

Микровключения и элементы-примеси в кристаллах касситерита месторождения Забытое, Приморский край

Чижова И. А.¹, Петроченков Д. А.²

¹ *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, tchijova@igem.ru*

² *Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе (МГРИ), Москва, p-d-a@mail.ru*

Аннотация. Олово-вольфрамовое месторождение Забытое расположено в северной части Приморского края и входит в Приисковский рудный узел Центральной рудной зоны Средне-Уссурийского оловоносного района. Месторождение относится к олово-кварцевому промышленному типу редкометалльно-вольфрамо-оловянной формации и характеризуется комплексным составом руд. Электронно-микроскопическими исследованиями в касситерите месторождения установлены микровключения рутила, вольфрамит, алюмосиликата; предполагается кварц, сульфид меди, циркон. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с приставкой лазерной абляции в касситерите установлено 12 элементов-примесей. Средние содержания элементов составляют, мг/кг: Sc, Hf, Ta, U менее 51; Ti, V, Fe, Zr, Nb – от 148 до 979; W – 3426. K и Cu установлены в единичных измерениях с содержанием 22 и 121 мг/кг, соответственно. Математическими методами были определены основные показатели, характеризующие распределение содержаний элементов, корреляционные связи, на основании которых сделаны предположения о вхождении их в состав минеральных микровключений или в структуру касситерита. В касситерите фиксируются более высокие содержания Sc и V по сравнению с касситеритом других месторождений олово-кварцевого промышленного типа. Месторождение пространственно и генетически связано с редкометалльными гранитами. Геохимия и минеральная специализация руд обусловлены особенностями субстрата, из которого образовались граниты, условиями их кристаллизации, составом и количеством флюидной фазы. Эти характеристики нашли отражение в минеральном составе микровключений и содержаниях элементов-примесей в касситерите.

Ключевые слова: Месторождения олова, касситерит, микровключения, элементы-примеси, месторождение Забытое, Приморский край.

Microinclusions and impurity elements in cassiterite crystals from the Zabytoe deposit, Primorsky Krai

Chizhova I. A.¹, Petrochenkov D. A.²

¹ *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow, tchijova@igem.ru*

² *Russian State Geological Exploration University named after Sergo Ordzhonikidze (MGRI), Moscow, p-d-a@mail.ru*

Abstract. The Zabytoe tin-tungsten deposit is located in the northern part of Primorsky Krai and is part of the Priiskovy ore hub of the Central Ore zone of the Sredne-Ussuriysky tin-bearing region. The deposit belongs to the tin-quartz industrial type of rare metal-tungsten-tin formation and is characterized by a complex composition of ores. Electron microscopic studies in the cassiterite of the deposit have revealed microinclusions of rutile, wolframite, and aluminosilicate; quartz, copper sulfide, and zircon are assumed. 12 impurity elements have been identified in cassiterite by inductively coupled plasma mass spectrometry with a laser ablation prefix. The average element contents are, mg/kg: Sc, Hf, Ta, U less than 51; Ti, V, Fe, Zr, Nb – from 148 to 979; W – 3426. K and Cu were determined in single measurements with a content of 22 and 121 mg/kg, respectively. Mathematical methods were used to determine the main indicators characterizing the distribution of the element contents, correlations, on the basis of which assumptions were made about their occurrence in the composition of mineral microinclusions or in the structure of cassiterite. Cassiterite contains higher concentrations of Sc and V compared to cassiterite from other tin-quartz deposits. The deposit is spatially and genetically related to rare-metal granites. The geochemistry and mineral specialization of ores are determined by the characteristics of the substrate from which granites were formed, the conditions of their crystallization, the composition and amount of the fluid phase. These characteristics are reflected in the mineral composition of the microinclusions and the content of impurity elements in cassiterite.

Keywords. Tin deposits, cassiterite, microinclusions, impurity elements, Zabytoe deposit, Primorsky Krai.

Введение

Оловянно-вольфрамовое месторождение Забытое расположено в северной части Приморского края, в Красноармейском административном районе. Оно открыто в 1952 г. и входит в Приисковый рудный узел Центральной рудной зоны Средне-Уссурийского оловоносного района. Площадь месторождения занимают нижнемеловые песчано-глинистые отложения, прорванные верхнемеловыми редкометалльными гранитами, с образованием ореола ороговикованных пород. В центральной части гранитного штока присутствуют биотитовые среднезернистые порфиroidные граниты, по периферии – гранит-порфиры.

Месторождение пространственно и генетически связано с редкометалльными гранитами. Граниты относятся к субщелочным разностям. Они характеризуются повышенным содержанием кремнезема, щелочей (в том числе редких), фтора, вольфрама, олова, тантала, ниобия, скандия при низком содержании стронция, бария, железа, магния, кальция, хрома, никеля, кобальта и ванадия. Из редкоземельных элементов в гранитах фиксируются высокие содержания иттербия при очень низких – европия. Граниты имеют сиалическую природу и являются производными полингенных коровых расплавов. В процессе формирования гранитов принимали участие мантийные расплавы и флюиды. Кристаллизация гранитов проходила из магматического расплава, обогащенного флюидами, образующими самостоятельную фазу, щелочами и рудными элементами, в условиях замкнутой системы. Это способствовало накоплению летучих, редких элементов (Li, Rb, Nb, Ta и другие), олова и вольфрама в остаточном расплаве. Насыщенность расплава флюидами определила их высокую рудогенерирующую способность (Родионов и др., 1984; Руб, Руб, 2006; Гаврюшкина и др., 2023).

Рудные тела расположены в эндо и экзоконтактах гранитов. Структура месторождения сформирована в спокойной тектонической обстановке без проявления наложенных деформаций. В предрудный период в трещины субмеридионального простирания произошло внедрение апофизов гранитного штока, а позднее в них циркулировали металлоносные флюиды. Образование и минерализация рудных трещин происходила в условиях растяжения. Рудные тела представлены кварцевыми жилами и линейными прожилковыми зонами субмеридиального простирания, с крутым падением. Жилы преобладают в эндоконтакте штока, а линейные штокверки расположены на удалении от него. Вдоль жил прослеживается интенсивная серицитизация в виде узких полос.

Для месторождения характерна ведущая роль вольфрама и широкое развитие висмутовой минерализации. На месторождении установлено и в разной степени изучены 95 минералов. Главными рудными минералами являются вольфрамит, касситерит, молибденит; реже встречаются арсенипирит, халькопирит, пирротин, висмутин, пирит, сфалерит, шеелит, галенит, станнин, марказит, валлерит, кубанит, блеклая руда. Из жильных минералов распространены кварц, топаз, слюды, ортоклаз, флюорит, серицит. Спорадически встречаются сидерит, родохрозит, хлорит, диккит, гроссуляр.

Для месторождения Забытое характерны крустификационные структуры руд и друзовые полости в жилах. Это обусловлено одновременным раскрытием рудовмещающих трещин и отложением в них рудных минералов. В минерализованных полостях жил встречаются друзовые агрегаты дымчатого кварца, горного хрусталя, топаза, берилла, бертрандита, вольфрамита, касситерита, арсенипирита, флюорита, родохрозита и других минералов высокого декоративного качества. На наш взгляд, ювелирный интерес могут представлять касситерит, топаз, берилл, дымчатый кварц и горный хрусталь. Кристаллы берилла размером до 5 см, бесцветные, с желтоватым и зеленоватым оттенком. Очень редко встречаются синевато-голубого цвета (аквамарины) размером до 2 см.

Месторождение относится к олово-кварцевому промышленному типу редкометалльно-вольфрам-оловянной формации (Методические..., 2002; Петроченков, 2019). По результатам детальной разведки (1999 г.) рудные тела представлены свитами жил и линейными штокверковыми зонами протяженностью до 800–850 м, жилами выполнения протяженностью 50–650 м; мощность рудных тел составляет от 0.2 до 10.0 м. Главными промышленными минералами в рудах являются вольфрамит, касситерит, берилл, гельвин, висмутин, самородный висмут, молибденит.

Материалы и методы

Изучен кристалл касситерита месторождения Забытое размером $18 \times 15 \times 10$ мм, массой 9 г, включающий прозрачные серые, непрозрачные коричневые и черные зоны. Комплекс исследований приведен в лабораториях МГРИ, ФГБУ «ВИМС», ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт».

Изучение микровключений в касситерите проведено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SM-32 (Китай) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Ultim Max 65, диаметр зонда 3–5 мкм. Программное обеспечение Aztec ЭДС компании Oxford Instruments Nano Analysis (Великобритания). Анализировались образцы в обратнорассеянных электронах (ОРЭ), вторичных электронах (ВЭ), установлены содержания химических элементов по данным рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. Аналитик Н. Н. Кривощёков.

Аналитические исследования по определению элементов-примесей в касситерите выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ИРЕА НИЦ «Курчатовский институт» А. М. Исмагуловым. Определение содержания элементов-примесей осуществлялось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, с приставкой лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС). Измерения проводились на квадрупольном масс-спектрометре ELAN DRC-e (Perkin Elmer, США). Для лазерного пробоотбора применялась приставка NWR 213 (New Wave Research). Диаметр пятна лазерного луча составил 80 мкм. В каждой намеченной точке (около 500 мкм) проводилось 3 определения. Градуировку осуществляли по твёрдому стандартному образцу NIST SMR 610.

Чувствительность метода на элементы-примеси в касситерите, мг/кг.: Si, Ca – 1000; S, Cl – 500; P – 60; Be, Sc – 20; Al, Fe – 10; K, Sc, Ti, V, Cr, Ge, As – 5; Li, Mg, Mn – 2; Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Sb, Cs – 1; Ba, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th, U – 0.1. По большинству примесных компонентов среднее квадратичное отклонение определяемых концентраций находится в пределах 2–6 % в зависимости от элемента. Ошибка анализа для большинства элементов составляла до 10 % и зависела от их содержания. Содержание ряда элементов измерить с удовлетворительным пределом обнаружения невозможно. К ним относятся редкоземельные элементы, кобальт, никель, индий. Из-за наличия микровключений касситерит неоднородный, поэтому внутри некоторых определений отмечается изменение содержания ряда элементов на величину одного – двух порядков.

Значения содержаний элементов-примесей в касситерите обработаны математическими методами, используемыми в геологии (Руководство..., 1965; Каждан и др., 2010). Были определены следующие математические показатели, характеризующие геохимические выборки: среднее – C_{cp} , минимальное – $C_{мин}$, максимальное – $C_{мак}$ содержание элемента; среднее квадратичное отклонение – СКО; коэффициент вариации – КВ; коэффициент асимметрии, отнесенный к его ошибке – А/ош; коэффициент эксцесса, отнесенный к его ошибке – Э/ош; установлено соответствие распределения значений содержаний нормальному закону – Норм. C_{cp} , $C_{мин}$, $C_{мак}$, СКО измерялись в мг/кг; КВ – в %; А/ош и Э/ош – безразмерные показатели. Параметр Норм принимал 2 значения: соответствует нормальному закону – да, и не соответствует – нет.

Значения C_{cp} – условно разделены, мг/кг: очень низкие – п, низкие – п0, невысокие – п00, высокие – п000 и очень высокие – п0000. В соответствии со значениями КВ выборка разделяется: КВ меньше 100 % – однородная; 101–200 % – неоднородная; больше 201 % – очень неоднородная. Единичные значения содержаний элементов, превышающие трёхкратное значение СКО, рассматривались как «ураганные», но из математической обработки они не исключались.

Значения А/ош и Э/ош характеризуют степень отклонения распределения содержаний элементов выборки от нормального закона. При значении менее 3 (критическое значение согласно критерию нормальности по асимметрии и эксцессу) выборка подчиняется нормальному закону распределения, при значении 3 и более – не подчиняется. Установлены корреляционные связи элементов (по коэффициенту ранговой корреляции Спирмена) положительные и отрицательные при значениях выше (равные) критического. При значениях 0.7 и выше корреляционные связи считались сильными, при значениях ниже 0.7 – слабыми. С учётом значений содержаний элементов-примесей, однородности выборки в кристалле, корреля-

ционных связей, близости строения атомов с атомом Sn, сделаны предположения о вхождении элемента в структуру касситерита или в состав микровключений.

Микровключения в касситерите

Касситерит является вторым по распространённости рудным минералом на месторождении. Он ассоциирует с кварцем, топазом, флюоритом, вольфрамитом, сульфидами, включая станнин. Кристаллизация касситерита, по данным гомогенизации и состава изотопов, проходила в интервале 370–340 °С из флюидов магматического генезиса (Гвоздева и др., 1990). Касситерит черного, темно-бурого цвета, с зонально-секториальным распределением светло-коричневых и темно-коричневых зон; непрозрачный, просвечивающий, присутствуют полупрозрачные фрагменты в крупных кристаллах. Размер кристаллов часто более 5 мм и достигает 30 мм; формы – дипирамидальные, призматически-пирамидальные, неправильные, присутствуют сростки, двойники; характерны щеточки кристаллов на кварце. Нередко касситерит содержит сингенетические вроски железистого гюбнерита (Mn, Fe (WO₄)), топаза (Al₂(SiO₄)F₂), флюорита (CaF₂) с повышенным содержанием иттрия. Относительно поздние минералы включают уранинит (UO₂) с торием и свинцом; станнин (Cu₂FeSnS₄) с повышенным содержанием цинка; железистый сфалерит (ZnS); триплит (Mn₂PO₄(OH) с железом, магнием, кальцием; торит (ThSiO₄) (Попова и др., 2025).

По данным электронно-микроскопических исследований (РЭМ) в кристалле касситерита присутствует небольшое количество микропор и микротрещин. Мелкие микропоры размером 3–5 мкм изометричной формы, для более крупных характерна вытянутая форма и размер до 80 мкм по удлинению. Микротрещины шириной до 45 мкм. Часть микропор и микротрещин минерализованы. В них установлены микровключения рутила, вольфрамита, алюмосиликата; возможно присутствие кварца, сульфида (сульфата) меди, циркона (табл. 1).

Таблица 1. Минеральные микровключения в кристаллах касситерита месторождения Забытое
Table 1. Mineral microinclusions in cassiterite crystals from the Zabytoe deposit

№ п/п	Минерал	Химическая формула
1	Гюбнерит	Mn, Fe (WO ₄)
2	Топаз	Al ₂ (SiO ₄)F ₂
3	Флюорит	CaF ₂
4	Уранинит	UO ₂
5	Станнин	Cu ₂ FeSnS ₄
6	Сфалерит	ZnS
7	Триплит	Mn ₂ PO ₄ (OH)
8	Торит	ThSiO ₄
9*	Рутил	TiO ₂
10*	Вольфрамит	Mn, Fe (WO ₄)
11*	Кварц	SiO ₂
12*	Серицит	K Al ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
13*	Халькозин	Cu ₂ S
14*	Циркон	ZrSiO ₄

Примечание: * – минералы, установленные авторами.

Микровключения рутила (TiO₂) размером 20 × 40 мкм с четким контуром, расположено в микропоре (рис. 1 а). В нем фиксируются содержания (3 спектра), мас. %: Sc – 0–0.7, Ti – 52.0–55.6, V – 5.2–6.3, Nb – 0.9–1.9, Sn – 1.4–1.8 и W – 0.6–4.9. Содержания Sn связаны с касситеритом, в котором находится микровключение. Sc, V, Nb – могут входить в состав рутила. W, вероятно, связан с вольфрамосодержащим минералом. Можно предположить, что микровключение рутила образовано одновременно с касситеритом и было захвачено в процессе роста кристалла.

В микропорах вокруг микровключения рутила установлены микровключения алюмосиликата размером 5–6 мкм (рис. 1 а). В них фиксируются содержания (3 спектра), мас. %: Na – 0–0.3,

Mg – 0–1.0, Al – 15.9–22.7, Si – 16.1–20.7, K – 0.8–2.5, Ca – 0.2–0.4, Ti – 0–2.9, Fe – 0–2.6, Sn – 0.9–10.9. Химический состав включений не позволяет установить минерал. Можно предположить микровключения слюд, широко представленных в рудах месторождения в ассоциации с касситеритом. Повышенные содержания Sn и Ti указывают на касситерит и рутил, с которыми контактируют алюмосиликаты. Микровключения алюмосиликатов так же, как и включения рутила были образованы одновременно с касситеритом и захвачены кристаллом в процессе роста.

Два микровключения вольфрамиты (Mn, FeWO₄), размером около 6 мкм и 3 × 15 мкм, расположены в микропоре удлинённой формы (рис. 1 б). Они отчетливо выделяются белым цветом в ОПЭ. В микровключениях фиксируются содержания (2 спектра), мас. %: Sc – 4.3–4.4, Mn – 13.3–14.8, Fe – 4.3–4.4, Sn – 2.4–2.7, W – 58.8–60.1. Повышенные содержания Mn при низких – Fe указывают на гюбнерит (MnWO₄), в состав которого может входить и Sc.

В микротрещине с включениями касситерита фиксируются содержания (3 спектра), мас. %: Si – 0.8–1.1, S – 2.5–3.9, Cu – 10.0–12.6, Sn – 65.2–68.4. Сочетание меди и серы при отсутствии железа могут свидетельствовать о микровключениях сульфидов (сульфатов) меди, из которых вероятен халькозин (Cu₂S). Микровключения размером менее 5 мкм, в ОПЭ черного цвета (рис. 1 в, г). Минерал низкотемпературный и мог образоваться в микротрещине касситерита на завершающем этапе рудообразования. Присутствие содержания Si вероятно связано с кварцем. В одном спектре в той же микротрещине (рис. 1 в) фиксируются повышенные содержания, мас. %: Si – 3.9, Zr – 2.6, при высоких Sn – 67.7, что может указывать на микровключение циркона ZrSiO₄.

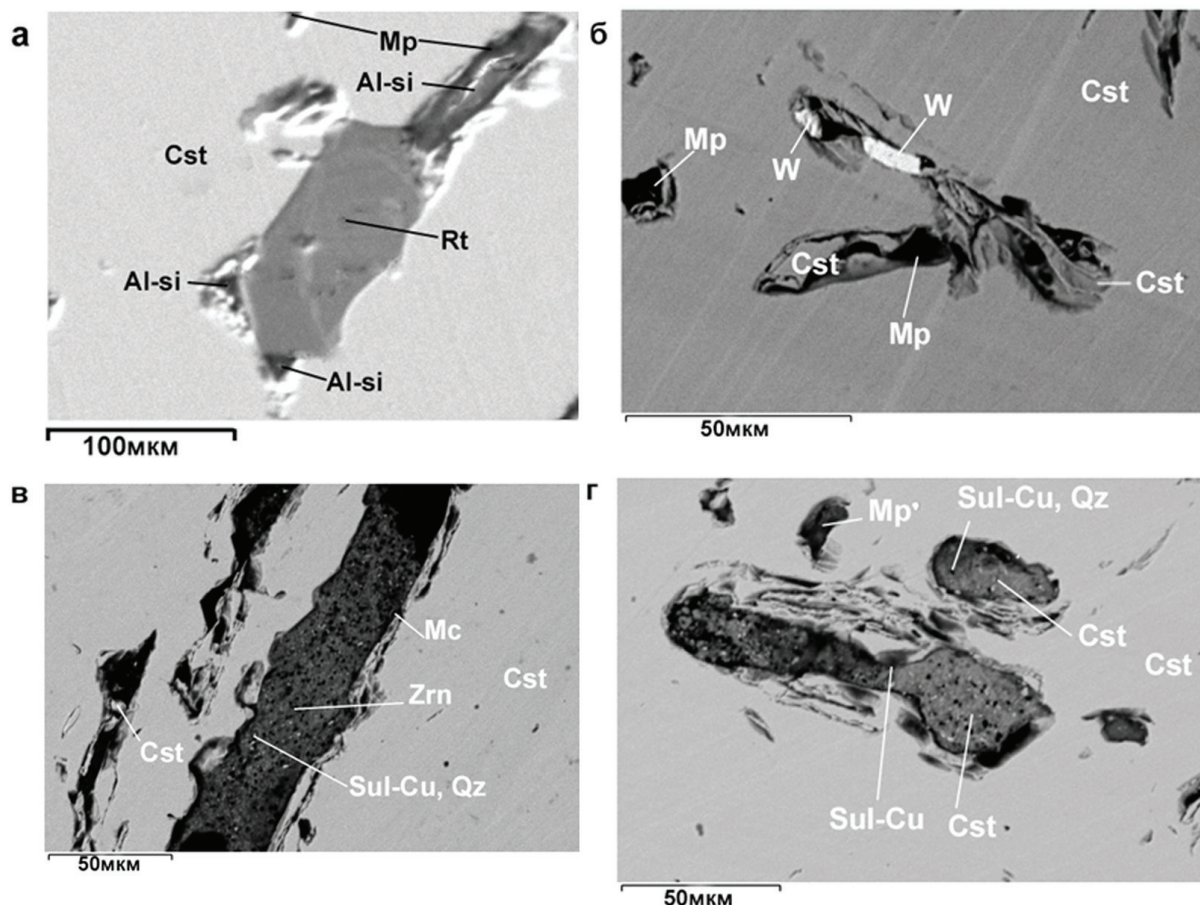


Рис. 1. Микровключения рутила (Rt), алюмосиликатов (Al-si), вольфрамиты (W), сульфида меди (Sul-Cu), кварца (Qz), циркона (Zrn) в кристалле касситерита (Cst) месторождения Забытое. РЭМ, ОПЭ. Mp – микропоры, Mc – микротрещины

Fig. 1. Microinclusions of rutile (Rt), aluminosilicates (Al-si), wolframite (W), copper sulfide (Sul-Cu), quartz (Qz), and zircon (Zrn) in the cassiterite crystal (CST) from the Zabytoe deposit. SEM, BSE. Mp – micropores, Mc – microcracks

Из проведенных исследований можно предположить, что установленные микровключения рутила, вольфрамита, слюды (серицит) являются сингенетическими с касситеритом и были захвачены в процессе роста кристалла. Вольфрамит и серицит широко распространены в рудах и образовались в одну стадию (рудную) с касситеритом. Рутил присутствует в рудах как акцессорный высокотемпературный минерал. Он фиксировался в касситерите многих оловорудных месторождений. Образование микровключений рутила связано часто с перекристаллизацией кристаллов касситерита.

Кварц является одним из главных минералов в составе руд. Его образование происходило как в рудную, так и послерудную стадии. Поэтому микровключения кварца в кристаллах касситерита могут быть сингенетическими и эпигенетическими, расположенными во внешних микротрещинах. Халькозин встречается в рудах редко вместе с ковелином (CuS), являясь гипергенным минералом. Микровключения халькозина в кристаллах касситерита эпигенетические, расположены во внешних трещинах и связаны с заключительным этапом формирования месторождения.

Циркон присутствует в рудах в качестве акцессорного минерала. Микровключения циркона в кристаллах касситерита фиксировались на ряде оловорудных месторождений. Минерал высокотемпературный и мог образоваться до касситерита, сингенетично с ним, а также в результате перекристаллизации кристаллов (Петроченков, 2019). Микровключения в кристаллах касситерита месторождения Забытое требуют дальнейшего изучения, а полученные результаты являются предварительными. Микровключения в касситерите не были обнаружены.

Элементы-примеси в касситерите

Содержания элементов изучены в двух прозрачных серых зонах и непрозрачных коричневой и черной зонах кристалла касситерита. Установлено 12 элементов-примесей с содержанием выше 1 мг/кг: K, Sc, Ti, V, Fe, Cu, Zr, Nb, Hf, Ta, W, U. Содержание Sn находится в диапазоне от 779000 до 783000 мг/кг, при теоретическом 788100 мг/кг. Содержание K установлено в одном измерении – 22 мг/кг и связано с микровключением, вероятно, слюды. Cu установлена в двух измерениях с содержаниями 121 и 9 мг/кг. Cu связана также с небольшим количеством микровключений сульфида меди. Содержания Sc находятся в диапазоне от 15 до 87 мг/кг, в среднем 50 мг/кг. Распределение содержаний в кристалле равномерное, а в пределах точек наблюдения значения отличаются от 1.1 до 2.3 раза. Sc, по-видимому, входит в структуру касситерита и частично в состав микровключений. Содержания Hf находятся в диапазоне от 11 до 20 мг/кг, в среднем 15 мг/кг. Распределение содержаний в кристалле равномерное, в пределах точек наблюдения значения отличаются в пределах от 1.2 до 1.6 раза. Hf, вероятно, преимущественно входит в структуру касситерита, возможно, и в состав микровключений (циркон).

Математическими методами обработаны содержания Ti, V, Fe, Zr, Nb, Ta, W, U (табл. 2, 3). Средние значения содержаний Ta и U составляют 3 и 11 мг/кг соответственно; V, Fe, Zr, Nb и W находятся в диапазоне от 148 до 979 мг/кг, а Ti – 3426 мг/кг. Значения содержаний элементов в касситерите могут существенно различаться, что отражается КВ. Значения КВ для Ti, V, Fe, Zr находятся в интервале 19–65 %, что свидетельствует об однородности выборки значений содержаний этих элементов в касситерите; значения КВ для Nb, Ta, W и U – 106–109 % указывает на неоднородность выборки значений содержаний этих элементов. Наблюдается одно «ураганное» значение W (5889 мг/кг), указывающее на присутствие микровключения. Значения А/ош и Э/ош положительные и отрицательные, ниже критического (3). Выборка значений содержаний элементов подчиняется нормальному закону распределения (табл. 2).

По данным об установленных положительных корреляционных связях элементов-примесей, выделяются ассоциации: (Ti, Fe), (Zr, Nb, Ta, W, U). Между всеми парами элементов внутри ассоциации связь положительная. По данным об отрицательных корреляционных связях установлены элементы-антагонисты (табл. 3). Они связаны только с ванадием V. Отрицательная связь прослеживается между V и каждым элементом ассоциации (Zr, Nb, Ta, W, U).

Установленные 12 элементов-примесей могут входить в состав микровключений, присутствующих в касситерите, а Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, W, U и в структуру касситерита (Геология ..., 1986).

Таблица 2. Характеристики распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения Забытое
 Table 2. Characteristics of the elements-impurity contents distribution in cassiterite crystals from the Zabytoe deposit

Элементы	Характеристики ¹							
	C _{ср}	C _{мин}	C _{мак}	СКО	КВ	А/ош	Э/ош	Норм
Ti	3426	2650	4790	768	24	0.9	-1.0	да
V	444	49	756	250	56	-0.6	-1.0	да
Fe	597	194	1160	387	65	0.5	-1.2	да
Zr	214	160	293	41	19	0.2	-0.8	да
Nb	148	14	622	232	157	1.6	-0.4	да
Ta	3	1	11	4	116	1.6	-0.4	да
W	979	16	5880	1857	190	2.2	0.9	да
U	11	3	39	11	106	2.2	0.7	да

Примечания: 1 – количество измерений 12.

Таблица 3. Корреляционные связи (по коэффициенту ранговой корреляции Спирмена) элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения Забытое
 Table 3. Elements-impurity correlation relationships (by Spearman's rank correlation coefficient) in cassiterite crystals from the Zabytoe deposit

Элемент	Ti	V	Fe	Zr	Nb	Ta	W	U
Ti	1	0.08 ¹	0.78	0.35	-0.41	-0.47	-0.32	-0.15
V	0.08	1	0.18	-0.74	-0.85	-0.85	-0.82	-0.79
Fe	0.78	0.18	1	-0.03	-0.55	-0.51	-0.47	-0.32
Zr	0.35	-0.74	-0.03	1	0.66	0.51	0.48	0.55
Nb	-0.41	-0.85	-0.55	0.66	1	0.95	0.80	0.69
Ta	-0.47	-0.85	-0.51	0.51	0.95	1	0.85	0.70
W	-0.32	-0.82	-0.47	0.48	0.80	0.85	1	0.95
U	-0.15	-0.79	-0.32	0.55	0.69	0.70	0.95	1

Примечания: 1 – критическое значение коэффициента ранговой корреляции 0.57 при уровне значимости 0.05.

По аналогичной методике были проанализированы содержания элементов-примесей в касситерите других месторождений олово-кварцевого промышленного типа (табл. 4). Химический состав касситерита месторождения Забытого в целом близок касситериту других месторождений. Можно отметить в нем более высокие содержания Sc и V.

Таблица 4. Средние содержания элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-кварцевого промышленного типа
 Table 4. Average concentrations of impurity elements in cassiterite crystals from industrial tin-quartz deposits

Месторождение	Sc	Ti	V	Fe	Zr	Nb	Hf	Ta	W	U
Забытое	51	3426	444	597	214	148	15	3	979	11
Иультин	12	2720	156	664	115	123	7	55	750	13
Светлое	5	3899	185	235	177	204	5	5	1176	26
Снежное	9	3993	167	403	166	199	5	2	826	22
Тенкергин	25	4433	281	495	368	1052	17	220	402	19
Пыркакай	11	3122	97	236	78	133	3	2	742	6
Бутугычаг	61	335	20	1400	32	28	4	9	138	7
Вилоко	2	870	32	459	12	14	0	0	668	3
Среднее	20	2750	156	536	156	215	8	33	657	12

Заклучение

Электронно-микроскопическими исследованиями в касситерите месторождения Забытое установлены микровключения рутила, вольфрамит, алюмосиликата; предполагаются кварц, сульфид меди, циркон. Минеральных микровключений, несомненно, значительно больше, что требует дальнейшего изучения.

Методом ЛА-ИСП-МС в касситерите установлено 12 элементов-примесей с содержанием выше 1 мг/кг. Основными элементами являются Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb и W, средние содержания которых находятся в диапазоне от 148 до 979 мг/кг, а W составляет 3426 мг/кг.

По данным о положительных корреляционных связях установлены ассоциации элементов: (Ti, Fe), (Zr, Nb, Ta, W, U). По данным об отрицательных корреляционных связях элементы-антагонисты выявлены только для ванадия V: это элементы из ассоциации (Zr, Nb, Ta, W, U).

Для касситерита месторождения Забытое характерны более высокие содержания Sc и V по сравнению с касситеритом других месторождений олово-кварцевого промышленного типа.

Оловянно-вольфрамовое месторождение Забытое пространственно и генетически связано с редкометалльными гранитами. Геохимическая и минеральная специализация месторождения обусловлены: особенностями субстрата, из которого образовались редкометалльные граниты, условиями их кристаллизации, составом и количеством флюидной фазы. Эти характеристики нашли отражение в минеральном составе микровключений и содержаниях элементов-примесей в касситерите.

Литература

1. Гаврюшкина О. А., Соколова Е. Н., Смирнов С. З., Крук Н. Н., Пономарчук А. В., Томас В. Г. Эволюция редкометалльных Li–F гранитных магм в очагах рудно-магматических систем олово-вольфрамовых месторождений Тигрино и Забытого (Центральный Сихоте-Алинь, Приморье) // Геология рудных месторождений. 2023. № 6. С. 509–527. <https://doi.org/10.31857/SOD16777023060047>, EDN:SGLFID.
2. Гвоздев В. И., Коростелов П. Г., Игнатъев А. В., Малахов В. В., Кокорин А. М., Боровик Л. В., Макиевский В. П., Давыдов А. С. Минеральные ассоциации и генезис руд месторождения Забытое (Приморье) // Минеральные ассоциации месторождений олова и вольфрама на Дальнем Востоке: Сб. науч. тр. Владивосток. Изд-во: ДВО АН СССР. 1990. С. 3–16.
3. Геология оловорудных месторождений: В 2 т. / Гл. ред. С. Ф. Лугова, С. Ф. Лугов, Л. А. Воронцова и др. Т. 1. Геологические основы прогноза, поисков и оценки оловорудных месторождений. М. Изд-во: Недра, 1986. 332 с.
4. Каждан А. Б., Гуськов О. И., Шиманский А. А. Математические методы в геологии. Учебник для вузов. М. Изд-во: Недра, 2010. 251 с.
5. Методические рекомендации по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твёрдых полезных ископаемых. Олово. М. Изд-во: НП НАЭП. 2002. 48 с.
6. Петроченков Д. А. Коллекционные и ювелирные касситериты. М. Изд-во: Горная книга. 2019. 280 с.
7. Попова В. И., Попов В. А., Блинов И. А. О составе касситерита в рудах месторождений Дальнего Востока // Минералогия. 2025. Т. 11, № 2. С. 22–46. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-2-2>.
8. Родионов С. М., Шапенко В. В., Родионова Л. И. Структуры локализации и генезис олово-вольфрамовых месторождений Сихоте-Алинь // Геология рудных месторождений. 1984. № 1. С. 22–30.
9. Руб А. К., Руб М. Г. Редкометалльные граниты Приморья. М. Изд-во: ВИМС. 2006. 86 с.
10. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. М. Изд-во: Недра, 1965. 120 с.