

## СОСТАВ И ПРОДУКТЫ ПРИДОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ ЦИКЛИТОВ ЯМАН-КАСИНСКОГО И САФЬЯНОВСКОГО КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (УРАЛ)

Впервые на сочетании литолого-фациальных, минералогических и геохимических исследований выявлены признаки диагенетической дифференциации минералов и элементов-примесей в кластогенных рудах, ассоциирующих с яшмовыми и черносланцевыми отложениями. Тенденции диагенетического минералообразования во многом коррелируют с составом осадочного нерудного материала, отражающим различные окислительно-восстановительные условия диагенеза.

### Введение

Становление общей концепции гидротермально-осадочного колчеданообразования связано с разработкой моделей «красноморских рассолов» и «черных курильщиц», имеющих различное литологическое толкование механизма отложения слоистых сульфидных отложений. В основе первой модели – выпадение гидротермального сульфидного «снега» из водной толщи аноксического бассейна с формированием слоистых рудных илов [9]. По второй модели слоистые руды образовались при подводном разрушении гидротермальных сульфидных холмов и перемещении рудокластического материала турбидными потоками на фланги палеогидротермальных полей [7]. В древних колчеданных месторождениях слоистые сульфидные руды в большинстве случаев утратили первичный облик хомогенных или кластогенных осадков, и преобразования могут иметь диагенетическую или метаморфическую природу.

Ключевой задачей, решение которой позволило бы осуществить выбор одной из моделей, является выявление признаков диагенеза кластогенных сульфидных слоев.

### Методы исследований

В основе работы – метод рудно-фациального картирования колчеданных залежей, который позволяет оценить положение рудокластических отложений в пределах сульфидной постройки. Этот метод включает детальные литолого-минералогические исследования колонок выклинок рудных залежей, атомно-абсорбционные и плазменный масс-спектрометрические анализы сульфидных слоев [4].

Основное внимание уделялось количественным подсчетам сульфидных минералов с помощью линейного метода [10]. В аншлифах, изготовленных поперек слоистости, с помощью микроскопа и окуляра-микрометра были измерены сечения сульфидов и нерудного вещества в вертикальном разрезе циклита по профилям, направленным согласно слоистости. Результаты химических анализов и количественных подсчетов по каждому профилю в виде кривых распределения вынесены на графики.

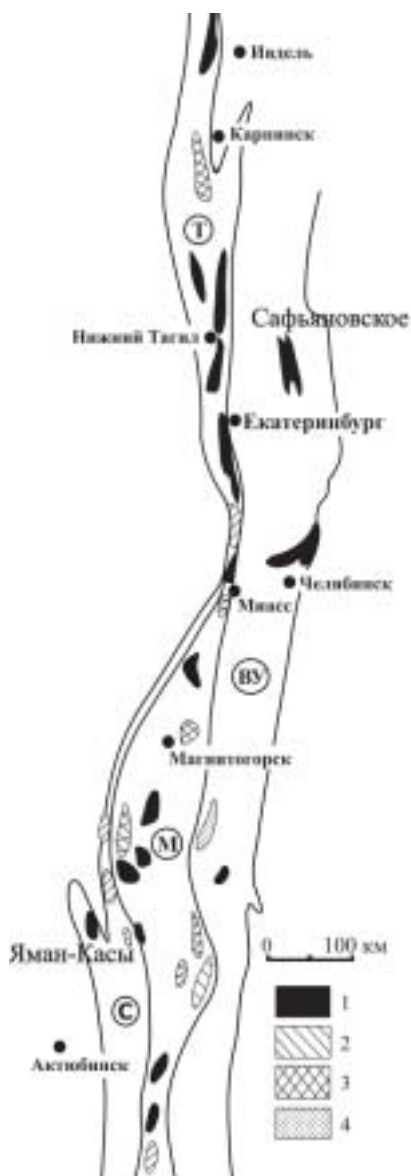
Определение элементов-примесей в рудокластитах проводилось с помощью плазменного масс-спектрометрического лазерного микроанализа с индуктивно-связанной плазмой и лазерным микропроботборником (ЛА–ИСП–МС). Автором получены новые данные по распределению минералов и элементов-примесей в прогрессивных сульфидных циклитах.

### Особенности геологического строения Яман-Касинского и Сафьяновского колчеданных месторождений

Яман-Касинское медно-цинково-колчеданное месторождение располагается на Южном Урале, в пределах Медногорского рудного района (рис. 1). Рудовмещающим является риолит-базальтовый комплекс силурийского возраста (рис. 2) [5]. Сафьяновское медноколчеданное месторождение находится в Восточно-Уральской зоне Среднего Урала, в пределах Режевского рудного района, расположенного вне палеоокеанической Тагило-Магнитогорской мегазоны (рис. 1). Сафьяновское месторождение располагается среди непрерывно дифференцированных вулканитов риолит-дацит-андезит-базальто-

вого состава. Возраст рудовмещающих пород Сафьяновского месторождения – эйфельский, характерный для пород Магнитогорской зоны (рис. 3) [11].

Яман-Касинское месторождение, как и Сафьяновское, выделяются среди колчеданных месторождений Урала слабой деформированностью, высокой степенью сохраннос-

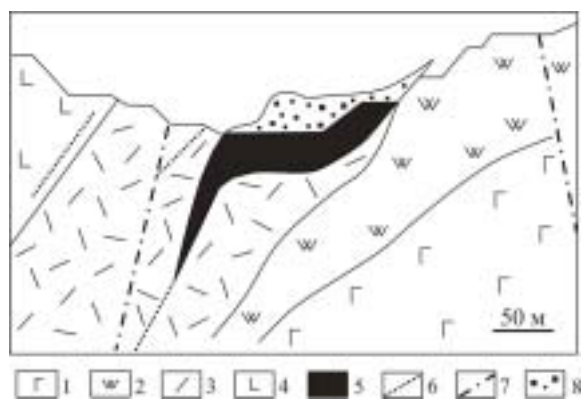


Месторождения: 1 – уральского типа, 2 – кипрского типа и типа бесси, 3 – типа куроко; 4 – филизчайского типа. Металлогенетические зоны: ВУ – Восточно-Уральская, Т – Тагильская, М – Магнитогорская, С – Сакмарская

Рисунок 1. Схема размещения главных колчеданоносных районов на Урале. Составлено по [Медноколчеданные... 1988] с упрощениями

ти сульфидных построек. На месторождениях обнаружены гидротермальные сульфидные трубы «черных курильщиков», гидротермально-осадочные колломорфные пиритовые корки, оруденелая пригидротермальная фауна, а также тонкодисперсные пиритовые руды – типичные псевдоморфозы по придонным гидротермальным пирротиновым отложениям [7]. Обломки этих руд присутствуют в сульфидных брекчиях, которые постепенно переходят в слоистые мелкообломочные отложения.

Особенностью месторождений Яман-Касы и Сафьяновское является обилие ритмично-слоистых сульфидно-яшмовых и сульфидно-черносланцевых отложений, залегающих на выклинках рудокластических шлейфов. Эти отложения представляют собой сульфидные турбидиты, характеризующиеся градационной сортировкой рудокластического материала, наличием асимметричных знаков нагрузки (механоглифов) в подошве слоев, что характерно для прогрессивных циклитов [2]. Мощность слоев дистальных сульфидных турбидитов всегда меньше, чем проксимальных. Она пропорционально уменьшается от 2–5 см до 0,1 см от псефитовых разновидностей к алевроли-



1 - андезиты-базальты и базальты; 2 - серецито-кварцевые метасоматиты по породам риолит-дацитового состава; 3 - лавы, лавокластиты, гиалокластиты риолитового и дацитового состава; 4 - лавы и вулканомиктовые отложения базальтового состава с прослоями темно-серых и лиловых алевролитов; 5 - колчеданная залежь; 6 - горизонты кремнистых отложений; 7 - разломы; 8 - отработавшая часть сульфидной залежи (на 1993 год).

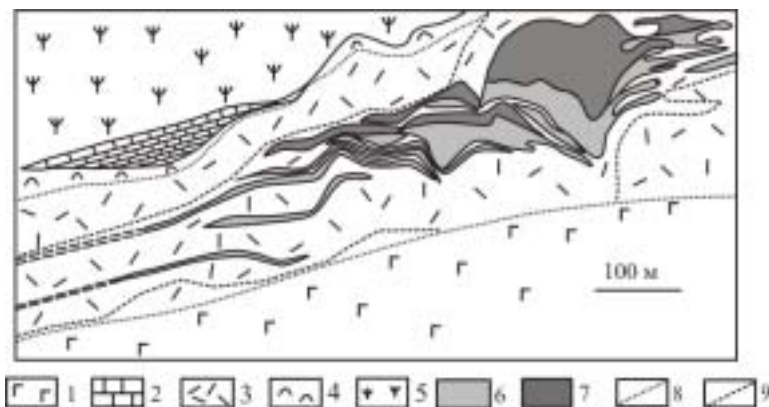
Рисунок 2. Схема геологического строения Яман-Касинского медно-цинково-колчеданного месторождения в пределах карьера (по [Зайков и др., 1995]).

товым. Нижняя граница циклита резкая и неровная с асимметричными знаками нагрузки на нижележащем слое. Верхняя граница в отличие от нижней части размытая, нечеткая, с постепенным переходом в нерудные прослой (рис. 4).

Песчанистые сульфидные слои характеризуются большей насыщенностью сульфидным материалом (до 60% от объема отдельного слоя) по сравнению с сульфидными алевролитовыми разновидностями (30-40%). В проксимальных турбидитах обломки гидротермально-осадочного колломорфного пирита, гидротермального халькопирита, псевдоморфозы пирита по пирротину и параморфозы сфалерита по вюртциту в значительной мере корродированы, замещены более поздним пиритом, халькопиритом или сфалеритом. В тонкослоистых рудах Яман-Касинского и Сафьяновского колчеданных месторождений установлены разнообразные продукты диагенетического преобразования рудокластитов, отличающиеся от рудокластитов морфологическими, структурно-микротекстурными и минералогическими характеристиками.

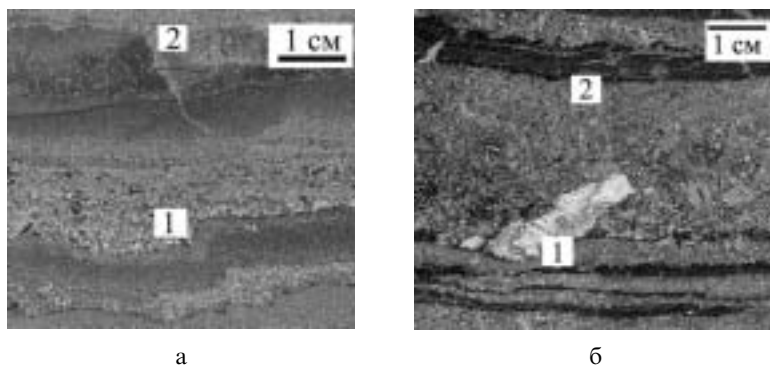
### Результаты исследований

Одним из важных признаков придонных условий минералогической дифференциации в сульфидных отложениях является литолого-минералогическая зональность прогрессивных циклитов. Ранее Н.С. Скрипченко [1972] было установлено, что концентрирование халькопирита и борнита в кровле сульфидных слоев относительно пирита является результатом смены окислительно-восстановительных условий при сульфидоотложении. Предложенная им хемогенно-осадочная модель формиро-



1 - андезит-базальтовый комплекс, их брекчии; 2 - известняки; 3 - риодациты, их лавокластиты и ксенолавокластиты с прослоями вулканогенно-осадочных пород; 4 - серпентинизированные, расщепленные ультрабазиты; 5 - цинковая руда; 6 - медно-цинково-колчеданная руда; 7 - медно-цинково-колчеданная руда; 8 - зона развития рудоносного комплекса; 9 - контуры рудоносной зоны.

Рисунок 3. Геологический разрез Сафьяновского медноколчеданного месторождения (по [Язева и др., 1991] с упрощениями)



а) нижняя граница сульфидных слоев волнистая (1), с асимметричными знаками нагрузки, верхняя – нечеткая (2), с постепенным переходом в нерудные прослой; б) в подошве слоя обломок сульфидной руды продавливается в подстилающий мелкообломочный слой (1); в верхней части слоя отмечается резкая граница с нерудным перекрывающим слоем (2).

Рисунок 4. Сульфидные турбидиты Яман-Касинского (А) и Сафьяновского (Б) колчеданных месторождений

вания минералогической зональности не объясняет наблюдаемые псевдоморфные взаимоотношения минералов и последовательность минералообразования в кластогенных сульфидных отложениях.

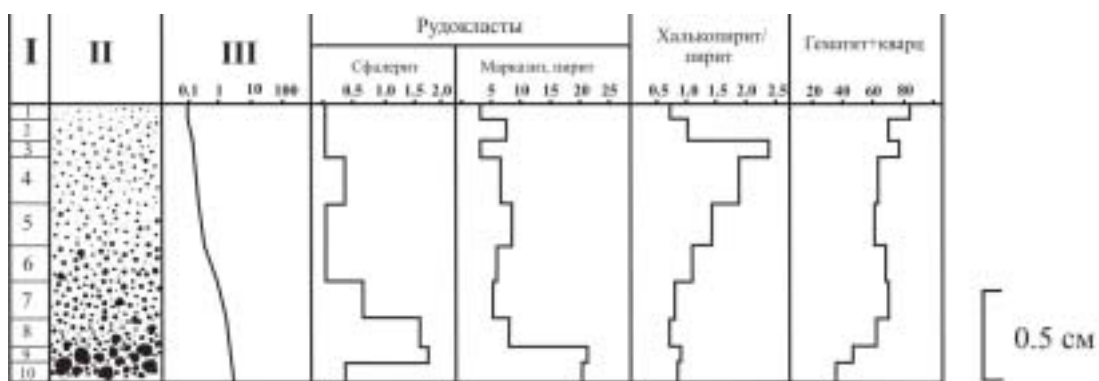
Для выявления литолого-минералогической зональности выбраны сульфидные циклиты мощностью 1-3 см, в каждом из которых крупнообломочные рудокласты постепенно кверху сменяются тонкообломочными разновидностями и затем – яшмами (Яман-Касы) (рис. 4а) или углеродистыми алевролитами (Сафьяновское) (рис. 4б). В верти-

кальном разрезе циклитов определены количественные соотношения рудокластов и новообразованных минералов.

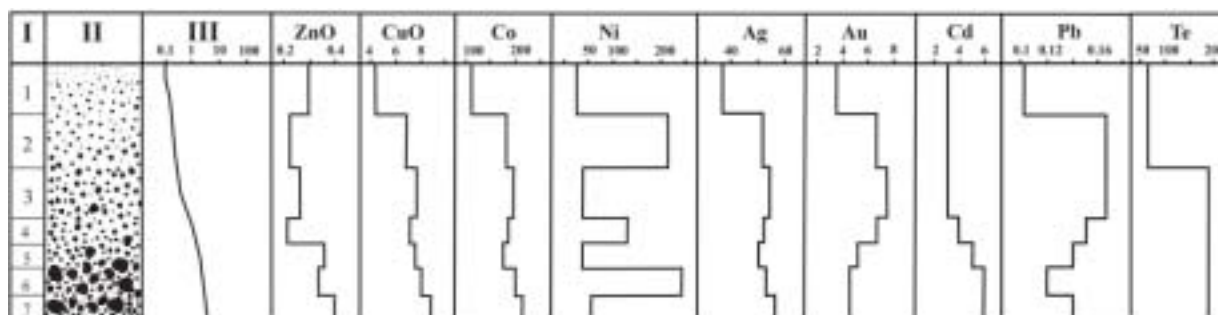
В нижней части большинства сульфидных циклитов (рис. 5а) из месторождения Яман-Касы преобладают мелкие пирит-сфалерит-халькопиритовые обломки труб «черных курильщиков», колломорфных марказит-пиритовых гидротермальных корок, агрегатов фрамбоидального пирита, псевдоморфоз тонкодисперсного пирита по пирро-

тину и оруденелой фауне. Срезание текстурного рисунка ограничениями обломковидных сульфидных обособлений и следы продавливания в нижележащий слой свидетельствует о том, что они представляет собой рудокласты (рис. 4а, ба-б).

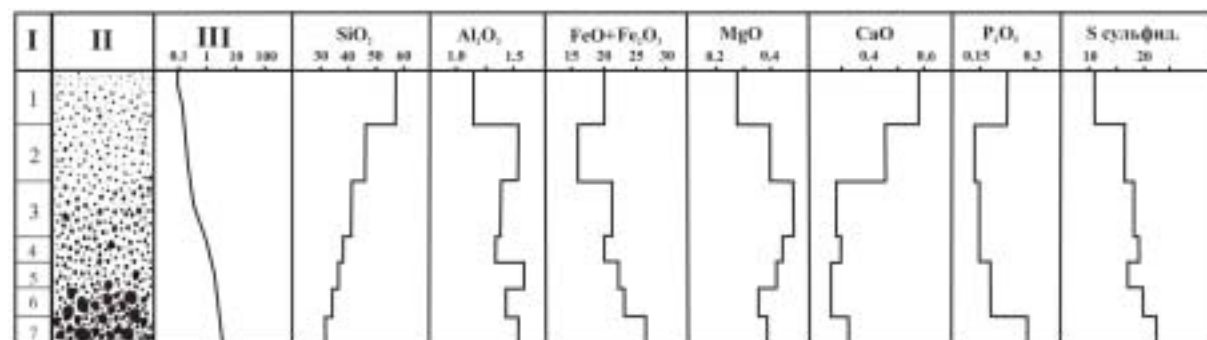
Количество кристаллов новообразованного эвгедрального пирита, содержащего реликты рудокластов (рис. 6в), возрастает в верхней части каждого из циклитов (рис. 5а). От подошвы к кровле циклитов в 10-30 раз



а



б



в

I – количество линий подсчета; II - литология; III – гранулометрическая кривая. Содержание сульфидных компонентов в отн. %. Содержание CuO, ZnO, SiO<sub>2</sub> – S сульф., в мас.%, остальные в г/т. Подсчет сульфидных минералов проведен с помощью линейного метода [10]. Химические анализы выполнены в хим. лаборатории ИМин Уро РАН, аналитики М.Н. Маляренко, Т.В. Семенова.

Рисунок 5. Литограммы сульфидного циклита. Южная выклинка рудной залежи месторождения Яман-Касы

увеличивается отношение содержаний псевдоморфного халькопирита к рудокластам пирита, возрастает количество гематита и кварца, заместивших исходные сульфиды. В верхней части циклита сфалеритовые обломки в значительной степени замещены кварцем или халькопиритом (рис. 6г).

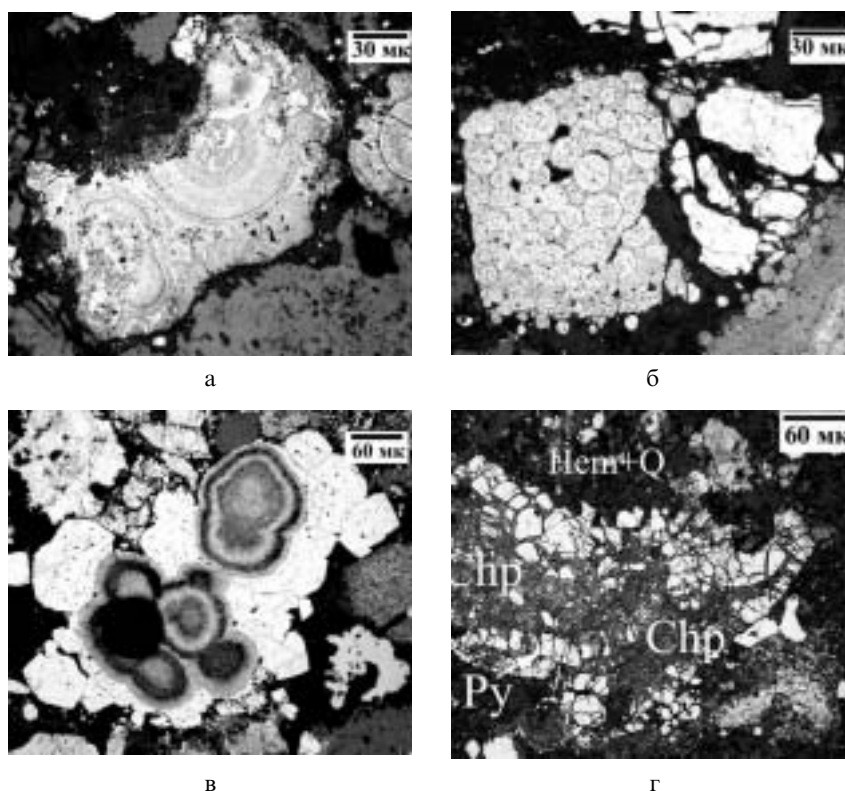
Обломки пирита в подошве тонкослоистых руд Сафьяновского месторождения (рис. 7а) довольно часто несут следы псевдоморфных замещений. Это проявляется в их замещении или обрастании незональным пиритом с сохранением в ядре реликтов зонального пирита, пластинчатых, колломорфных и дендритовидных агрегатов (рис. 8а). Кристаллы гидротермально-осадочного сфалерита и халькопирита замещаются маложелезистыми агрегатами сфалерита, образующего типичные полисинтетические двойники (рис. 8б). Аналогичный сфалерит встречается в слоистых пачках неметаморфизованных стратиформных свинцово-цинковых и колчеданно-полиметаллических месторождений Казахстана (Жайрем, Риддер-Сокольное) [1].

Количество кристаллов эвгедрального пирита возрастает к кровле циклита (см. рис. 7а). В этом же направлении увеличивается содержание сегрегаций фрамбоидального пирита и конкреций пирита. Более крупные, чем рудокласты пирита, конкреции локализуются в центральной части или в перекрывающем нерудном слое. В отличие от обломков пирита более поздние эвгедральные кристаллы и кристаллически-зернистые конкреции пирита содержат микровключения фрамбоидального пирита (рис. 8в). В центре эвгедральных кристаллов пирита после травления кон-

центрированной  $\text{HNO}_3$  обнаруживаются одиночные включения или сгустки фрамбоидов пирита, являющиеся центром, вокруг которого развивается кристаллический пирит. В интерстициях между фрамбоидами и кристаллическим пиритом в конкрециях развиваются энаргит, теннантит и галенит (рис. 8г). Иногда одиночные фрамбоиды пирита в кровле циклитов частично замещаются галенитом.

Асимметричное распределение сульфидных минералов в пределах циклитов приводит к своеобразной геохимической зональности. Геохимическое сравнение рудокластиков и продуктов их преобразования указывает на ярко выраженную дифференциацию элементов-примесей.

В проксимальных турбидитах месторождения Яман-Касы содержания меди и цинка близки к массивным рудам ( $\text{Cu}$  2,96%,  $\text{Zn}$  до



а) обломок колломорфной почки пиритового состава; б) в центре фотографии обломок фрамбоидального пирита, в правой части – обломки кристаллического пирита; в) реликты колломорфно-зонального пирита в новообразованном кристаллическом пирите; г) псевдоморфное замещение кристаллов пирита (Py) халькопиритом (Chp). Черное на всех снимках – нерудное вещество: гематит (Hem) + кварц (Q). Отраженный свет. Протравлено  $\text{HNO}_3$  конц.

Рисунок 6. Рудокласты в дистальных турбидитах Яман-Касинского месторождения

5,2%). Мелкообломочные сульфидные отложения, где наблюдается интенсивное замещение пирита и сфалерита халькопиритом, характеризуются более высокими концентрациями меди (Cu 4,3%). В целом наблюдается обогащение дистальных рудокластитов медью относительно среднего содержания на месторождении (2,56%).

В поперечном разрезе сульфидных циклитов высокие содержания меди (7,81 мас. %) отмечаются в подошве (рис. 5б). По направлению к кровле уменьшается роль цинка, золота, серебра, кобальта и никеля. В кровле сульфидных слоев возрастает содержание  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  (рис. 5в).

На Сафьяновском месторождении в ряду от проксимальных турбидитов к дистальным

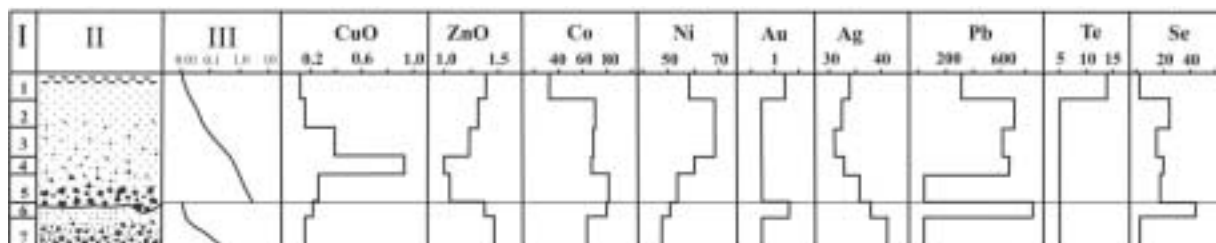
в среднем наблюдается увеличение содержания: Zn, Cd, Au, Cr и уменьшение содержания Cu, Pb, Ag, Te, Co, Ni, Se (рис. 9).

В кровле сульфидных циклитов, насыщенной фрамбоидами пирита, отмечается концентрирование золота, серебра и цинка (рис. 7б). Увеличение содержания меди, никеля и свинца совпадает с распределением конкреций пирита, содержащих обильную вкрапленность галенита, энаргита и теннантита. Также для кровли сульфидно-углеродистых циклитов характерно возрастание содержания нерудной примеси с повышенными содержаниями  $C_{орг}$ ,  $SiO_2$ , MgO, CaO и  $P_2O_5$  (рис. 7в).

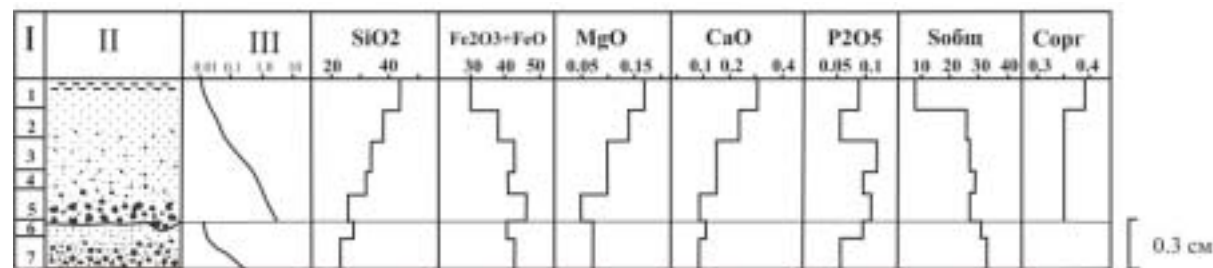
Статистическая обработка данных метода ЛА-ИСП-МС по различным компонентам из кластогенных руд Яман-Касинского и Са-



а



б



в

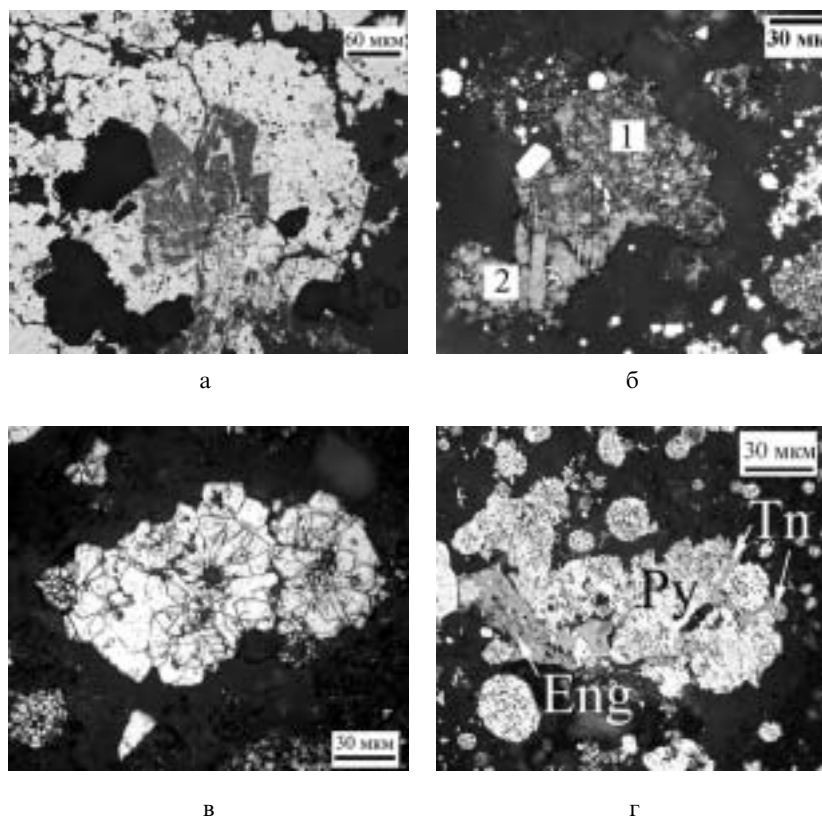
Условные обозначения см. на рис. 5.

Рисунок 7. Литограммы сульфидного циклита. Южная выклинка рудной залежи Сафьяновского месторождения.

фьяновского месторождения показывает, что в новообразованных сульфидных минералах содержания рассеянных элементов обычно не уменьшаются, а иногда даже значительно возрастают. Количество элементов-примесей в халькопирите, заместившем рудокласты сфалерита, в несколько раз выше, чем при замещении халькопиритовых обломков, а по содержанию Au, Tl, Bi и Ba они близки (рис. 10а-б).

В диагенетических кристаллах пирита месторождения Яман-Касы, образовавшихся на месте исходных рудокластов и находящихся в ассоциации с более поздними минералами, содержания элементов-примесей на 1-2 порядка ниже (рис. 10в).

В псевдоморфных кристаллах диагенетического сфалерита месторождения Сафьяновского содержания элементов-примесей ниже относительно гидротермальных разновидностей сфалерита (рис. 11а). Новообразованные конкреции и фрамбоиды пирита, широко распространенные в тонкообломочных слоях, накапливают элементы-примеси (рис. 11б-в). В значительном количестве в них присутствуют Co, Ni, Bi, U и V. Высокие содержания Cu, Zn, Ag, Au, Te, Pb связаны с включениями галенита, теннантита, энаргита и халькопирита. В эвгедральных кристаллах пирита отмечается снижение содержаний элементов-примесей, кроме Co, Ni и Se (рис. 11г).



а) обрастание пластинчатых агрегатов пирита новообразованным кристаллическим пиритом; б) первичные кристаллы сфалерита с халькопиритовой эмульсией (1) и каймой сфалерита (2), образующей двойники; в) эвгедральный пирит с включениями фрамбоидов; г) замещение конкреций пирита энаргитом (Eng) и теннантитом (Tn). Черное на всех снимках – нерудное вещество. Отраженный свет. Пирит протравлен  $\text{HNO}_3$  конц., сфалерит – в парах царской водки.

Рисунок 8. Рудокласты в дистальных турбидитах Сафьяновского месторождения

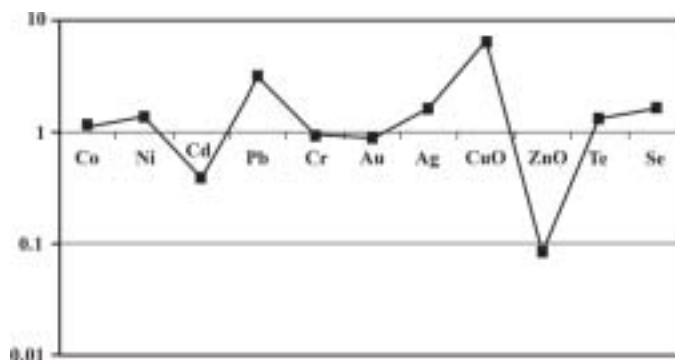
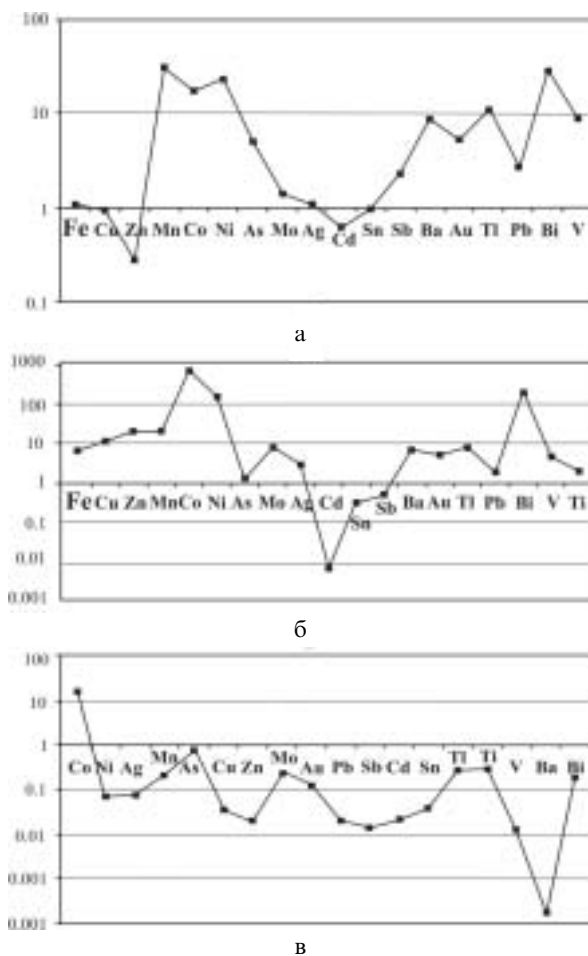


Рисунок 9. Отношение средних содержаний элементов-примесей в крупнообломочных псефитовых и тонкообломочных алевролитовых рудокластитах. Сафьяновское месторождение

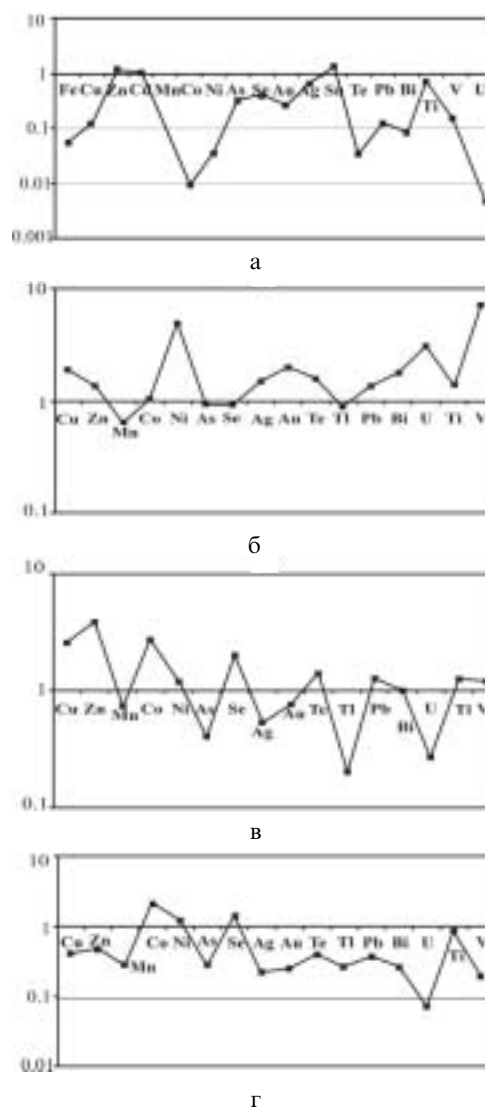


а) халькопирит диагенетический к халькопириту гидротермальному; б) эвгедральные кристаллы пирита к рудокластам сфалерита; в) эвгедральные кристаллы пирита к рудокластам колломорфного пирита.

Рисунок 10. Отношение средних содержаний элементов-примесей в минералах кластогенных руд Яман-Касинского месторождения

**Обсуждение результатов исследований**

Установлено, что тонкие слои отличаются от грубообломочных большим развитием псевдоморфных замещений. Степень придонного преобразования рудокластических слоев коррелирует с их мощностью и гранулометрией сульфидных обломков. Можно предположить, что увеличение степени преобразования рудокластических слоев обусловлено скоростью реакций, которая зависит от размеров частиц [7]. Фрагменты в различной степени преобразованных сульфидных песчаников и пелитолитов встречаются в вышележащих слоях сульфидных турбидитов, что свидетельствует о придонных (диагенетических) условиях преобразования и о



а) сфалерит диагенетический к сфалериту гидротермальному; б) фрамбоиды пирита к рудокластам пирита; в) конкреции пирита к рудокластам пирита; г) эвгедральные кристаллы пирита к рудокластам пирита

Рисунок 11. Отношение средних содержаний элементов-примесей в минералах кластогенных руд Сафьяновского месторождения

быстрой литификации мелкообломочных сульфидных осадков.

В целом сульфидные турбидиты утрачивали первичные черты обломочного происхождения сначала в верхней части, а затем и по всему слою. Безусловно, состав сульфидных диагенитов во многом определялся первичным составом исходных рудокластов. Вместе с тем наблюдается зависимость состава сульфидных диагенитов от состава вмещающего осадочного материала и, соответ-



ственно, от окислительно-восстановительных условий диагенеза [7]. Согласно микроскопическим наблюдениям, в сульфидно-яшмовых ассоциациях (Яман-Касы) место рудокластов занимали диагенетические пирит-халькопиритовые, в сульфидно-черносланцевых (Сафьяновское) – сфалеритовые и пиритовые агрегаты.

В наиболее преобразованных слоях (диагенитах), в отличие от рудокластитов, изменились не только структура и концентрация главных сульфидов, но и состав акцессорной минерализации. Обломки «черных курильщиков» на Яман-Касинском месторождении содержат разнообразные теллуриды (сильванит, петцит, эмпрессит, гессит, штютцит, вольтинит), арсениды и сульфид-арсениды (леллингит и кобальтин) [7]. В обломках «черных курильщиков» Сафьяновского месторождения распространены в основном сульфидарсениды (глаукоцит и арсенидопирит) и в меньшей степени теллуриды (гессит) [6]. В наиболее преобразованных слоях место теллуридов и сульфидарсенидов занимают теннантит, энаргит, галенит и самородное золото.

Содержания элементов-примесей в продуктах диагенеза Яман-Касинского месторождения возрастают. На Сафьяновском месторождении наблюдается последовательное уменьшение содержаний элементов-примесей в ряду от фрамбоидов к конкрециям и эвгедральным кристаллам пирита. Такая направленность связана с постепенным истощением минералообразующих растворов в закрытой системе. Обогащение раннедиагенетических фрамбоидов пирита вызвано повышенными содержаниями элементов-примесей в поровом растворе, что обусловлено растворением в океанической воде неустойчивых на этой стадии диагенеза тонкозернистых и колломорфных облом-

ков руды [7]. Важным доказательством перехода процессов от открытой морской воды к раннедиагенетической системе является последовательное уменьшение содержания урана – элемента характерного для океанической воды [12].

### Выводы

1. Слоистые руды, широко распространенные на слабо метаморфизованных колчеданных месторождениях Яман-Касы и Сафьяновское, состоят из продуктов разрушения палеозойских «черных курильщиков» и диагенетических сульфидов.

2. Литолого-минералогическая зональность кластогенных сульфидных циклитов отражает диагенетическое происхождение новообразованных минералов, что доказывается их закономерным положением. В сульфидно-гематитовой ассоциации (окислительные условия, месторождение Яман-Касы) диагенетический халькопирит преобладает над диагенетическим пиритом, и, напротив, в сульфидно-черносланцевой ассоциации (восстановительные условия, месторождение Сафьяновское) пиритовые и сфалеритовые новообразования доминируют.

3. Установлены черты сходства и отличия в перераспределении элементов-примесей в различных условиях диагенеза сульфидных рудокластитов. На обоих месторождениях в позднем диагенетическом пирите уменьшается содержание элементов-примесей (Mn, As, Tl, Ag, Pb). В диагенетическом сфалерите (Сафьяновское месторождение) происходит уменьшение содержания элементов-примесей относительно гидротермально-осадочных образований. Диагенетический халькопирит (месторождение Яман-Касы) наследует повышенные содержания As, Ag, Pb, Mn, Tl замещаемого им гидротермально-осадочного пирита.

### Список использованной литературы:

1. Атлас текстур и структур руд цветных металлов Казахстана (свинец, цинк, медь). Алма-Ата, «Наука» КазССР, 1976. 312 с.
2. Ботвинкина Л.Н. Генетические типы отложений активного вулканизма. М.:Наука, 1974. 318 с.
3. Зайков В.В., Шадлун Т.Н., Масленников В.В., Бортников Н.С. Сульфидная залежь Яман-Касы (Южный Урал) – руины древнего «черного курильщика» на дне Уральского палеоокеана // Геология рудных месторождений, 1995. Т. 37. № 6. С. 511–529.
4. Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В., Херрингтон Р. Рудно-формационный и рудно-фациальный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. 315 с.
5. Кориневский В.Г. Возраст рудовмещающей толщи Блявинского медноколчеданного месторождения на Урале // Советская геология, 1991. №7. С. 24-27.

6. Масленникова С.П., Масленников В.В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург. 2007. 317 с.
7. Масленников В.В. Литогенез и рудообразование. Миасс: Имин УрО РАН, 2006. 384 с.
8. Медноколчеданные месторождения Урала: Геологическое строение / В.А. Прокин, Ф.П. Буслаев, М.И. Исмагилов и др. Свердловск: УрО РАН, 1988. 241 с.
9. Скрипченко Н.С. Гидротермально-осадочные сульфидные руды базальтоидных формаций. М.: Наука, 1972. 217с.
10. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд. Изд-во «Недра», Москва, 1966. 320 с.
11. Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал). Препринт. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. 71 с.
12. Bulter I.B., Nesbitt R.W. Trace element distributions in the chalcopyrite wall of black smoker chimney: insights from laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // Earth and Planetary Science Letters, 1999. P. 335-345.

**Статья рекомендована к публикации 27.02.07**

**Автор благодарит научного руководителя В.В. Масленникова за ценные советы при выполнении работы, С.Н. Матвеева, Ю.С. Шереметьева, Н.В. Лещева и А.В. Мезенина за содействие в проведении полевых работ, Л. В. Данюшевского и Р. Ларжа за предоставленную возможность выполнения ЛА–ИСП–МС сульфидов в Центре по изучению генезиса рудных месторождений (Университет Тасмании), С.П. Масленникову за расчеты результатов ЛА–ИСП–МС сульфидов.**

**Исследования проводились при поддержке РФФИ (грант 05-05-64532), программы Президиума РАН №14, ОНЗ РАН №2 и гранта Минобрнауки (РНП2.1.1.1840).**