амфиболе [Резницкий и др., 2017]. В целом причины образования высокохромистых разностей хромита в магматических и метаморфических породах различны.

**Ванадиевые шпинели и ванадий в хромшпинелидах.** В отличие от хрома ванадий при кристаллизации магматических пород не образует собственных фаз, а рассеивается в виде изоморфных примесей в Fe-Mg-силикатах и рудных минералах. Иногда встречающаяся в габброидах и сингенетичных Fe-Ti-рудах железо-ванадиевая шпинель — кулсонит только подтверждает общее правило, поскольку

находится исключительно в виде экссолюционных включений в титаномагнетите, магнетите или ильмените [Dasgupta 1968; Wang et al., 1989]. Вообще, первоначально название «кулсонит» было дано обогащенному ванадием (до 8.8 мас. %) титанистому магнетиту из Fe-Ti-руд Сингхбхума (Singhbhum), Индия [Dunn, Dey 1937], как выяснилось, содержащему экссолюционные включения ильменита и Fe-V-шпинели. В качестве нового минерального вида шпинель состава  $FeV_2O_4$  была открыта значительно позже. Минерал обнаружен в скаполит-магнетитовых гидротермальных прожилках среди метаандезитов Буэна Виста Хиллс, США. За новым минералом сохранилось название «кулсонит». Кулсонит в Буэна Виста представлен двумя морфологическими типами: обособленные («самостоятельные») кристаллы в матрице и пластинчатые ламеллы в магнетите. Ламеллы интерпретированы как результат распада твердого раствора кулсонит—магнетит [Radtke, 1962].

Следом кулсонит был найден в листовитоподобных породах золоторудного месторождения Калгурли, Cr-кулсонит — в графит-силлиманитовых сланцах Рампура-Агуча и черных сланцах области Поблет, в колчеданно-полиметаллических рудах Виханти (см. табл. 6). Не исключено, что в России кулсонит впервые был обнаружен в V-содержащих кварцитоподобных породах («ключевитах») Урала [Кориневский, Котляров, 2010]. Авторы назвали минерал недиагностированной фазой «С» из-за слишком высокого для кулсонита отношения Fe : V (рентгеновских данных не было получено). Но фаза хорошо пересчитывается на формулу шпинели, как магнетит-кулсонитовый твердый раствор (до 30 мол. % магнетитового компонента). Достоверные находки кулсонита в России есть в колчеданных рудах Пирротинового ущелья и Брагино и метасоматических породах слюдянского комплекса. В Брагино и Слюдянке шпинель представлена твердыми растворами кулсонит—хромит—магнетит широких, но разных диапазонов (см. табл. 6; рис. 10).

В хромшпинелидах и метаморфизованных хромшпинелидах магматических пород содержание V низкое, преимущественно 0.1—0.2, реже до 0.4 мас. %  $V_2O_3$ . Более высокие концентрации  $V_2O_3$  встречаются редко. В частности, они зафиксированы в хромшпинелидах ультрамафитов Оутокумпу — до 0.86 мас. % [Thayer et al., 1964], ферропикритов Печенгской структуры — до 1.89 мас. % [Плаксенко, Смолькин, 1990], серпентинизированных ультрамафитов Аргентинских Кордильер — до 1.49 мас. % [Vjerg et al., 1993], ультрамафитов никеленосного пояса Ванмала (Vanmala), Финляндия — до 0.7 мас. % [Peltonen, 1995], габбро-верлитов Печенги [Abzalov, 1998], хромитовых руд Бушвельда [Zaccarini et al., 2021].

Хромит метеоритов чаще земных хромитов содержит до 0.7—0.8 мас. %  $V_2O_3$ . Это преимущественно обыкновенные хондриты, реже — примитивные ахондриты, железные метеориты, мезосидериты, палласиты, акапулькоиты [Bunch et al., 1967, 1970; Bunch, Keil, 1971; Kimura et al., 1992; Schmitz et al., 2001; Wlotzka, 2005; Lenaz et al., 2015]. В хромитах базальтов Луны концентрации  $V_2O_3$  достигают 1 мас. % [Papike et al., 2004].

В кулсоните большинства месторождений отсутствует или незначительна изоморфная примесь  $Fe^{3+}$  (магнетитового минала). Известен магнетит со значительной примесью ванадия в земных породах в районе Атик Лэйк, Канада — до 17 мас. %  $V_2O_3$  [Bernier, 1990], а из космических — в хондрите Алленде — до 12.4 мас. %  $V_2O_3$  [Bischoff, Palme, 1987]. Трехкомпонентные твердые растворы с сопоставимыми долями компонентов —  $FeV_2O_4$ — $FeCr_2O_4$ — $Fe_3O_4$  — известны в трех объектах — слюдянском комплексе, Брагино и метеорите Алленде. Впервые такая шпинель была обнаружена в метеорите [Armstrong et al., 1987]. Диапазоны составов в трех проявлениях различны. В шпинели метеорита наибольшая составляющая магнетитового компонента, в Брагино — максимальна кулсонитового. Составы слюдянских шпинелей варьируют от близких к хромиту до Cr- $Fe^{3+}$ -кулсонита (до 43 мол. % кулсонита и до 31 мол. % магнетита). Частично поле слюдянских шпинелей перекрывается с полями шпинелей Алленде и Брагино (см. рис. 10).

В хондрите Алленде V-Cr- $Fe^{3+}$ -шпинель содержится во фремдлинге Зельда (Zelda). Фремдлинги — богатые платиноидами каплевидные комплексные агрегаты сульфидов, фосфатов, оксидов и силикатов среди Ca-Al-включений в углистых хондритах. Считается, что хорошо сохранившиеся фремдлинги являются древнейшим идентифицируемым материалом в метеоритах, позволяющим судить о ранних процессах в протосолнечной небуле. Для объяснения генезиса неравновесного полиминерального агрегата фремдлинга Зельда предложена сложная схема последовательных преобразований при снижении температуры и меняющейся фугитивности кислорода. На одной из стадий образуется магнетит, который в результате реакции с газовой фазой обогащается Cr и V. При последующей сульфидизации фремдлинга путем реакции с  $H_2S$  часть магнетита замещается пирротинном. Оставшаяся часть резко обогащается Cr и V до перехода в Fe-Cr-V-шпинель [Armstrong et al., 1987]. В сульфидных рудах Брагино первоначально кристаллизовался хромит, который замещался кулсонитом. Последний обрастается магнетитом [Компанченко и др., 2017]. В породах слюдянского комплекса метаморфические V-Cr-минералы (шпинель, гранат, карелианит-эсколаит) при метасоматических преобразованиях вмещающих пород полностью перекристаллизовывались и обогащались железом. Генезис тройных шпинелей, таким

образом, различен. Единственное общее в генезисе трех проявлений — близость температурных интервалов образования, соответствующих амфиболитовой фации метаморфизма.

Интересен сам факт стабильности сложных твердых растворов широкого диапазона. Тройные системы Fe—Cr—V экспериментально не исследовались, но бинарные  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и особенно  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$  хорошо изучены [Cremer, 1969; Petric, Jacob, 1982; Урусов, Карабцов, 1983; O'Neil, Navrotsky, 1984; Marshall, Dollase, 1984; Худоложкин, Зимин, 1996; и др.]. Образование и стабильность твердых растворов контролируется в основном тремя факторами: межпозиционным распределением катионов, внутрикристаллическими обменными электронными реакциями и соотношениями размерных параметров (ионные радиусы, параметры элементарных ячеек, молярные объемы). Распределение катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями определяется энергией стабилизации кристаллического поля. У  $\text{Cr}^{3+}$  наибольший избыток энергии устойчивости октаэдра, у  $\text{Fe}^{2+}$  — небольшой, а у  $\text{Fe}^{3+}$  равен нулю. Поэтому у хромита всегда структура нормальной шпинели  $\text{T}(\text{R}^{2+})\text{M}(\text{R}^{3+}_2)$ , а у магнетита — обращенной (инвертированной) —  $\text{T}(\text{R}^{2+})\text{M}(\text{R}^{2+}\text{R}^{3+})$ . Параметры элементарных ячеек хромита и магнетита значительно различаются, и твердые растворы хромит—магнетит сильно отклоняются от идеальных. При понижении температуры в твердых растворах происходит разрыв смесимости с асимметричным сольвусом с пиком 910 °С или ниже (по разным данным). Кулсонит также относится к нормальным шпинелям, но избыток энергии устойчивости октаэдра у  $\text{V}^{3+}$  в три раза меньше, чем у  $\text{Cr}^{3+}$  (–12.8 ккал против — 37.7). Ионный радиус у  $\text{V}^{3+}$  ближе  $\text{Fe}^{3+}$ , чем у  $\text{Cr}^{3+}$ ; параметры элементарных ячеек у кулсонита и магнетита также ближе, чем у хромита с магнетитом, поэтому в бинарной системе  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$  твердые растворы ближе к идеальным. В известных нам экспериментальных работах о разрыве смесимости в этой системе не упоминается. Но структуры распада с экссолуционными выделениями кулсонита наблюдались в природном магнетите со сравнительно невысоким валовым содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  (8–12 мас. %). В то же время в природе встречается гомогенный (нераспавшийся) магнетит близкого состава. В природных хромшпинелидах структуры распада встречаются не в бинарных, а в более сложных твердых растворах —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ — $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . На тройной диаграмме  $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{Cr}$ — $\text{Al}$  в капитальном обзоре [Roeder, 1994] (около 16 тыс. анализов) максимальная область разрыва находится на линии  $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{Al}$ . К линии бинарного ряда  $\text{Fe}^{3+}$ — $\text{Cr}$  область разрыва смесимости уменьшается, и на самой линии разрыва нет. Есть и примеры хромшпинелидов отдельных комплексов, где по линии бинарного ряда  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ — $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , на которой, по экспериментальным данным, должна существовать область разрыва смесимости, она отсутствует. В этой области располагаются точки составов Cr—магнетита и ферритхромита [Burkhard, 1993]. Тройные твердые растворы ( $\text{Cr}$ — $\text{V}$ — $\text{Fe}^{3+}$ ) остаются гомогенными в значительном диапазоне  $\text{Fe}^{3+}/\text{V}$  отношений, если учесть максимальные значения в метеорите Алленде и минимальные в шпинелях Брагино.

Наблюдаются, таким образом, случаи явного расхождения экспериментальных данных и устанавливаемых по природным объектам. Возможно, дело в том, что ванадий легче хрома принимает высоковалентные состояния. В земных шпинелях устанавливается присутствие  $\text{V}^{4+}$  и даже небольшого количества  $\text{V}^{5+}$ , ионные радиусы которых отличаются от  $\text{V}^{3+}$  [Papike et al., 2004, 2005]. Следовательно, на образование и устойчивость твердых растворов с ванадием должны значительно влиять окислительно-восстановительные условия. Можно полагать, что такие твердые растворы, в том числе сложная шпинель  $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ , станут эффективным индикатором термодинамических условий природных процессов, если будут получены экспериментальные данные для тройной системы в достаточно широком диапазоне  $P$ — $T$ — $f_{\text{O}_2}$ .

**Цинк в хромовых шпинелях.** По-видимому, первое или одно из первых сообщений о присутствии Zn в хромите было сделано М. Донатом, обнаружившим Zn-содержащий хромит с 2.21—2.62 мас. % ZnO в ультрамафитах Норвегии [Donath, 1931]. Впоследствии обнаруженному М. Донатом Zn-хромиту была приписана тетрагональная структура и, соответственно, он был отнесен к новому минеральному виду и назван донатитом [Seeliger, Mücke, 1969]. Полученные по «донатиту» результаты как в отношении содержания ZnO, так и структуры были позже оспорены [Mooge, 1977]. Собственно цинковый хромшпинелид как новый минерал цинкохромит  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  был открыт значительно позже в Cr-V-содержащих слюдистых метасоматитах Онежского прогиба [Нестеров, Румянцева, 1987], а следом был дискредитирован донатит [Burns et al., 1997].

Со времени первой находки цинк в хромшпинелидах стал анализироваться более систематически, особенно после обнаружения Zn-содержащих хромшпинелидов в виде включений в алмазах [Meuер, Boyd, 1972]. К настоящему времени установлено, что обычный уровень содержания ZnO в хромшпинелидах, не затронутых постмагматическими изменениями базит-гипербазитов, невысокий. Оценка концентраций Ga, Ni и Zn в хромовых шпинелях гипербазитов и базитов разных геодинамических типов показала, что содержание Zn колеблется в диапазоне от 230 до 9810 г/т с основным кластером в области 500 г/т. Причем относительно повышенное содержание Zn обнаруживалось в шпинелях магматитов, ассоциирующих с сульфидными месторождениями, или метаморфизованных [Pactunc, Cabri, 1995].

В шпинелях неметаморфизованных коматиитов количество ZnO варьирует в основном в границах 0.1—0.4 мас. % [Barnes, 1998]. Предельный уровень концентрации ZnO в шпинелях неизменных магматических пород большинством исследователей оценивается в 1 мас. % [Abzalov, 1998; Barnes, 2000; Johan, Ohnenstetter, 2010; и др.], а иногда в 0.5 мас. % [Barkov et al., 2009]. Концентрации выше 1 мас. % рассматриваются как признак наложенных процессов. Исключения из этой закономерности есть, но они немногочисленны и небесспорны.

Превышение содержаний Zn в шпинелях относительно «первичной» нормы происходит преимущественно при низкотемпературных эпимагматических изменениях вмещающих пород, таких как серпентинизация, оталькование, хлоритизация, отчасти при более высокотемпературной амфиболизации. Уже при серпентинизации в магматогенных шпинелях развивается своеобразная зональность: образуется кайма магнетита или Cr-магнетита и промежуточная зона, сильно обогащенная  $Fe^{3+}$ , так называемым «ферритхромитом», между каймой и центральной частью зерен. Зональность бывает неполной, когда отсутствует магнетитовая оторочка или, напротив, разрастается магнетитовая кайма и ядро зерна замещается ферритхромитом. Механизм образования такого рода зональности рассматривался неоднократно [Beeson, Jackson, 1969; Bliss, MacLean, 1975; Kimball, 1990; Burkhard, 1993; Mukherjee et al., 2010; и др.] и остается дискуссионным.

Во многих случаях развитие зональности с ферритхромитом-магнетитом сопровождается повышением концентрации Zn, который накапливается или в ядре, или на границе Al-хромитового ядра с ферритхромитовой зоной и в последней. Обогащение ZnO варьирует от умеренного (до 4 мас. %) до значительного — 11 мас. % и больше [Wylie et al., 1987; Bjerg et al., 1993; Liipo et al., 1994; Peltonen, 1995; Abzalov, 1998; Barnes, 2000; Barkov et al., 2009; и др.]. Кроме того, в измененных магматитах обычны и хромшпинелиды с обогащенной цинком каймой, без развития ферритхромит-магнетитовой зональности.

Как пример повышенного содержания Zn в хромшпинелидах неметаморфизованных магматических пород можно привести никеленосные породы Еланьского плутона (Воронежский кристаллический щит), в хромитах которых концентрация ZnO достигает 1.46—7.23 мас. % [Плаксенко, Фролов, 1986]. Здесь как раз случай ассоциации с сульфидными месторождениями. Другой пример у тех же авторов — ферропикриты Печенгской структуры (Кольский регион), в хромшпинелидах которых содержания ZnO до 4 мас. %. Авторы цитируемой статьи считают Zn-содержащие хромшпинелиды магматогенными, но, судя по содержанию в них  $Fe_2O_3$  (до 23 мас. %), соответствующего ферритхромиту, и приуроченности Zn к каймам зерен, природа их обогащения цинком скорее метаморфическая. Также явно вторичная природа Zn в хромите мантийных включений в интрузивных карбонатитах Забайкалья [Рипп и др., 2007]. Хромит с содержанием ZnO до 7.5 мас. % находится в виде корродированных зерен, включенных в магнетит. Заметные концентрации ZnO (до 2—3 мас. %) фиксируются в шпинелях из некоторых метеоритов — в силикатных включениях в железных метеоритах, в примитивных ахондритах, метаморфизованных хондритах [Bunch et al., 1970; Bunch, Keil, 1971; Yabuki et al., 1983; Kimura et al., 1992; Chikami et al., 1999; и др.]. Авторами статей иногда отмечается, что повышенный уровень Zn может быть результатом повторной кристаллизации или переуравновешивания при метаморфизме метеоритов, но присутствие Zn-содержащего добреелита и других сульфидов в некоторых метеоритах указывает на возможность первично магматического генезиса Zn-хромита.

Zn-содержащие Cr-шпинели продолжают привлекать внимание в качестве минералогического индикатора алмазоносных провинций и коренных источников алмазов как кимберлитов, так и нетрадиционных [Armstrong, Barnett, 2003; Makeev, Makeev, 2005; Johan, Ohnenstetter, 2010]. Между тем у ассоциирующих с алмазами Zn-хромшпинелидов всегда проявлены признаки наложенного постмагматического обогащения цинком (а именно специфическая зональность, включающая зональное распределение Zn, обогащение кайм зерен и т. п.). Такие черты в разной степени проявлены и во включениях Zn-хромшпинелидов в алмазах [Tappert et al., 2005], и в алмазоносных лампрофирах, например Вава (Wava) и Йелоунаиф (Yellowknife), Канада [Sage, 2000; Armstrong, Barnett, 2003], лампрофирах Четласского камня, Урал-Тиманский регион, Россия [Makeev, Makeev, 2005], в детритовых хромшпинелидах алмазоносных россыпей и терригенных осадочных пород: в Урал-Тиманском регионе России [Makeev, Makeev, 2005; Силаев и др., 2008, 2010], на месторождении Кебрада Гранде (Quebrada Grande), Венесуэла [Johan, Ohnenstetter, 2010], в содержащих алмазы золотоносных конгломератах месторождения Тарква (Tarkwa), Гана [Weiser, Hirdes, 1997]. Для устранения противоречия между низко-среднетемпературным эпигенетическим обогащением цинком и возможной парагенетической связью с алмазоносностью предложена модель рециклинга [Arai, Ishimaru, 2011]. Согласно модели, метаморфизованные базит-гипербазиты с Zn-хромшпинелидом были субдукционными процессами вовлечены в мантию, вплоть до областей генерации алмазов, где хромшпинелиды были захвачены породами-носителями алмазов.

В метаморфических и метасоматических породах признаки эпигенетического обогащения цинком проявлены очень редко и, скорее всего, в случаях детритовой природы хромшпинелидов или в ортометаморфитах по базит-гипербазитам (предположительно, в комплексах Либерти, Эцталь-Штубай, Салсине, см. табл. 6).

В целом при довольно значимой распространенности Zn-содержащих хромовых шпинелей собственно цинкохромит (более 50 мол. % компонента  $ZnCr_2O_4$ ) остается редким минералом. В метаморфических и метасоматических породах к цинкохромиту можно отнести только шпинель из кварцитов Серра-Альта и метасоматитов Лохне (см. табл. 6). Кроме того, детритовый цинкохромит обнаружен в песчаниках алькесвожской свиты Приполярного Урала [Макеев, Макеев, 2005] и в россыпях Кебрада Гранде [Johan, Ohnenstetter, 2010]. В других случаях, даже при высоком содержании ZnO, по соотношению Cr—Al или Cr—(Al+Fe<sup>3+</sup>) значительная или большая часть Zn в шпинелях относится к ганитовому ± франклинит компонентам.

Как и в отношении Cr и V, при исследованиях Zn-хромшпинелидов постоянно обсуждается проблема источника цинка. Чаще всего его источником считаются сульфиды в случае сульфидной минерализации во вмещающих шпинель породах и, естественно, для шпинели в сульфидных рудах. Кроме того, источником Zn могут считаться сульфидные месторождения, ассоциирующие со шпинельсодержащими породами, как в Оутокумпу. Zn-содержащие шпинели, иногда предлагается рассматривать в качестве индикаторов Cu-Zn-Ni минерализации [Wylie et al., 1987].

Как альтернативная, не предполагающая привноса Zn извне и обязательный сульфидный источник, предложена модель «пассивного обогащения» цинком [Sánchez-Vizcaino et al., 1995]. Согласно этой модели, шпинель в окружении растущих Mg, Fe силикатов с ограниченным изоморфизмом в отношении Zn (хлорит, эпидот, слюда, амфибол, гранат) обедняется Mg и (или) Fe, инкорпорируемыми силикатами. Соответственно возрастает относительная доля Zn в тетраэдрической позиции. Основой модели послужили резкие различия по содержанию Zn между включениями шпинели в эпидоте (15.4 мас. %) и в матрице метаморфитов (1.6 мас. %) комплекса Невадо-Филабрид (см. табл. 6). Примером также могут служить кварциты и сланцы Северного Нельсона, метакarbonаты Эцталь-Штубаи, диоксидовые и тремолитовые скарны Оутокумпу, где включения Cr-шпинели в гранатах и слюдах содержат значительно больше Zn, чем шпинель в матрице породы (см. табл. 6). Частично схожий механизм привлекался для дополнительного, наряду с привносом, повышения концентрации Zn в магматических шпинелях при метаморфизме [Abzalov, 1998; Barnes, 2000].

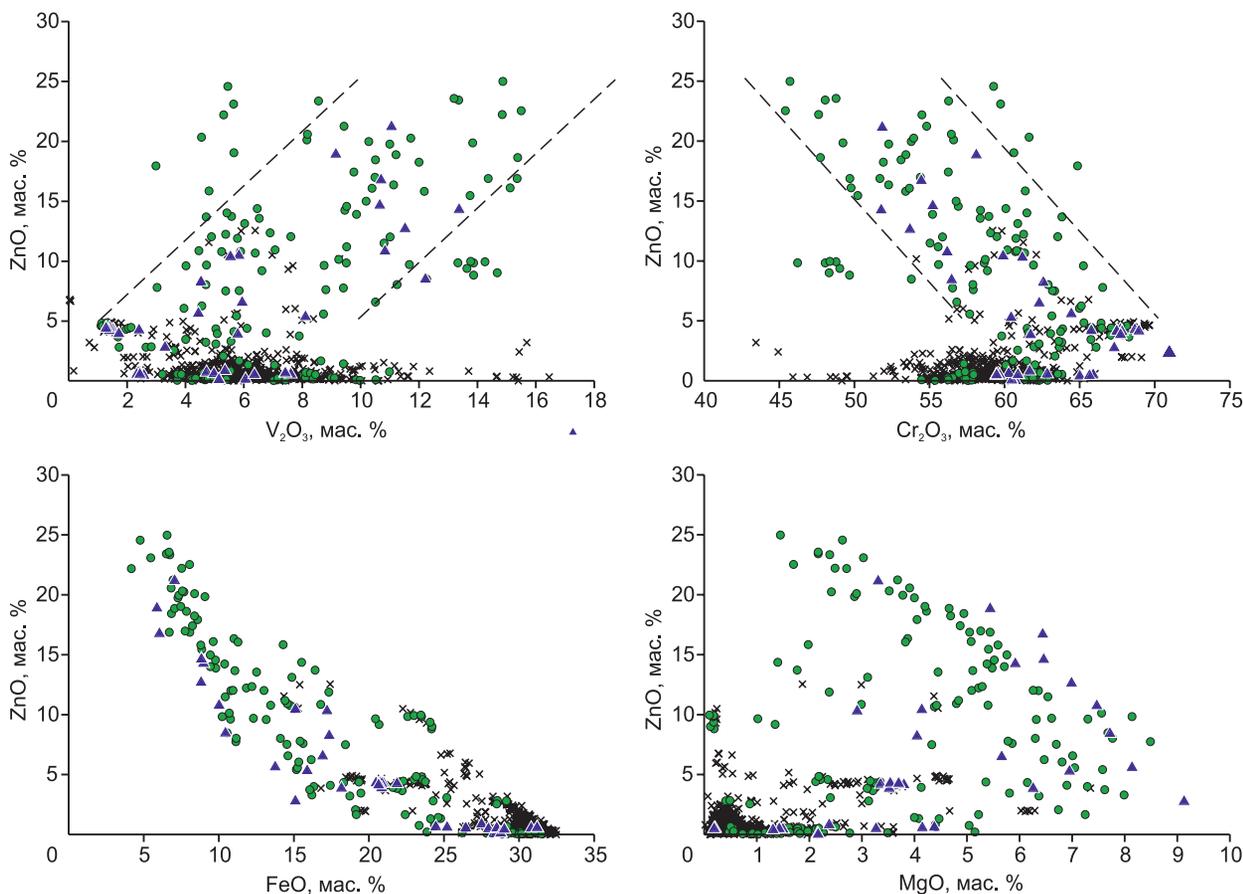


Рис. 11. Соотношение ZnO с  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ , FeO и MgO в хромитах слюдяного комплекса.

Усл. обозн. см. на рис. 4.

Для Zn-содержащих и цинковых разновидностей хромита и цинкохромита слюдянского комплекса внешний источник Zn неизвестен. В самих кварцитах сульфидов почти нет (только аксессуарный халькопирит). Валовое содержание Zn в кварцитах низкое (20—40 г/т) и, скорее всего, его основной концентратор — сам хромит, при крайне неравномерном распределении Zn между зернами. Возрастающее, также крайне неравномерное, концентрации Zn в хромите в контакте с хромфиллитом, особенно в кристаллах хромита «в рубашке», могло быть результатом пассивного обогащения. Zn и V связывает положительная корреляция. Отношение Cr/V в хромфиллите на порядок выше, чем в шпинели [Резницкий и др., 1997], и за счет предпочтительного поглощения Cr слюдой можно ожидать относительного (пассивного) обогащения шпинели ванадием. Но хотя железа в хромфиллите почти нет (0.01—0.20 мас. %), обогащения шпинели Fe не происходит. Напротив, Zn в первую очередь замещает Fe<sup>2+</sup>. Таким образом, эффект пассивного обогащения работает только частично, и причина роста концентрации Zn в граничащих с хромфиллитом кристаллах хромита остается неясной.

Своеобразное строение кристаллов хромита «в рубашке» (обогащение Zn по системе микротрещин) нередко встречается в Zn-хромшпинелидах разных генетических типов. При этом, кроме Zn вдоль микротрещин может развиваться магнетит или ферритхромит, происходит обогащение Mn [Mitra et al., 1992; Abzalov, 1998; Barnes, 2000; Mellini et al., 2005; Силаев и др., 2008; Johan, Ohnenstetter, 2010]. Механизм образования такой структуры не выяснен.

Другая четко выраженная особенность слюдянских хромитов — заметная положительная корреляция Zn с V и отрицательная с Cr (рис. 11). Судя по отчетливой обратной корреляции Zn с Fe<sup>2+</sup>, именно Fe<sup>2+</sup> замещается Zn. У Mg обратная корреляция проявляется только при высоких концентрациях Zn.

В других проявлениях иногда также отмечались положительные корреляции Zn с V и отрицательные с Cr [Treloar, 1987; Wylie et al., 1987], заметные повышения концентрации V именно в Zn-содержащих хромшпинелидах [Johan, Ohnenstetter, 2010], преимущественная инкорпорация Zn в железистые хромшпинелиды по сравнению с магнезильными. Наряду с такими примерами встречались и признаки преимущественного замещения Mg на Zn.

Ситуация, когда привнос Zn фиксируется составами хромшпинелидов, но явных источников не прослеживается, также встречается нередко. Один из ярких примеров — цинковый хромит в нефритах и жадеититах [Татаринов и др., 1980]. Авторы цитируемой статьи подчеркивают, что в шпинелях из гипербазитовых тел Zn не обнаруживается, а шпинели контактовых с ними нефритов и жадеититов содержат до 12 мас. % ZnO (см. табл. 6). Пассивного обогащения здесь быть не могло, Zn привносился, но источники неизвестны.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Хромшпинелиды из V-Cr-содержащих кварцитов слюдянского комплекса кристаллизовались в процессе регионального изохимичного метаморфизма. Cr и V присутствовали в протолите. Процесс кристаллизации зафиксирован своеобразной морфологией микрокристаллов со ступенями послынного роста.

2. По видимым в шлифах взаимоотношениям хромит парагенен с другими минералами кварцитов, за исключением диоктаэдрической слюды ряда Cr-мусковит—хромфиллит. Хромфиллит кристаллизовался как одновременно с хромитом, так и после завершения роста кристаллов хромита, возможно, уже в посткульминационную стадию метаморфизма.

3. Обогащение хромита цинком вплоть до образования цинкохромита происходило в период посткристаллизационного роста хромфиллита, обрастающего хромит. Учитывая низкое содержание цинка в протолите, в период обогащения цинком шпинели он должен был дополнительно привноситься, но источник остается неизвестным.

4. В целом метаморфогенные (V)-Cr-шпинели, включая как собственно метаморфические (изохимический метаморфизм), так и метасоматические, значительно разнообразнее по компонентному составу в сравнении с магматогенными. В них чаще встречаются повышенные концентрации Zn, чем в неизменных магматических шпинелях. Кроме того, среди V-Cr-шпинелей есть минеральные виды, не встречающиеся в магматических базит-гипербазитовых системах.

5. Среди метаморфических шпинелей присутствуют разновидности, по составу аналогичные магматическим шпинелям. Но таких разновидностей сравнительно немного. При анализе представительной выборки детритовых шпинелей из терригенных пород или россыпей источник шпинелей (магматогенный или метаморфогенный) можно установить с достаточно высокой степенью достоверности. Тем не менее при интерпретации результатов исследования детритовых шпинелей необходимо учитывать, что конвергентность по составу шпинелей разного генезиса исключается не полностью.

Работа выполнена в рамках проекта № 075-15-2019-1883 по постановлению Правительства РФ р220 (конкурс мегагрантов). В работе использовалось оборудование ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН в рамках гранта № 075-15-2021-682.

## ЛИТЕРАТУРА<sup>1</sup>

**Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А.** Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск, Наука, 1981, 198 с.

**Ерохин Ю.В.** Хромитовое оруденение баженовского офиолитового комплекса (Средний Урал) // Литосфера, 2006, № 3, с. 160—165.

**Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А., Полеховский Ю.С.** Кульсонит в месторождении Пирротиновое ущелье (Кольский полуостров): первая находка в России // ДАН, 2012, т. 446, № 1, с. 64—66.

**Карпов С.М., Волошин А.В., Савченко Е.Э., Селиванова Е.А.** Минералы ванадия в рудах колчеданного месторождения Пирротиновое ущелье (Прихибинье, Кольский полуостров) // Зап. РМО, 2013, № 3, с. 83—89.

**Компанченко А.А., Волошин А.В., Базай А.В., Полеховский Ю.С.** Эволюция хром-ванадиевой минерализации в колчеданных рудах участка Брагино Южно-Печенгской структурной зоны (Кольский регион) на примере шпинелидов // Зап. РМО, 2017, № 5, с. 44—59.

**Конев А.А., Резницкий Л.З., Феоктистов Г.Д., Сапожников А.Н., Конева А.А., Скляр Е.В., Воробьев Е.И., Иванов В.Г., Ущাপовская З.Ф.** Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века (новые и редкие минералы). М., Интермет Инжиниринг, 2001, 240 с.

**Кориневский В.Г., Котляров В.А.** Минеральное разнообразие ключевитов // Уральский минералогический сборник, 2010, № 17, с. 77—102.

**Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Васильев Е.П., Казаков И.К., Яковлева С.З., Ковач В.П., Бережная Н.Г.** О возрасте метаморфизма слюдянского кристаллического комплекса (Ю. Прибайкалье): результаты U-Pb геохронологических исследований гранитоидов // Петрология, 1997, № 4, с. 390—393.

**Макеев А.Б., Макеев Б.А.** Цинковые хромшпинелиды Среднего Тимана и Приполярного Урала // ДАН, 2005, т. 404, № 2, с. 235—240.

**Малахов И.А.** Генетическая природа аномально высокохромистых шпинелей в хромитах Урала и условия их образования // Известия Уральской государственной горно-геологической академии, 2012, № 15, с. 53—60.

**Нестеров А.Р., Румянцева Е.В.** Цинкохромит  $ZnCr_2O_4$  — новый минерал из Карелии // Зап. ВМО, 1987, т. 116, № 3, с. 367—371.

**Нефедов Е.И., Шувалова Н.И.** Хромит марганцево-алюминиевый из центральной части Кольского полуострова // Зап. ВМО, 1968, № 1, с. 90—91.

**Осокин А.С.** Новая находка цинкового хромита на Кольском полуострове // Минералы и минеральные парагенезисы горных пород Кольского полуострова. Апатиты, Кол. ф. АН СССР, 1981, с. 30—35.

**Плаксенко А.Н., Фролов С.М.** Хромшпинелиды никеленосных норитов Еланьского дифференцированного плутона // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1986, № 5, с. 28—38.

**Плаксенко А.Н., Смолькин В.Ф.** Типоморфизм аксессуарных хромшпинелидов высокомагнезических вулканитов // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1990, № 2, с. 49—66.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Некрасова Е.А., Ущাপовская З.Ф.** Магнезиохромит в метакрбонатных породах слюдянской серии (Южное Прибайкалье) // ДАН, 1995а, т. 343, № 1, с. 87—90.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Ущাপовская З.Ф.** Магнезиокулсонит  $MgV_2O_4$  — новый минеральный вид из группы шпинели // Зап. ВМО, 1995б, № 4, с. 91—98.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Ущাপовская З.Ф., Нартова Н.В., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А., Суворова Л.Ф.** Хромофиллит  $KCr_2[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$  — новая диоктаэдрическая слюда // Зап. ВМО, 1997, № 2, с. 110—119.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Суворова Л.Ф., Карманов Н.С., Ущাপовская З.Ф.** Шпинелевый твердый раствор хромит—кулсонит—магнетит: первая находка редкой разновидности в земных породах // ДАН, 2005, т. 404, № 4, с. 537—541.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Галускин Е.В.** Непрерывный изоморфный ряд диопсид—ксомохлор  $CaMgSi_2O_6$ — $NaCrSi_2O_6$  в метаморфических породах слюдянского комплекса (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (1), с. 51—65.

**Резницкий Л.З., Скляр Е.В., Каметти Г., Армбрустер Т., Суворова Л.Ф., Ущাপовская З.Ф., Бараш И.Г.** Ванадиопаргасит  $NaCa_2Mg_4V[Si_6Al_2]O_{22}(OH)_2$  — новый минерал из группы амфибола // Зап. РМО, 2017, № 6, с. 62—74.

<sup>1</sup> Часть литературных ссылок дается в дополнительных материалах (Прим. ред.).

**Резницкий Л.З., Складов Е.В., Суворова Л.Ф., Бараш И.Г.** Твердые растворы карелианита и эсколаита (сланцевый комплекс, Южное Прибайкалье): генезис и возможный петрогенетический индикатор // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (11), с. 1542—1564.

**Рипп Г.С., Дорошкевич А.Г., Бадмацыренов М.В., Карманов Н.С.** Мантийные (?) ксенолиты в карбонатитах Северного Забайкалья // Геохимия, 2007, № 6, с. 599—607.

**Рудашевский Н.С., Мочалов А.Г.** Состав включений хромшпинелидов в зернах платиноидов из пород ультрамафических формаций // Геология и геофизика, 1985 (8), с. 56—70.

**Сергеева Н.Е., Ерёмин Н.И., Дергачёв А.Л.** Ванадиевая минерализация в рудах колчеданно-полиметаллического месторождения Виханги (Финляндия) // ДАН, 2011, т. 436, № 6, с. 800—803.

**Силаев В.И., Шабалин В.Н., Голубева И.И., Хазов А.Ф., Белоусова Е.А.** О цинксодержащих и цинкистых хромшпинелидах Тимано-Уральского региона // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2008, № 8, с. 6—16.

**Силаев В.И., Голубева И.И., Хазов А.Ф., Тихомирова В.Д., Филиппов В.Н., Кузнецов Н.В., Белоусова Е.А.** Цинксодержащие и цинкистые хромшпинелиды: химизм и типоморфное значение // Труды ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2010, вып. 126, с. 110—180.

**Силаев В.И., Кокин А.В., Филиппов В.Н., Киселёва Д.В., Нефедьева Н.С.** Железный метеорит Большой Долгучан: результаты минералого-геохимических исследований // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016, № 7, с. 10—18.

**Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск, Наука, 1974, 264 с.

**Спиридонов Э.М.** Титанистый кулсонит месторождения Калгурли, Австралия // Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 2, с. 447—449.

**Татаринов А.В., Кизияров Г.П., Завьялова Л.Л., Брандт С.Б.** Рудные минералы и особенности происхождения жадеитов и нефритов в ультрабазитах Сибири // Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 434—438.

**Урусов В.С., Карабцов А.А.** О стабильности хромит-магнетитовых шпинелей // Минералогический журнал, 1983, т. 5, № 1, с. 3—16.

**Худоложкин В.О., Зимин С.С.** Устойчивость твердых растворов шпинелидов системы  $Fe^{2+}(Fe,Al,Cr)_2O_4-Fe_2TiO_4$  в зависимости от температуры // Тихоокеанская геология, 1996, т. 15, № 2, с. 29—32.

**Школьник С.И., Резницкий Л.З., Бараш И.Г.** Возможность диагностики задуговых палеобассейнов по высокоградным ортометаморфитам (на примере основных кристаллосланцев слюдянского кристаллического комплекса, Южное Прибайкалье) // Геохимия, 2011, № 12, с. 1253—1257.

**Abzalov M.Z.** Chrome-spinels in gabbro-wehrlite intrusions of the Pechenga area, Kola Peninsula, Russia: emphasis on alteration features // Lithos, 1998, v. 43 (3), p. 109—134.

**Alwmark C., Schmitz B.** Extraterrestrial chromite in the resurge deposits of the early Late Ordovician Lockne crater, central Sweden // Earth Planet. Sci. Lett., 2007, v. 253 (1—2), p. 291—303.

**Arai S.** Chemistry of chromian spinel in volcanic rocks as a potential guide to magma chemistry // Mineral. Mag., 1992, v. 56 (383), p. 173—184.

**Arai S., Ishimaru S.** Zincian chromite inclusions in diamonds: Possibility of deep recycling origin // J. Mineral. Petrol. Sci., 2011, v. 106, p. 85—90.

**Armstrong J.P., Barnett R.L.** The association of Zn-chromite with diamondiferous lamprophyres and diamonds: unique compositions as a guide to the diamond potential of non-traditional diamond host rocks // Int. Kimberlite Conf., Victoria: Extended Abstracts, 2003, v. 8.

**Armstrong J.T., Hutcheon I.D., Wasserburg G.J.** Zeld and Company: Petrogenesis of sulfide-rich Fremdlinge and constraints on solar nebula processes // Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, v. 51 (12), p. 3155—3173.

**Ashley P.M., Martyn J.E.** Chromium-bearing minerals from a metamorphosed hydrothermal alteration zone in the Archaean of Western Australia // Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1987, v. 157 (1), p. 81—111.

**Barkov A.Y., Nixon G.T., Levson V.M., Martin R.F.** Patterns of zonation in magnesiochromite-chromite from placers of British Columbia, Canada // Can. Mineral., 2009, v. 47 (4), p. 953—968.

**Barkov A.Y., Nixon G.T., Levson V.M., Martin R.F., Fleet M.E.** Chromian spinel from PGE-bearing placer deposits, British Columbia, Canada: Mineralogical associations and provenance // Can. Mineral., 2013, v. 51 (4), p. 501—536.

**Barnes S.J.** Chromite in komatiites, 1. Magmatic controls on crystallization and composition // J. Petrol., 1998, v. 39 (10), p. 1689—1720.

**Barnes S.** Chromite; a pathfinder mineral for magmatic Ni-Cu deposits? // Explor. Min. Res. News, 1999, v. 10, p. 2—4.

- Barnes S.J.** Chromite in komatiites, II. Modification during greenschist to mid-amphibolite facies metamorphism // *J. Petrol.*, 2000, v. 41 (3), p. 387—409.
- Barnes S.J., Roeder P.L.** The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks // *J. Petrol.*, 2001, v. 42 (12), p. 2279—2302.
- Beeson M.H., Jackson E.D.** Chemical composition of altered chromites from the Stillwater Complex, Montana // *Am. Mineral.*, 1969, v. 54 (7—8), p. 1084—1100.
- Bernier L.R.** Vanadiferous zincian-chromian hercynite in a metamorphosed basalt-hosted alteration zone, Atik Lake, Manitoba // *Can. Mineral.*, 1990, v. 28 (1), p. 37—50.
- Béziat D., Monchoux P.** Les spinelles chromozincifères du district aurifère de Salsigne (Montagne Noire, France) // *Eur. J. Mineral.*, 1991, v. 3 (6), p. 957—969.
- Bischoff A., Palme H.** Composition and mineralogy of refractory-metal-rich assemblages from a Ca,Al-rich inclusion in the Allende meteorite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, v. 51 (10), p. 2733—2748.
- Bjerg E.A., de Brodtkorb M.K., Stumpff E.F.** Compositional zoning in Zn-chromites from the Cordillera Frontal Range, Argentina // *Mineral. Mag.*, 1993, v. 57 (386), p. 131—139.
- Bliss N.W., MacLean W.H.** The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1975, v. 39 (6—7), p. 973—990.
- Bosi F., Biagioni C., Pasero M.** Nomenclature and classification of the spinel supergroup // *Eur. J. Mineral.*, 2019, v. 31 (1), p. 183—192.
- Bunch T.E., Keil K.** Chromite and ilmenite in nonchondritic meteorites // *Am. Mineral.*, 1971, v. 56 (1—2), p. 146—157.
- Bunch T.E., Keil K., Snetsinger K.G.** Chromite composition in relation to chemistry and texture of ordinary chondrites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, v. 31 (10), p. 1569—1582.
- Bunch T.E., Keil K., Olsen E.** Mineralogy and petrology of silicate inclusions in iron meteorites // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1970, v. 25 (4), p. 297—340.
- Burkhard D.J.M.** Accessory chromium spinels: Their coexistence and alteration in serpentinites // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, v. 57 (6), p. 1297—1306.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., Libowitzky E., Bordes N., Ewing R.C.** Donathite discredited: a mixture of two spinels // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1997, v. 4, p. 163—174.
- Canet C., Alfonso P., Melgarejo J.-C., Jorge-Villar S.** V-rich minerals in contact-metamorphosed Silurian sedex deposits in the Poblet area, southwestern Catalonia, Spain // *Can. Mineral.*, 2003, v. 41 (3), p. 561—579.
- Challis G.A., Grapes R., Palmer K.** Chromian muscovite, uvarovite, and zincian chromite; products of regional metasomatism in Northwest Nelson, New Zealand // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (6), p. 1263—1284.
- Chikami J., Miyamoto M., Takeda H.** The variation of Zn content in spinel group minerals and daubree-lites of primitive achondrites // *Antarct. Meteorit. Res.*, 1999, v. 12, p. 139—150.
- Cookenboo H.O., Bustin R.M., Wilks K.R.** Detrital chromian spinel compositions used to reconstruct the tectonic setting of provenance; implications for orogeny in the Canadian Cordillera // *J. Sediment. Res.*, 1997, v. 67 (1), p. 116—123.
- Cremer V.** Die Mischkristallbildung im System Chromit-Magnetit-Hercynit zwischen 1000 und 500° C // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1969, v. 111 (2), p. 184—205.
- Dasgupta H.C.** Oxidation-exsolution textures in magnetite-ulvospinel-coulsonite and ilmenite-hematite systems // *Q. J. Geol. Min. Metall. Soc. India*, 1968, v. 40 (2), p. 107—109.
- Devaraju T.C., Raith M.M., Spiering B.** Mineralogy of the Archean barite deposit of Ghattihosahalli, Karnataka, India // *Can. Mineral.*, 1999, v. 37 (3), p. 603—617.
- Dick H.J.B., Bullen T.** Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1984, v. 86 (1), p. 54—76.
- Donath M.** Zinc-bearing chromite // *Am. Mineral.*, 1931, v. 16, p. 484—487.
- Donohue C.L., Essene E.J.** Granulite-facies conditions preserved in vanadium- and chromium-rich metapelites from the Paradise Basin, Wind River Range, Wyoming, U.S.A. // *Can. Mineral.*, 2005, v. 43 (1), p. 495—511.
- Dunn J.A., Dey A.K.** Vanadium bearing titaniferous magnetite iron ores in Singhbhum and Mayurbhanj, India // *Trans. Min. Geol. Inst. India*, 1937, v. 31, part 3, p. 117—194.
- Feneyrol J., Ohnenstetter D., Giuliani G., Fallick A.E., Rollion-Bard C., Robert J.L., Malisa E.P.** Evidence of evaporites in the genesis of the vanadian grossular 'tsavorite' deposit in Namalulu, Tanzania // *Can. Mineral.*, 2012, v. 50 (3), p. 745—769.
- Figureiras J., Waerenborgh J.C.** Fully oxidized chromite in the Serra Alta (South Portugal) quartzites: chemical and structural characterization and geological implications // *Mineral. Mag.*, 1997, v. 61 (408), p. 627—638.

**Giuliani G., Ohnenstetter D., Palhol F., Feneyrol J., Boutroy E., de Boissezon H., Lhomme T.** Karelianite and vanadian phlogopite from the Merelani Hills gem zoisite deposits, Tanzania // *Can. Mineral.*, 2008, v. 46 (5), p. 1183—1194.

**Graham J.** Manganochromite, palladium antimonide, and some unusual mineral associations at the Nairne pyrite deposit, South Australia // *Am. Mineral.*, 1978, v. 63 (11—12), p. 1166—1174.

**Harris D.C.** The mineralogy and geochemistry of the Hemlo gold deposit, Ontario. *Geol. Surv. Can., Econ. Geol. Rep.* 38, 1989, 88 p.

**Höller W., Stumpff E.F.** Cr-V oxides from the Rampura Agucha Pb-Zn-(Ag) deposit, Rajasthan, India // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (4), p. 745—752.

**Irvine T.N.** Chromian spinel as a petrogenetic indicator: Part 2. Petrologic applications // *Can. J. Earth Sci.*, 1967, v. 4 (1), p. 71—103.

**Johan Z., Ohnenstetter D.** Zincochromite from the Guaniamo river diamondiferous placers, Venezuela: evidence of its metasomatic origin // *Can. Mineral.*, 2010, v. 48 (2), p. 351—359.

**Johan Z., Johan V., Scharm B., Pouba Z.** Minéralogie et géochimie des terres rares et du chrome dans les cherts protérozoïques de Kokšín, République tchèque // *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1995, v. 321, IIa, p. 1127—1138.

**Kerrich R., Fyfe W.S., Barnett R.L., Blair B.B., Willmore L.M.** Corundum, Cr-muscovite rocks at O’Biens, Zimbabwe: the conjunction of hydrothermal desilicification and LIL-element enrichment — geochemical and isotopic evidence // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1987, v. 95 (4), p. 481—498.

**Kimball K.L.** Effects of hydrothermal alteration on the compositions of chromian spinels // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1990, v. 105 (3), p. 337—346.

**Kimura M., Tsuchiyama A., Fukuoka T., Iimura Y.** Antarctic primitive achondrites, Yamato-74025, -75300, and -75305: Their mineralogy, thermal history, and the relevance to winonaite // *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorit.*, 1992, v. 5, p. 165—190.

**Kompanchenko A.A.** Coulsonite  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  — a rare vanadium spinel group mineral in metamorphosed massive sulfide ores of the Kola Region, Russia // *Minerals*, 2020, v. 10 (10), p. 843.

**Koneva A.A.** Cr-V-manganospinel in metamorphic rocks, Lake Baikal, Russia // *Mineral. Mag.*, 1997, v. 61 (404), p. 145—148.

**Kovach V., Salnikova E., Wang K.-L., Jahn B.-M., Chiu H.-Y., Reznitskiy L., Kotov A., Iizuka Y., Chung S.-L.** Zircon ages and Hf isotopic constraints on sources of clastic metasediments of the Slyudyansky high-grade complex, southeastern Siberia: Implication for continental growth and evolution of the Central Asian Orogenic Belt // *J. Asian Earth Sci.*, 2013, v. 62, p. 18—36.

**Lee Y.I.** Geotectonic significance of detrital chromian spinel: a review // *Geosci. J.*, 1999, v. 3 (1), p. 23—29.

**Lenaz D., Princivalle F., Schmitz B.** First crystal-structure determination of chromites from an acapulcoite and ordinary chondrites // *Mineral. Mag.*, 2015, v. 79 (3), p. 755—765.

**Liipo J.P., Vuollo J.I., Nykänen V.M., Piirainen T.A.** Chromite compositions as evidence for an Archaean ophiolite in the Kuhmo greenstone belt in Finland // *Bull. Geol. Soc. Finl.*, 1994, v. 66, part 1, p. 3—18.

**Liipo J.P., Vuollo J.I., Nykänen V.M., Piirainen T.A.** Zoned Zn-rich chromite from the Näätäniemi serpentinite massif, Kuhmo greenstone belt, Finland // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (3), p. 537—545.

**Long J.V.P., Vuorelainen Y., Kouvo O.** Karelianite, a new vanadium mineral // *Am. Mineral.*, 1963, v. 48 (1—2), p. 33—41.

**Marshall C.P., Dollase W.A.** Cation arrangement in iron-zinc-chromium spinel oxides // *Am. Mineral.*, 1984, v. 69 (9—10), p. 928—936.

**Martyn J.E., Johnson G.I.** Geological setting and origin of fuchsite-bearing rocks near Menzies, Western Australia // *Aust. J. Earth Sci., Int. Geosci. J. Geol. Soc. Aust.*, 1986, v. 33 (1), p. 1—18.

**Mellini M., Rumori C., Viti C.** Hydrothermally reset magmatic spinels in retrograde serpentinites: formation of “ferritchromit” rims and chlorite aureoles // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2005, v. 149 (3), p. 266—275.

**Meyer H.O.A., Boyd F.R.** Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, v. 36 (11), p. 1255—1273.

**Milton C., Appleman D.E., Appleman M.H., Chao E.C.T., Cuttitta F., Dinnin J.I., Dwornik E.J., Ingram B.L., Rose H.J., Jr.** Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana. *USGS Prof. Pap.* 887, 1976, 29 p.

**Mitra S., Pal T., Maity P.K., Moon H.-S.** Ferritchromit and its opto-chemical behaviour // *Mineral. J.*, 1992, v. 16 (4), p. 173—186.

**Mogessie A., Purtscheller F., Tessadri R.** Chromite and chrome spinel occurrences from metacarbonates of the Oetzal–Stubai Complex (Northern Tyrol, Austria) // *Mineral. Mag.*, 1988, v. 52 (365), p. 229—236.

**Moore A.C.** Zinc-bearing chromite (donathite?) from Norway: a second look // *Mineral. Mag.*, 1977, v. 41 (319), p. 351—355.

**Mukherjee R., Mondal S.K., Rosing M.T., Frei R.** Compositional variations in the Mesoarchean chromites of the Nuggihalli schist belt, Western Dharwar Craton (India): potential parental melts and implications for tectonic setting // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 2010, v. 160 (6), p. 865—885.

**O'Neil H.St.C., Navrotsky A.** Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions // *Am. Mineral.*, 1984, v. 69 (7—8), p. 733—753.

**Paktunc A.D., Cabri L.J.** A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel // *Lithos*, 1995, v. 35 (3—4), p. 261—282.

**Pan Yu., Fleet M.E.** Cr-rich calc-silicates from the Hemlo area, Ontario // *Can. Mineral.*, 1989, v. 27 (4), p. 565—577.

**Pan Yu., Fleet M.E.** Barian feldspar and barian-chromian muscovite from the Hemlo area, Ontario // *Can. Mineral.*, 1991, v. 29 (3), p. 481—498.

**Papike J.J., Karner J.M., Shearer C.K.** Comparative planetary mineralogy: V/(Cr + Al) systematics in chromite as an indicator of relative oxygen fugacity // *Am. Mineral.*, 2004, v. 89 (10), p. 1557—1560.

**Papike J.J., Karner J.M., Shearer C.K.** Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts // *Am. Mineral.*, 2005, v. 90 (2—3), p. 277—290.

**Peltonen P.** Crystallization and re-equilibration of zoned chromite in ultramafic cumulates, Vammala Ni-belt, southwestern Finland // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (3), p. 521—535.

**Petric A., Jacob K.T.** Thermodynamic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeV}_2\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$  spinel solid solutions // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, v. 65 (2), p. 117—123.

**Raase P., Raith M., Ackermund D., Viswanatha M.N., Lal R.K.** Mineralogy of chromiferous quartzites from south India // *J. Geol. Soc. India*, 1983, v. 24, p. 502—521.

**Radtke A.S.** Coulsonite,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$ , a spinel-type mineral from Lovelock, Nevada // *Am. Mineral.*, 1962, v. 47 (11—12), p. 1284—1291.

**Roeder P.L.** Chromite; from the fiery rain of chondrules to the Kilauea Iki lava lake // *Can. Mineral.*, 1994, v. 32 (4), p. 729—746.

**Sack R.O., Ghiorso M.S.** Chromite as a petrogenetic indicator // *Rev. Mineral. Geochem.*, 1991, v. 25, p. 323—354.

**Sage R.P.** The “Sandor” diamond occurrence, Michipicoten greenstone belt, Wawa, Ontario: a preliminary study // *Ontario Geol. Surv. Open File Rep.* 6016, 2000, 49 p.

**Sánchez-Vizcaíno V.L., Franz G., Gómez-Pugnaire M.T.** The behavior of Cr during metamorphism of carbonate rocks from the Nevado-Filabride Complex, Betic Cordilleras, Spain // *Can. Mineral.*, 1995, v. 33 (1), p. 85—104.

**Schmitz B., Tassinari M., Peucker-Ehrenbrink B.** A rain of ordinary chondritic meteorites in the early Ordovician // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, v. 194 (1—2), p. 1—15.

**Seeliger E., Mücke A.** Donathit, ein tetragonaler, Zn-reicher Mischkristall von Magnetit und Chromit // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1969, p. 49—57.

**Sinha-Roy S., Ravindra Kumar G.R.** Fuchsite-bearing quartzite in the Sargur equivalent rocks of North Kerala // *J. Geol. Soc. India*, 1984, v. 25 (2), p. 120—122.

**Suwa K., Suzuki K., Miyakawa K., Agata T.** Vanadian and vanadium grossulars from the Mozambique metamorphic rocks, Mgama ridge, Kenya // *Preliminary Rep. Afr. Stud.*, Nagoya Univ. Earth Sci. 1979, v. 3, p. 87—96.

**Taguchi T., Satish-Kumar M., Hokada T., Jayananda M.** Petrogenesis of Cr-rich calc-silicate rocks from the Bandihalli supracrustal belt, Archean Dharwar craton, India // *Can. Mineral.*, 2012, v. 50 (3), p. 705—718.

**Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Shimizu N., Brey G.P.** Mineral inclusions in diamonds from the Panda kimberlite, Slave Province, Canada // *Eur. J. Mineral.*, 2005, v. 17 (3), p. 423—440.

**Thayer T.P., Milton C., Dinnin J., Rose H.** Zincian chromite from Outokumpu, Finland // *Am. Mineral.*, 1964, v. 49 (9—10), p. 1178—1183.

**Torres-Ruiz J., Pesquera A., Sánchez-Vizcaíno V.L.** Chromian tourmaline and associated Cr-bearing minerals from the Nevado-Filabride Complex (Betic Cordilleras, SE Spain) // *Mineral. Mag.*, 2003, v. 67 (3), p. 517—533.

**Treloar P.J.** The Cr-minerals of Outokumpu — their chemistry and significance // *J. Petrol.*, 1987, v. 28 (5), p. 867—886.

**Uher P., Kováčik M., Kubiš M., Shtukenberg A., Ozdin D.** Metamorphic vanadian-chromian silicate mineralization in carbon-rich amphibole schists from the Male Karpaty Mountains, Western Carpathians, Slovakia // *Am. Mineral.*, 2008, v. 93 (1), p. 63—73.

- von Knorring O., Condliffe E., Tong Y.L.** Some mineralogical and geochemical aspects of chromium-bearing skarn minerals from northern Karelia, Finland // *Bull. Geol. Soc. Finl.*, 1986, v. 58, Part 1, p. 277—292.
- Wang Y.G., Ye H.Q., Ximen L.L., Kuo K.H.** A HREM study of the intergrowth of magnetite and coulsonite // *Acta Crystallogr.*, 1989, A45, p. 264—268.
- Weiser Th.W., Hirdes W.** Zinc-rich chromite from Paleoproterozoic conglomerates at Tarkwa gold mine, Ghana // *Can. Mineral.*, 1997, v. 35 (3), p. 587—595.
- Weiser Th.W., Kojonen K.K., Lodziak J.** New data of eskolaite, Zn-bearing chromite, willyamite and ullmannite from the Outokumpu mine, eastern Finland // *Bull. Geol. Soc. Finl.*, 2008, v. 80, p. 5—18.
- Wlotzka F.** Cr spinel and chromite as petrogenetic indicators in ordinary chondrites: Equilibration temperatures of petrologic types 3.7 to 6 // *Meteorit. Planet. Sci.*, 2005, v. 40 (11), p. 1673—1702.
- Wylie A.G., Candela P.A., Burke T.M.** Compositional zoning in unusual Zn-rich chromite from the Sykesville District of Maryland and its bearing on the origin of “ferritchromit” // *Am. Mineral.*, 1987, v. 72 (3—4), p. 413—422.
- Yabuki H., El Goresy A., Ramdohr P.** A petrologic microprobe survey of coexisting olivines, pyroxenes, and spinels in L- and LL-chondrites // *Meteoritics*, 1983, v. 18, p. 426—428.
- Zaccarini F., Garuti G., Luvizotto G.L., de Melo Portella Y., Singh A.K.** Testing trace-element distribution and the Zr-based thermometry of accessory rutile from chromitite // *Minerals*, 2021, v. 11 (7), 661.
- Zakrzewski M.A., Burke E.A.J., Lustenhouwer W.J.** Vuorelainenite, a new spinel, and associated minerals from the Sättra (Doverstorp) pyrite deposit, central Sweden // *Can. Mineral.*, 1982, v. 20 (2), p. 281—290.