

## Особенности распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового промышленного типа

Чижова И. А.<sup>1</sup>, Петроченков Д. А.<sup>2</sup>

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

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

**Аннотация.** Приведены результаты изучения распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового промышленного типа. Характерными элементами являются Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, W. Установлены корреляционные связи элементов, которые существенно различаются в кристаллах различных месторождений. Определена роль элементов в прозрачности и цвете касситерита. Прозрачность кристаллов определяется преимущественно W. При высоких содержаниях заметную роль оказывают Fe, Nb, Ta. Черный цвет определяется W, а красный Fe.

**Ключевые слова.** Месторождения олова, касситерит, элементы-примеси, прозрачность и цвет кристаллов.

## Features of elements-impurity contents distribution in cassiterite crystals from industrial tin-greisen deposits

Chizhova I. A.<sup>1</sup>, Petrochenkov D. A.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> *Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (MGRI), Moscow, p-d-a@mail.ru*

**Abstract.** The article presents the results of the study of elements-impurity contents distribution in cassiterite crystals from industrial tin-greisen deposits. The characteristic elements are Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, W. The correlation links of elements that differ significantly in crystals from different deposits are established. The role of elements in the transparency and color of cassiterite is determined. The transparency of crystals is determined mainly by W. With high contents Fe, Nb and Ta are playing a significant role. The black color is determined by W, and the red color by Fe.

**Key words:** Tin deposits, cassiterite, elements-impurity, crystal transparency and color.

### Введение

Олово-грейзеновый промышленный тип месторождений достаточно широко распространен и успешно обрабатывается в различных регионах мира, включая Россию (Геология ..., 1986; Макеев, Политов, 1991; Государственный ..., 2021).

Месторождения образуются, как правило, в результате метасоматической переработки гранитов, а также гранито-гнейсов, кристаллических сланцев, полимиктовых песчаников. Касситерит в рудах ассоциирует с кварцем, мусковитом иногда с топазом, флюоритом, турмалином, хлоритом, сидерофиллитом, цинвальдитом, лепидолитом. Из рудных минералов характерны касситерит, вольфрамит, станнин, берилл, встречаются молибденит, пирит, арсенопирит, леллингит, висмутин, халькопирит, сфалерит, реже – галенит.

В настоящей работе приведены результаты изучения элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового промышленного типа.

### Материалы и методы

Изучены 11 кристаллов касситерита из месторождений олово-грейзенового типа Тигриное (Приморский край), Правоурмийское (Хабаровский край), Циновец, Крупка (Республика Чехия) размером от 5 до 24 мм.

Определение содержания элементов-примесей осуществлялось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, с приставкой лазерной абляции (ЛА-ИСП-МС), в ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт». Аналитик А. М. Исмагулов. Диаметр пятна лазерного луча – 80 мкм. В каждой намеченной точке (21), проводилось по 3 измерения.

Устойчивые повышенные содержания, превышающие 10 мг/кг, установлены для 9 элементов-примесей : Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, W.

### Методика исследований

Решаемые задачи:

1. Оценка основных параметров распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита указанных месторождений.

2. Выявление взаимосвязей между значениями содержаний элементов-примесей.

3. Оценка влияния элементов-примесей на прозрачность и цвет касситерита.

Для решения этих задач использовались статистические методы анализа данных:

1. Расчет основных параметров распределения содержаний элементов-примесей: среднее  $C_{cp}$ , минимальное –  $C_{мин}$ , максимальное –  $C_{мак}$  содержания элемента; среднеквадратичное отклонение СКО; мода –  $Mo$ ; медиана –  $Me$ ; коэффициент вариации –  $KB$ ; коэффициент асимметрии, отнесённый к его ошибке –  $A/ош$ ; коэффициент эксцесса, отнесённый к его ошибке –  $Э/ош$ ; установлено соответствие распределения значений содержаний нормальному закону – Норм.  $C_{cp}$ ,  $C_{мин}$ ,  $C_{мак}$ , СКО,  $Mo$ ,  $Me$  – измерялись в мг/кг,  $KB$  – в %,  $A/ош$  и  $Э/ош$  – безразмерные показатели. Параметр Норм принимал 2 значения: соответствует нормальному закону – да и не соответствует – нет.

2. Проверка соответствия нормальному закону распределения по критерию асимметрии и эксцесса проводилась для доказательства однородности выборки (Руководство ..., 1965).

3. Факторный анализ для изучения структуры данных в многомерном пространстве.

Ранее по этой методике нами было проведено изучение распределения элементов-примесей в ювелирных кристаллах касситерита месторождений редкометалльных пегматитов (Чижова, Петроченков, 2024).

### Результаты и обсуждение

Относительно высокие содержания характерны для Ti, Fe, Zr, Nb, W; более низкие для Sc, V, Hf и Ta. При этом в отдельных кристаллах месторождений могут быть содержания как существенно более высокие так и более низкие (табл. 1).

Таблица 1. Содержания элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового типа

Table 1. Elements-impurity contents in cassiterite crystals from tin-greisen type deposits

Месторождение	Содержание элемента, мг/кг								
	Sc	Ti	V	Fe	Zr	Nb	Hf	Ta	W
Тигриное (1) <sup>2</sup>	$\frac{592-714^1}{652}$	$\frac{707-2440}{1532}$	$\frac{10-27}{18}$	$\frac{912-1210}{986}$	$\frac{235-276}{258}$	$\frac{162-494}{276}$	$\frac{104-155}{127}$	$\frac{91-237}{130}$	$\frac{49-140}{79}$
Циновец (1)	$\frac{5-27}{17}$	$\frac{660-1720}{1100}$	$\frac{24-498}{175}$	$\frac{100-564}{328}$	$\frac{28-255}{133}$	$\frac{0-752}{209}$	$\frac{0-9}{3}$	$\frac{0-3}{1}$	$\frac{4-1600}{393}$
Крупка (1)	$\frac{0-19}{13}$	$\frac{798-1580}{1054}$	$\frac{0-12}{4}$	$\frac{109-601}{426}$	$\frac{138-265}{186}$	$\frac{2-349}{158}$	$\frac{7-19}{12}$	$\frac{0-22}{5}$	$\frac{9-769}{164}$
Правоурмийское (8)	$\frac{0-27}{10}$	$\frac{317-1220}{797}$	$\frac{0-127}{41}$	$\frac{33-844}{185}$	$\frac{67-159}{114}$	$\frac{4-291}{68}$	$\frac{7-40}{24}$	$\frac{1-47}{8}$	$\frac{22-3830}{787}$

Примечание. 1 – над чертой крайние значения, под чертой – средние; 2 – количество изученных кристаллов

Средние значения содержаний элементов в касситерите различных месторождений могут существенно различаться: Sc в 65, V в 44, Fe в 5, Nb в 14, Hf в 32, Ta в 130, W в 10 раз. Наиболее устойчивые содержания характерны для Ti и Zr, которые отличаются в 2 раза. Колебания содержаний эле-

ментов отражаются коэффициентами вариации: для Sc, V, Nb, Hf, Ta, W от 112 до 198%, для Ti и Zr от 42 до 45 %.

При изучении объединенной выборки (по всем месторождениям) значений содержаний для большинства элементов Sc, Ti, V, Nb, Hf, Ta и W распределение содержаний не подчиняется нормальному закону. Нормальный закон распределения содержаний установлен только для Fe и Zr (табл. 2). Выборка сформирована для анализа структуры данных в многомерном пространстве. Объединение выборок в контексте баз данных и анализа данных означает процесс создания нового набора данных путем объединения нескольких существующих выборок согласно определенному критерию. В нашем случае критерием была принадлежность месторождения к олово-грейзеновому промышленному типу. И для нас были важны задачи визуализации данных и выявления кластеров.

Таблица 2. Характеристики распределения содержаний элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового типа

Table 2. Characteristics of elements-impurity contents distribution in cassiterite crystals from tin-greisen type deposits

Элемент	Характеристики <sup>1</sup>									
	C <sub>ср</sub>	C <sub>мин</sub>	C <sub>макс</sub>	СКО	Mo	Me	KB	A/ош	Э/ош	Норм
Sc	134	0	714	254	51	14	189	5.0	-0.7	нет
Ti	1030	317	2440	467	823	908	45	4.3	2.2	нет
V	50	0	498	85	36	22	170	10.8	20.3	нет
Fe	404	33	1210	336	117	269	83	2.6	-1.2	да
Zr	158	28	276	67	120	138	42	1.3	-1.7	да
Nb	145	0	752	163	54	101	113	4.7	3.3	нет
Hf	38	0	155	45	11	20	119	4.9	1.3	нет
Ta	30	0	237	54	17	3	182	7.0	6.8	нет
W	477	4	3830	946	277	50	198	7.3	6.8	нет

Примечание. 1 – количество измерений 63.

Установлены тесные (высокие) прямые корреляционные связи по шкале Чеддока (коэффициент ранговой корреляции Спирмена > 0.7, табл. 3):

Sc – с Fe;

Nb – с Zr;

Hf – с Ta.

Таблица 3. Корреляционные связи (по коэффициенту ранговой корреляции Спирмена) элементов-примесей в кристаллах касситерита месторождения олово-грейзенового типа

Table 3. Elements-impurity correlation relationships (by Spearman's rank correlation coefficient) in cassiterite crystals of the tin-greisen type deposit

Элемент	Sc	Ti	V	Fe	Zr	Nb	Hf	Ta	W
Sc	1.00	0.54	0.35	0.83	0.58	0.24	0.45	0.43	-0.20
Ti	0.54	1.00	0.24	0.52	0.52	0.39	0.18	0.25	-0.10
V	0.35	0.24	1.00	0.06	-0.23	-0.26	0.00	-0.14	-0.22
Fe	0.83	0.52	0.06	1.00	0.59	0.20	0.28	0.35	-0.26
Zr	0.58	0.52	-0.23	0.59	1.00	0.74	0.49	0.49	0.20
Nb	0.24	0.39	-0.26	0.20	0.74	1.00	0.43	0.45	0.64
Hf	0.45	0.18	0.00	0.28	0.49	0.43	1.00	0.81	0.39
Ta	0.43	0.25	-0.14	0.35	0.49	0.45	0.81	1.00	0.30
W	-0.20	-0.10	-0.22	-0.26	0.20	0.64	0.39	0.30	1.00

Примечание. 1 – критическое значение 0.25

Цель нашего исследования заключалась в выявлении основных источников изменчивости наблюдаемых величин (элементов-примесей). Поэтому авторами проведен факторный анализ имеющихся данных по методу главных компонент (МГК). Он правомерен для данных, не имеющих нормальное распределение, поскольку в исходной формулировке метода ставится задача об аппроксимации конечного множества данных и их распределение не является ключевым моментом, так как для выводов не используются параметры распределения (Jolliffe, 2002).

Факторный анализ позволяет преобразовать некоторый набор коррелированных признаков (содержаний элементов), характеризующих изучаемое явление, в значительно меньшее число уже некоррелированных – агрегированных признаков, являющихся линейной комбинацией первоначальных признаков. Факторный анализ пытается объяснить корреляции наблюдаемых величин ( $x_1, \dots, x_m$ ) и найти небольшое число существенных факторов, содержащих всю существенную информацию о линейных связях между результатами наблюдения (элементами).

Для выявления взаимосвязей между значениями элементов-примесей использовался факторный анализ корреляционной матрицы по методу главных компонент (МГК) (Девис, 1977), который позволил получить основные факторы, описывающие изменчивость выборки. При этом факторные нагрузки характеризуют корреляционную связь элемента с полученным фактором.

В один фактор объединяются сильно коррелирующие между собой переменные. В нашем случае получено 2 фактора, описывающих суммарно 71 % изменчивости. Факторный анализ позволил провести визуализацию исходных данных – представить структуру данных в двумерном пространстве. На рис. 1 четко видно, что месторождение Тигриное (1) существенно отличается от остальных. Для него характерны более высокие значения Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, концентрирующиеся в правой части рисунка, и низкие V, W.

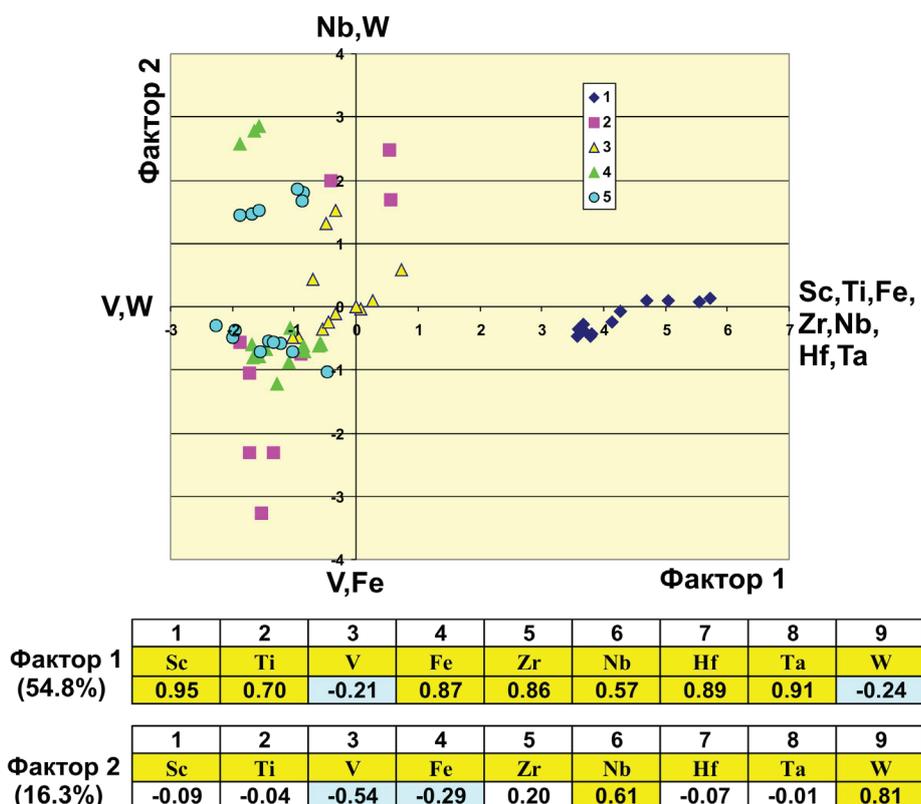


Рис. 1. Положение кристаллов касситерита месторождений грейзенового промышленного типа в пространстве факторов 1 и 2. Месторождения: 1 – Тигриное (12); 2 – Циновец (9); 3 – Крупка (12); 4 – Правурминское 1 (15); 5 – Правурминское 2 (15). В скобках указано число измерений в выборке.

Fig. 1. Position of cassiterite crystals of industrial greisen deposits in the space of factors 1 and 2. Deposits: 1 – Tigrinoe (12); 2 – Tsinovets (9); 3 – Krupka (12); 4 – Pravourminskoe 1 (15); 5 – Pravourminskoe 2 (15). The number of measurements in the sample is given in brackets

Факторы, определяющие прозрачность и цвет кристаллов касситерита, были изучены в работе (Петроченков, 2019). В настоящей работе проведена оценка влияния элементов-примесей на эти характеристики.

### **Содержание элементов-примесей в кристаллах касситерита различной прозрачности**

В непрозрачных зонах сумма элементов-примесей в 2 раза выше, чем в прозрачных, что может свидетельствовать о их влиянии на прозрачность касситерита (табл. 4). Содержания Ti высокие, но отличаются в 1.2 раза. Содержания Fe, Zr, Nb невысокие и в непрозрачных зонах они выше в 1.5, 1.6 и 6.0 раз соответственно. Содержания V, Ta, U низкие, что ограничивает их влияние на прозрачность кристаллов. При этом содержания V в 3 раза выше в прозрачных зонах. Содержание W высокие и в 33 раза выше в непрозрачных зонах, что может свидетельствовать о его ведущей роли, наряду с другими элементами (Ti, Fe, Zr, Nb). Определяющее влияние W на прозрачность касситерита характерно и для других типов месторождений олова (Чижова, Петроченков, 2024).

Таблица 4. Содержания элементов-примесей в кристаллах касситерита различной прозрачности месторождений олово-грейзенового типа

Table 4. Elements-impurity contents in cassiterite crystals of different transparency from tin-greisen type deposits

Содержание элемента, мг/кг							
Ti	V	Fe	Zr	Nb	Ta	W	U
Непрозрачные (9) <sup>1</sup>							
$\frac{614-2313}{1160}$	$\frac{0-93}{21}$	$\frac{44-1097}{506}$	$\frac{111-271}{203}$	$\frac{150-618}{278}$	$\frac{0-211}{63}$	$\frac{53-3703}{1071}$	$\frac{2-41}{14}$
Прозрачные (12)							
$\frac{444-1530}{931}$	$\frac{1-378}{70}$	$\frac{105-585}{327}$	$\frac{74-197}{124}$	$\frac{4-184}{45}$	$\frac{1-16}{5}$	$\frac{10-54}{32}$	$\frac{1-24}{6}$

Примечание. 1 – количество точек наблюдения.

### **Содержание элементов-примесей в разноокрашенных кристаллах касситерита**

В кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового типа изучены зоны: чёрные и коричневые непрозрачные, серые и оранжевые прозрачные. Распределение элементов в чёрных непрозрачных и серых прозрачных зонах аналогично их распределению в непрозрачных и прозрачных зонах (табл. 4, 5). При этом содержание Fe в серых зонах выше в 2.5 раза, чем в чёрных, W наоборот в 54.8 раза выше в чёрных при высоких значениях (1864 мг/кг). Содержания Ti, Zr при высоких значениях близки. Содержания Nb в 8.5 раз выше в чёрных зонах, а V наоборот в 3.4 раза выше в серых, при невысоких и низких значениях (табл. 5). Содержания Ta и U низкие и очень низкие, но в чёрных зонах выше в 2 и 3.8 раза соответственно. Отсюда следует, что насыщенность серого цвета определяется преимущественно содержанием W, определённое влияние могут оказывать Nb, Ta, U.

В коричневых непрозрачных зонах по отношению к чёрным возрастает в 8 раз содержание Fe, при относительно высоком значении (986 мг/кг). Также возрастают содержания Ti (в 1.8 раза), Zr (в 1.6 раза), Ta (в 13 раз). Резко снижаются содержания W (в 24 раза), U (в 11 раз); Содержания V и Nb остаются близкими (табл. 5). При этом содержания Ti – высокие; Zr, Nb и Ta – невысокие; V, W и U низкие и очень низкие.

В оранжевой зоне остаются высокие содержания Ti, Fe; снижаются содержания V, Zr, Nb, U и особенно Ta и W по сравнению с коричневыми зонами, что приводит к её прозрачности. Можно предположить, что ведущая роль красных оттенков в касситерите принадлежит Fe (Петроченков, 2019). Другие элементы Ti, Zr, Nb, Ta, U и особенно W оказывают влияние на насыщенность серого цвета, наложение которого на красный приводит к коричневому.

Таблица 5. Содержания элементов-примесей в разноокрашенных кристаллах касситерита месторождений олово-грейзенового типа  
 Table 5. Elements-impurity contents in differently colored cassiterite crystals from tin-greisen type deposits

Содержание элемента, мг/кг							
Ti	V	Fe	Zr	Nb	Ta	W	U
Чёрные, непрозрачные (5) <sup>1</sup>							
<u>614-1190</u> 863	<u>0-93</u> 22	<u>44-235</u> 122	<u>111-226</u> 159	<u>150-618</u> 279	<u>0-26</u> 10	<u>60-3703</u> 1864	<u>3-41</u> 23
Серые, прозрачные (11)							
<u>444-1163</u> 876	<u>1-378</u> 75	<u>105-585</u> 311	<u>74-197</u> 119	<u>4-176</u> 33	<u>0-16</u> 5	<u>11-54</u> 34	<u>1-24</u> 6
Коричневые, непрозрачные (4)							
<u>726-2313</u> 1532	<u>10-27</u> 18	<u>920-1097</u> 986	<u>236-271</u> 258	<u>170-400</u> 276	<u>100-211</u> 130	<u>53-140</u> 79	<u>2-3</u> 2
Оранжевые, прозрачные (1)							
1530	11	501	181	184	2	12	1

Примечание. 1 – количество точек наблюдения.

### Заключение

1. В касситерите месторождений олово-грейзенового типа установлены элементы-примеси, содержания которых существенно различаются в различных кристаллах. Характерными элементами являются Sc, Ti, V, Fe, Zr, Nb, Hf, Ta, W.
2. Установлены корреляционные связи элементов, которые могут существенно отличаться в кристаллах различных месторождений.
3. Прозрачность кристаллов определяется преимущественно W, при высоких содержаниях заметную роль оказывают Fe, Nb, Ta.
4. Черный цвет определяется W, а красный Fe.
5. Дальнейшая работа будет связана с изучением кристаллов в месторождениях олова других геолого-промышленных типов.
6. Особое внимание будет уделено изучению особенностей распределения элементов-примесей в кристаллах различной цветности и прозрачности.

### Литература

7. Геология оловорудных месторождений СССР : В 2 т. / Гл. ред. С. Ф. Лугов; ВНИИ минер. сырья. Оловорудные месторождения СССР. Кн. 1. М. Изд-во: Недра. 1986. 249 с.
8. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации / Ред. Е. И. Петрова. М. Изд-во: Роснедра. 2021. 586 с.
9. Девис Дж. Статистика и анализ геологических данных: пер. с англ. / пер. Д. А. Родионов. М. Изд-во: Мир, 1977. 576 с.
10. Макеев Б. В., Политов В. К. Оловорудные месторождения зарубежных стран. М. Изд-во: ВИНТИ. Серия: Рудные месторождения. 1991. Т. 23. 192 с.
11. Петроченков Д. А. Коллекционные и ювелирные касситериты. М. Изд-во: Горная книга. 2019. 280 с.
12. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. М. Изд-во: Недра, 1965. 120 с.
13. Чинова И. А., Петроченков Д. А. Особенности распределения элементов-примесей в ювелирных кристаллах касситерита месторождений редкометалльных пегматитов // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: материалы XXV международной конференции. М. Изд-во: ИГЕМ РАН, 2024. С. 287–290. ISBN 978-5-88918-075-3 / ISSN 2686-8938.
14. I. T. Jolliffe Principal Component Analysis, Second Edition. Springer Series in Statistics. Springer, 2002. ISBN 0-387-95442-2.