

Ликвационная дифференциация коматитов: особенности изотопно-геохимического состава пород, возраст и петролого-геодинамические следствия (на примере Костомукшской зеленокаменной структуры, Фенноскандинавский щит)	
<i>А. Б. Вревский</i>	1
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ	
Диффузионные процессы на контактах самородных золота и меди в зоне окисления Аннинского месторождения на Среднем Урале	
<i>В. В. Мурзин, Д. А. Варламов</i>	18
Редкоземельно–торий–ниобиевая минерализация в щелочных альбитовых сиенитах Панэярского массива (Кольский полуостров)	
<i>М. Н. Петровский</i>	29
New Data on Bi-, Pb-Bearing and Mn-Rich Gem Tourmaline from the Malkhan Pegmatite District (Transbaikalia)	
<i>О. S. Vereshchagin, A. V. Kasatkin, and R. Škoda</i>	46
Штольцит и вульфенит в зоне окисления Новобуранного (Гумбейского) месторождения шеелита (Южный Урал)	
<i>Н. В. Сидорова, Н. Н. Коротаева, Э. М. Спиридонов, Д. А. Ханин</i>	58
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Какоксенит – сложный фосфат с модульной структурой	
<i>М. С. Авдонцева, С. В. Кривовичев, М. Г. Кржижановская, В. Н. Бочаров, Н. С. Власенко, Д. В. Спиридонова</i>	71
Сульфитсодержащий аналог маринеллита	
<i>Н. В. Зубкова, Н. В. Чуканов, Д. А. Варламов, М. Ф. Вигасина, И. В. Пеков, Д. А. Ксенофонтов, Д. Ю. Пушаровский</i>	84
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Минеральный агрегат: к истории определения понятия	
<i>Ю. Л. Войтеховский</i>	101
ХРОНИКА	
Отчет о деятельности Российского минералогического общества за 2021 год	
<i>С. А. Акбартуран Хайяти, Ю. Л. Гульбин</i>	121

Liquid Immiscibility in Komatiites: Isotopic and Geochemical Features of Rocks, Age, Petrological and Geodynamic Implications (a Case of the Kostomuksha Greenstone Belt, Fennoscandian Shield) <i>A. B. Vrevskii</i>	1
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Diffusion Processes at Contacts of Native Gold and Copper in the Oxidation Zone of the Anninskoe Deposit in the Middle Urals <i>V. V. Murzin and D. A. Varlamov</i>	18
Rare Earth–Thorium–Niobium Mineralization in Alkaline Albite Syenites of the Panejavr Massif (Kola Peninsula) <i>M. N. Petrovskiy</i>	29
New Data on Bi-, Pb-Bearing and Mn-Rich Gem Tourmaline from the Malkhan Pegmatite District (Transbaikalia) <i>O. S. Vereshchagin, A. V. Kasatkin, and R. Škoda</i>	46
Stolzite and Wulfenite in the Oxidation Zone of the Novoburannoe (Gumbeykskoe) Deposit (the South Urals) <i>N. V. Sidorova, N. N. Korotaeva, E. M. Spiridonov, and D. A. Khanin</i>	58
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
Cacoxenite — a Complex Phosphate with Modular Structure <i>M. S. Avdontceva, S. V. Krivovichev, M. G. Krzhizhanovskaya, V. N. Bocharov, N. S. Vlasenko, and D. V. Spiridonova</i>	71
Sulfite-Bearing Analogue of Marinellite <i>N. V. Zubkova, N. V. Chukanov, D. A. Varlamov, M. F. Vigasina, I. V. Pekov, D. A. Ksenofontov, and D. Yu. Pushcharovsky</i>	84
HISTORY OF THE SCIENCE	
Mineral Aggregate: to the History of the Concept Determination <i>Yu. L. Voytekhovskiy</i>	101
CHRONICLES	
Report on the Russian Mineralogical Society Activities in 2021 <i>S. A. Akbarpuran Haiyati and Yu. L. Gulbin</i>	121

**ЛИКВАЦИОННАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ КОМАТИИТОВ: ОСОБЕННОСТИ
ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОД, ВОЗРАСТ
И ПЕТРОЛОГО-ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ (НА ПРИМЕРЕ
КОСТОМУКШСКОЙ ЗЕЛЕНОКАМЕННОЙ СТРУКТУРЫ,
ФЕННОСКАНДИНАВСКИЙ ЩИТ)**

© 2022 г. Д. чл. А. Б. Вревский*

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail avrevsky@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

В статье приводятся данные о строении и вещественном составе концентрически-зональной подушки коматиита из рувинваарской свиты неорархейской Костомукшской зеленокаменной структуры Фенноскандинавского щита. Особенности зонального строения подушки являются: узкий диапазон вариаций концентраций и сходные спектры РЗЭ в даците и андезите из ядерной части, в коматиите и коматиитовом базальте из внешней части подушки, а также более высокие концентрации лантаноидов в андезите по сравнению с дацитом. Выявленные закономерности распределения РЗЭ являются отличительным признаком ликвационной дифференциации базитовых расплавов. Sm-Nd изотопная систематика пород коматиитового матрикса и дацита ликвата позволила установить их изохронный возраст (2874 ± 35 млн лет, $\epsilon Nd = +1.5$). Полученные данные свидетельствуют о более древнем, чем считалось, возрасте контоксской серии Костомукшской зеленокаменной структуры.

Ключевые слова: коматииты, андезиты, дациты, ликвация, зональность, геохимия редкоземельных элементов, Sm-Nd изотопная систематика и возраст, неорархейская Костомукшская зеленокаменная структура, Фенноскандинавский щит

DOI: 10.31857/S0869605522060090

ВВЕДЕНИЕ

В ряду разнообразных петрологических процессов генерации и эволюции глубинных расплавов (частичное плавление, миксинг, контаминация, ассимиляция, гибиридизация, минглинг, фракционирование и т.д.) особое место занимает ликвационная дифференциация как в рудно-силикатных, так и в многокомпонентных алюмо-силикатных системах базит-гипербазитовых магм, механизм и причины которой дискутируются. Экспериментальные исследования несмесимости искусственных ферробазальтовых расплавов в условиях, приближающихся к $P-T$ параметрам образования природных магматических комплексов (McBirney, 1996; Veksler et al., 2007, и др.), заложили основу для объяснения с помощью механизма ликвации не только появления так называемых “глобулярных” текстур в базальтах, но и формирования гораздо более крупных геологических объектов – бимодальных вулканических серий (Пугин, Хитаров, 1980). С ликвацией связывают и контрастные взаимоотношения гранофиоров и

чрезвычайно обогащенных железом пород, кристаллизовавшихся последними в Скергаардской расслоенной интрузии (Гренландия), а также ассоциированного с ними оруденения (Veksler et al., 2007; Holness et al., 2011).

Несмесимость в силикатных расплавах установлена для многих геологических комплексов различного возраста и геодинамической природы: гавайских оливиновых базальтов (Philpotts, 1982), базальтов Деканских траппов (De, 1974), стекл импактных кратеров (Hamann et al., 2013), бимодальной ассоциации интрузии Скаергард в Гренландии (McBirney, 1996; Veksler et al., 2006, 2007; Holness et al., 2011), а также, что чрезвычайно важно для понимания этих процессов, образцов лунных базальтов “Apollo 11” (De, 1974; Roedder, 1979; Philpotts, 1976, 1982).

В архейских комплексах глабулярные (вариолитовые) текстуры широко проявлены в толеитовых базальтах зеленокаменных поясов Абитиби (Fowler et al., 1986, 2002; Arndt, Fowler, 2004), Барбертон (Sandsta et al., 2011) и кратона Пилбара (Murphy, 2021). На Фенноскандинавском щите хорошо изучены метаморфизованные в условиях зеленосланцевой и низкотемпературной амфиболитовой фаций палеопротерозойские вариолитовые базальты суйсарской свиты Карелии (Светов, 2005, 2008; Гудин и др., 2012) и пильгуярвинской свиты Печенги (Смолькин, 1992; Hanski, 1993), для которых установлено многообразие морфологических (литофациальных) типов контрастных по составу расплавов матрикса и глобул/вариолей. Здесь выделены массивные вариолитовые лавы пикробазальтов с ликвационными обособлениями в виде глобул в центральных и краевых частях потоков, подушечные вариолитовые лавы пикробазальтов, вариолитовые бомбы и их фрагменты в туфах (Светов, 2008).

Для неархейских зеленокаменных поясов Фенноскандинавского щита наиболее яркими геологическими примерами вулканических пород с признаками ликвационного генезиса являются коматииты и коматиитовые базальты Костомукшской структуры Западной Карелии (Володичев, 2009), структуры Кухмо Восточной Финляндии (Rapunen et al., 2009) и Койкарской структуры Центральной Карелии (Светов, 2005). За исключением палеопротерозойских суйсарских базальтов одного из районов Карелии, упомянутые выше раннедокембрийские породы Фенноскандинавского щита геохимически почти не охарактеризованы. В том числе, для них отсутствуют данные о особенностях поведения Sm-Nd изотопной системы при ликвации мантийных расплавов.

Для архейских коматиит-толеитовых вулканитов расшифровка природы ликвации на основе геохимических характеристик минералов и термодинамики практически невозможна из-за наложенных метаморфических изменений исходного расплава, первоначально лишённого протокристаллов и минеральных агрегатов. Петрогенетическая интерпретация образования глобулярных (вариолитовых) текстур является до настоящего времени предметом дискуссий. Для объяснения этого явления привлекаются такие разные процессы, как смешение контрастных магматических расплавов (минглинг), метаморфические изменения, быстрая кристаллизация перегретых расплавов и ликвация. Такое разнообразие представлений указывает на то, что мы еще находимся на стадии накопления фактического материала, особенно изотопно-геохимических данных, необходимых для создания адекватной петрологической модели механизмов ликвационной дифференциации базит-гипербазитовых расплавов.

Настоящая работа направлена на восполнение ряда пробелов в изучении ликвационных процессов на уникальном примере “подушечных” коматиитов рувинваарской свиты неархейской Костомукшской зеленокаменной структуры Фенно-Карельской области Фенноскандинавского щита.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Концентрации породообразующих оксидов в породах определены методом РФА по стандартной методике (Химический анализ ..., 2016), редких (Cr, V, Co, Ni, Sr, Zr, Y, Sr, Ba) и редкоземельных элементов (РЗЭ) – методом ICP-MS в Центральной аналитической лаборатории ВСЕГЕИ. Измерения методом ICP-MS проводились трижды с использованием Rb, Re и In в качестве внутренних стандартов. Ошибка определения Lu, Yb, Er и Dy составляет 10–15 отн. %, остальных редких элементов – не более 5 отн. %. При построении редкоземельных спектров содержания РЗЭ нормировались на состав примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995).

Sm-Nd изотопно-геохимические исследования выполнены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН. Изотопные составы Sm и Nd измерялись на масс-спектрометре TRITON TI в статическом режиме. Измеренные отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ нормализованы к отношению $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$ и приведены к $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511860$ в Nd стандарте La Jolla. Уровень холостого опыта за время исследований составил 0.03–0.2 нг для Sm, 0.1–0.5 нг для Nd. Точность определения концентраций Sm и Nd составила $\pm 0.5\%$, изотопных отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = \pm 0.5\%$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = \pm 0.005\%$ (2σ).

При расчете величин $\epsilon\text{Nd}(T)$ и модельных возрастов $T\text{Nd}(DM)$ использованы современные значения однородного хондритового резервуара (CHUR) по (Jacobsen, Wasserburg, 1984: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512638$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.1967$) и DM по (Goldstein, Jacobsen, 1988: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.513151$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd} = 0.2137$).

ГЕЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА

Костомукшская зеленокаменная структура (рис. 1), расположенная в северо-западной части Фенно-Карельской области Фенноскандинавского щита, представляет собой асимметричную синформу, в строении которой выделяются два крупных литолого-тектонических подразделения – существенно вулканогенная контокская серия и преимущественно терригенно-осадочная гимольская серия, с которой связано крупное железорудное месторождение. Супракрустальные породы Костомукшской структуры метаморфизованы в два этапа. Ранний этап регионального метаморфизма в условиях зеленосланцевой и амфиболитовой фаций андалузит-силлиманитового типа (3–4 кбар). Второй этап амфиболитового метаморфизма повышенного давления (от 4.5 до 10 кбар) проявлен локально вдоль сдвиговых зон на границе контоксской и гимольской серий (Володичев, 2002). Несмотря на интенсивные метаморфические преобразования пород, в них достаточно хорошо сохранились структурно-текстурные признаки коматиитовых и толеитовых вулкаников и туфов, кислых и средних вулкаников, а также терригенных пород, что позволяет использовать для таксономической идентификации пород кайнотипную терминологию.

Существует несколько принципиально различных представлений о геологической последовательности формирования супракрустальных толщ Костомукшской структуры и, соответственно, различные интерпретации ее геодинамической эволюции в целом (Puchtel et al., 1998; Лобач-Жученко и др., 2000; Кожевников, 2000). В настоящей работе автор придерживается наиболее аргументированной стратиграфической схемы подразделения нижней вулканогенной контоксской серии, разработанной в результате многолетних исследований В.Я. Горьковца с соавторами (Горьковец и др., 1981) и принятой в качестве основы легенды Госгеолкарты-200 (Государственная..., 2012) и международной Карты металлогенической зональности докембрия Фенноскандинавского щита 1 : 2000000 (Mineral..., 2012). Согласно этой схеме, в строении контоксской серии выделяются три свиты (снизу вверх): Niemijärvi, Shurlovaarska и Ruvinvaarska.

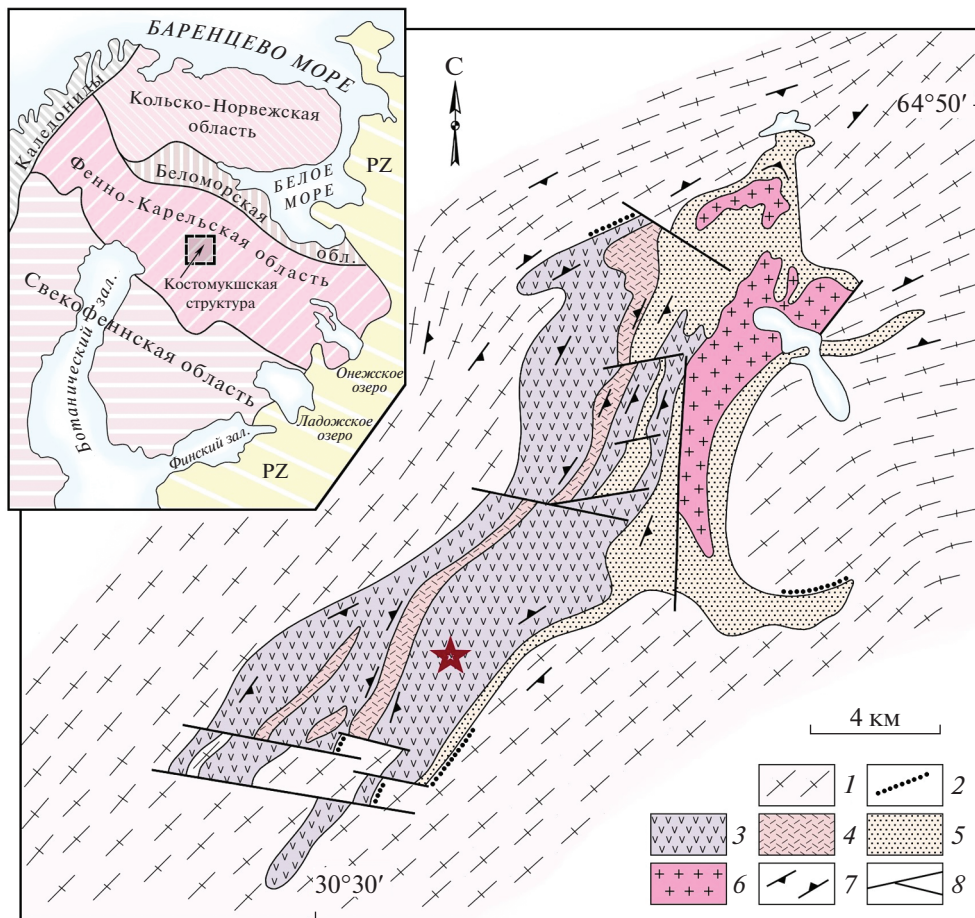


Рис. 1. Схема геологического строения Костомукшской зеленокаменной структуры.

1 – плагиограниты и мигматиты, 2 – силлиманит-кварцевые сланцы, 3 – базальты и коматииты контокской серии (ниемиярвинская и рувинваарская свиты), 4 – кислые вулканиты контокской серии (шурловаарская свита), 5 – терригенные породы гимольской серии, 6 – микроклиновые граниты, 7 – обобщенные залегающие пород, 8 – тектонические нарушения; звездочкой отмечено местоположение объекта исследований.

Fig. 1. Geological scheme of the Kostomuksha greenstone structure

1 – plagiogranites and migmatites, 2 – sillimanite-quartz schists, 3 – basalts and komatiites of the Kontok series (Niemiyaar and Ruvinvaar suites), 4 – felsic volcanics of the Kontok series (Shurlovaar suite), 5 – terrigenous rocks of the Gimol series, 6 – microcline granites, 7 – generalized rock occurrences, 8 – tectonic faults. An asterisk indicates the location of the research object.

Ниемиярвинская свита сложена метаморфизованными базальтами, пикробазальтами и андезибазальтами, преимущественно лавами, реже туфами, превращенными в результате метаморфизма в амфиболиты, плагиоклаз-амфиболовые, хлорит-амфиболовые, эпидот (цоизит)-амфибол-плагиоклазовые сланцы. В большинстве случаев они характеризуются хорошей сохранностью первичных структурно-текстурных особенностей: тонкозернистой (вплоть до афанитовой) структурой, подушечной и миндалекаменной текстурами в лавах и слоистых туфах. В составе свиты присутствуют маломощные (0.5–3 м реже до 10 м) горизонты хомогенных пород, представленных сери-

цит-(мусковит)-полевошпат-кварцевыми и кварц-куммингтонитовыми сланцами, содержащими обильную вкрапленность пирита (от 2–5 до 20%). Незначительным развитием в составе свиты пользуются хлорит-тремолитовые, хлорит-актинолитовые и серпентин-тремолитовые сланцы по туфам коматиитов и коматиитовых базальтов.

Шурловаарская свита представлена комплексом вулканических и вулканогенно-осадочных, существенно пирокластических пород кислого состава, ассоциирующих с углеродсодержащими сланцами и железисто-кремнистыми образованиями. Породы свиты согласно перекрывают базальты ниemiaрвинской свиты и также согласно перекрываются вулканитами рувинваарской свиты. Для кислых вулканитов шурловаарской свиты Костомукшской структуры изохронным U-Pb методом определен возраст циркона (2801 ± 9 млн лет: Сергеев и др. 1990; 2795 ± 10 млн лет: Лобач-Жученко и др., 2000).

Рувинваарская свита согласно перекрывает кислые вулканиты шурловаарской свиты. Верхняя граница рувинваарской свиты маркируется пачкой граувакк и полимиктовых конгломератов, залегающих в основании гимольской серии на коре химического выветривания основных вулканитов рувинваарской свиты. Вулканиты представлены толеитовыми базальтами, коматиитами и коматиитовыми базальтами, изредка отмечаются андезибазальты, андезиты и андезидациты, а также мелкие пластовые интрузии средне-кислого состава. В большинстве случаев породы представлены амфиболитами и полевошпат-роговообманковыми, цоизит-полевошпат-роговообманковыми, хлорит-актинолитовыми, серпентин-тремолитовыми сланцами, сохраняющими реликтовые структурно-текстурные признаки вулканитов. В коматиитах сохраняются характерные для них структуры спинифекс, кровельные брекчии и туфобрекчии, слоистые туфы. Базальты слагают многочисленные покровы, представленные подушечными, миндалекаменными и массивными разновидностями лав и лавобрекчиями. Мощность потоков лав варьирует от первых метров до десятков метров.

Среди коматиит-толеитовых вулканитов рувинваарской свиты особое место занимают несколько уникальных по своему строению потоков коматиитов, сложенных дифференцированными подушками размером от 10–20 см до 1–1.5 м (рис. 2), строение которых отражает различные типы и стадии ликвационной дифференциации (Володичев, 2009). Наблюдаются: (1) подушки, как правило, небольшого (10–30 см) размера, практически гомогенного коматиитового состава и (2) подушки концентрически зонального строения, в которых внешняя зона имеет коматиитовый или базальтовый состав, промежуточная сложена вариолитом, а центральная зона представлена гомогенным дифференциатом лейкократового состава. В некоторых подушках дацит-риолитовая центральная зона составляет до 80–90% их объема.

Подушечные текстуры используются для интерпретации геодинамической обстановки магматизма и, в частности, для обоснования природы мафических вулканитов контоксской серии как реликта обдуцированной верхней части океанической коры (Puchtel et al., 1998). Подушечные лавы коматиитов и базальтов являются литологическими свидетельствами излияния лавовых потоков в водную среду и сами по себе не являются прямыми признаками тектонической обстановки вулканизма. Тем не менее, эти текстурные особенности коматиитов, наряду со спинифекс структурами, свидетельствуют о закалке и быстром охлаждении высокотемпературных расплавов в обстановках земной поверхности (Arndt, Fowler, 2004; Staudea, Jones, Markla, 2020).

Быстрая закалка исходных коматиитовых расплавов в объеме подушки подразумевает термостатированность и сохранность первичных изотопно-геохимических характеристик расплава так, как это происходит в зонах спинифекс и прикровельных брекчиях лавовых потоков коматиитов (Sossi et al., 2016). О закрытости изотопно-геохимических систем в подушках можно судить по особенностям их строения. В случае подушечных текстур коматиитовых базальтов группы Онтоярви (рис. 3) зеленокаменного пояса Кухмо, Восточная Финляндия, близко расположенного и одновозрастного

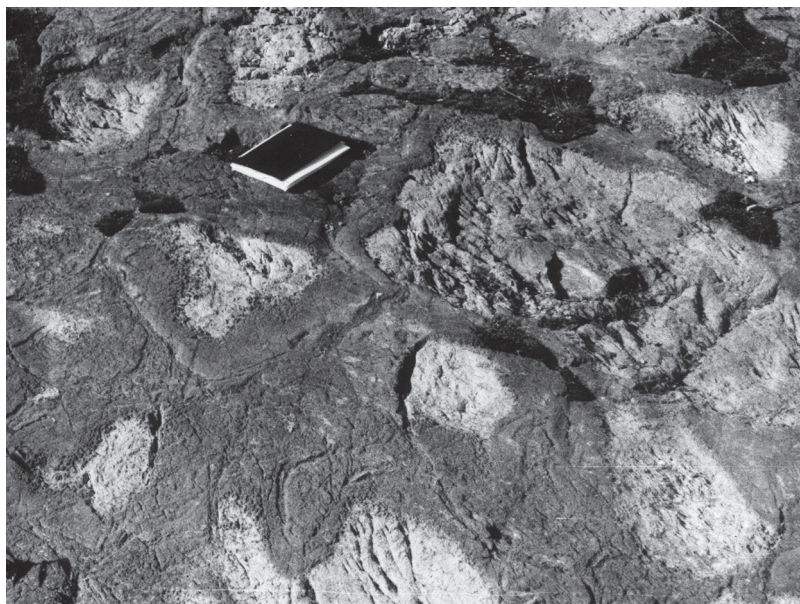


Рис. 2. Коматииты с подушечными структурами зонального строения. Рувинваарская свита контокской серии Костомукшской структуры. Размер полевого дневника 20×15 см.

Fig. 2. Komatiites with pillow structures of zonal structure. Ruvinvaar Formation of the Kontok Series of the Kostomuksha structure. The size of the field diary is 20×15 cm.

(2798 ± 2 млн лет: Nuhma et al., 2012) с Костомукшской структурой, наряду с мелкими вариолями, в подушках наблюдаются вытянутые перпендикулярно зоне закалки реликты миндалин тальк-карбонат-хлоритового состава, представляющих собой метаморфизованные первичные газово-жидкие включения в лавах. Характерно, что эти миндалины постепенно концентрируются у зоны закалки, не пересекая ее; последнее свидетельствует о закрытости магматической системы при кристаллизации коматиитового расплава в подушке.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ПОРОД ЗОНАЛЬНОЙ ПОДУШКИ

Для решения поставленной задачи — определения особенностей изотопно-геохимического состава продуктов ликвационной дифференциации коматиита, была исследована подушка концентрически зонального строения размером 60×80 см, практически лишенная вариолей, карбонатных жил и включений (рис. 2). В ходе опробования данная подушка была полностью извлечена из обнажения, что позволило изучить ее концентрически зональное строение и, что особенно важно, проследить зону закалки практически по всему периметру подушки.

В строении подушки было выделено несколько зон различного состава:

(1) зона закалки (2–1.5 см), сложенная афанитовой породой темно-зеленого цвета, образованной мелкозернистым агрегатом актинолита и тремолита (обр. 12-1а/91, 12-1б/91);

(2) краевая зона (10–15 см), сложенная мелкокристаллическим агрегатом актинолита, хлорита (10–15%) и плагиоклаза (An 25–30%), количество которого увеличивается в направлении к лейкократовой ядерной части подушки (обр. 12-3/91, 12-4/91, 12-5а/91, 12-5/91);

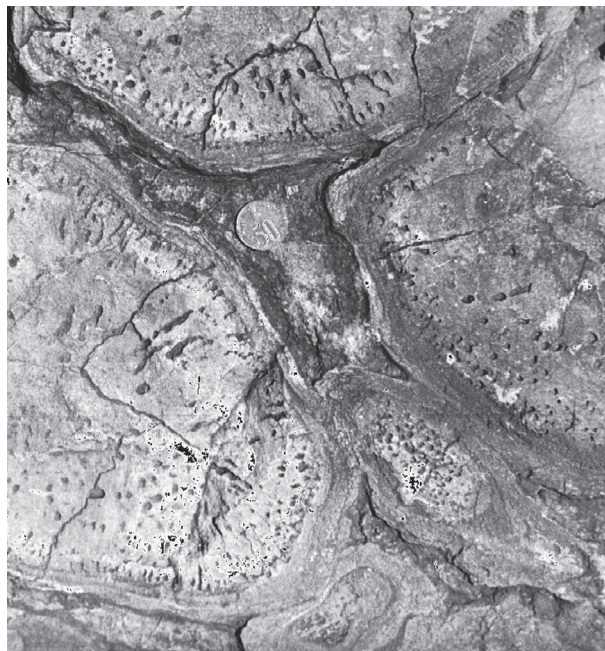


Рис. 3. Коматиитовый базальт с подушечными структурами и измененными газово-жидкими миндалинами. Группа Онтоярви, зеленокаменный пояс Кухмо (Восточная Финляндия).

Fig. 3. Komatiitic basalt with pillow structures and altered gas-liquid amygdules. Ontojärvi group, Kuhmo greenstone belt (Eastern Finland).

(3) ядерная часть, сложенная мелкозернистым агрегатом кварца и плагиоклаза (An 40–50%) с примесью биотита и амфибола (20–15%) (обр. 12-6/91). В центральной части подушки установлена зона (обр. 12-6а/91) с более крупными зернами плагиоклаза.

В целом состав пород, слагающих дифференцированную подушку (табл. 1, рис. 4), отвечает вулканитам нормальной щелочности толеитовой серии ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0.07–6.2 мас. %) и варьирует от коматиита и коматиитового базальта в зоне закалки и краевой зоне (SiO_2 46.7–50.5 мас. %, MgO 24.5–12.5 мас. %, FeO^* 14.7–9.4 мас. %) до пород андезит-дацитового состава (SiO_2 56.7–66.6 мас. %) в ядерной части подушки. По содержанию MgO состав коматиита из зоны закалки аналогичен так называемым “северным массивным коматиитам” (Puchtel et al., 1998), но является более железистым – соответственно содержание FeO_{cp}^* составляет 10.5 мас. % в массивных коматиитах, 13.6 мас. % – в подушке. Характерной особенностью состава андезит-дацитового ликвата является повышенная магнезиальность (Mg\# 0.54–0.46) и высокое содержание общего железа (FeO^* 14.7–4.8 мас. %).

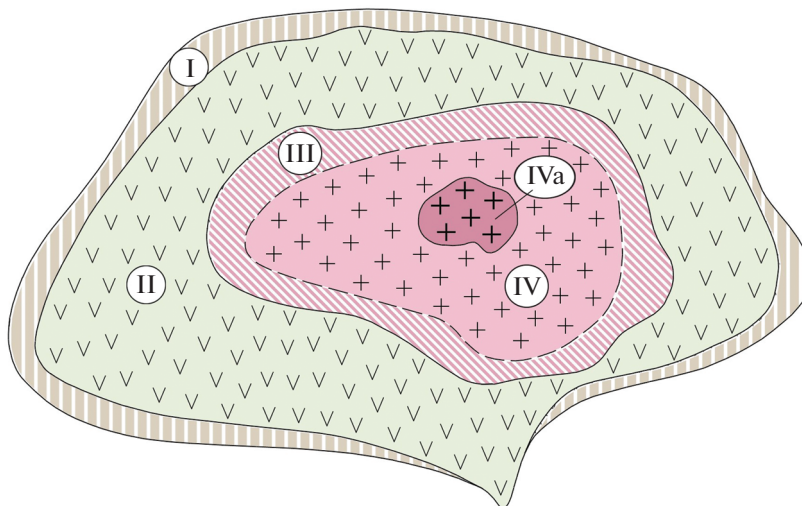
Распределение редких элементов в зональной подушке (табл. 1, рис. 4) отвечает общим закономерностям их поведения в процессах магматической фракционной дифференциации от ультрабазит-базитовых к средне-кислым расплавам, которая сопровождается уменьшением содержаний Cr (от 350 до 21 г/т), Co (от 108 до 84 г/т), Ni (от 1032 до 14 г/т) и увеличением содержаний Zr (от 23 до 136 г/т), Y (от 7 до 20 г/т) и Sr (от 6 до 109 г/т).

Наиболее характерной и необычной особенностью геохимии зональной подушки является распределение редкоземельных элементов (рис. 5). В целом, содержания РЗЭ в породах всех зон подушки близки ($\Sigma\text{PЗЭ}_N$ 6–12), а спектры распределения РЗЭ

Таблица 1. Содержание петрогенных оксидов (мас. %), редких и редкоземельных элементов (мкг/г) в породах дифференцированной подушки коматиита**Table 1.** The content of petrogenic oxides (wt %), rare and rare earth elements ($\mu\text{g/g}$) in the rocks of the differentiated pillow of komatiite

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
	12-1a/91	12-16/91	12-3/91	12-4/91	12-5/91	12-5a/91	12-6/91	12-6a/91
Зоны	I	I	II	II	III	III	IV	IVa
SiO ₂	48.96	49.8	46.67	50.48	56.67	57.1	66.65	
TiO ₂	0.52	0.46	0.61	0.75	0.63	0.55	0.53	
Al ₂ O ₃	5.36	6.59	11.7	13.64	13.62	13.48	14.52	
FeO*	14.09	13.37	14.72	10.24	9.41	9.54	4.84	
MnO	0.16	0.19	0.27	0.19	0.26	0.25	0.07	
MgO	24.51	21.12	12.54	13.38	6.09	6.1	2.28	
CaO	5.28	6.81	11.34	8.37	9.87	8.96	3.85	
Na ₂ O	0.10	0.02	0.96	0.72	1.37	1.53	2.40	
K ₂ O	0.01	0.05	0.87	0.51	0.26	0.22	3.82	
P ₂ O ₅	0.83	0.69	0.09	0.18	0.12	0.15	0.07	
п.п.п.	0.13	0.37	0.13	0.94	1.53	1.48	0.87	
Сумма	99.95	99.47	99.90	99.40	99.83	99.36	99.90	
Mg#	0.76	0.74	0.60	0.70	0.54	0.53	0.46	
Cr	350	298	158	143	96	88	25	21
V	230	194	269	298	198	201	—	—
Co	108	96	84	61	—	—	—	—
Ni	1032	983	193	121	89	95	14	22
Zr	23	19	57	44	82	78	149	136
Y	7	10	31	22	20.4	19.2	12.6	9.6
Sr	5.9	8.4	75	81	108	113	98	109
Ba	—	—	—	—	431	354	189	150
La	1.65	2.04	4.70	2.23	8.12	6.53	9.30	1.96
Ce	3.38	4.82	11.20	7.11	17.92	11.36	15.60	4.35
Pr	0.51	0.69	1.42	1.01	2.27	1.57	2.32	0.75
Nd	2.58	4.13	7.52	4.87	10.87	6.59	9.71	3.89
Sm	1.06	1.27	2.63	1.75	3.42	2.09	2.04	1.23
Eu	0.37	0.48	0.77	0.49	1.23	0.86	0.99	0.59
Gd	1.22	1.43	2.31	1.93	3.20	2.55	2.40	1.40
Tb	0.27	0.24	0.48	0.33	0.57	0.46	0.40	0.21
Dy	1.69	1.91	3.71	2.71	4.74	3.18	2.19	1.86
Ho	0.36	0.41	0.86	0.59	1.11	0.65	0.40	0.43
Er	0.92	1.12	2.27	1.51	2.83	1.83	1.11	0.94
Tm	0.13	0.18	0.35	0.22	0.46	0.28	0.18	0.16
Yb	0.91	1.09	2.30	1.68	2.68	2.14	1.00	0.88
Lu	0.13	0.17	0.34	0.27	0.34	0.32	0.18	0.13
(La/Yb) _N	1.2	1.3	1.4	0.9	2.4	2.1	6.3	1.5
(Ce/Yb) _N	1.0	1.2	1.3	1.1	1.8	1.4	4.1	1.3
(Ce/Sm) _N	0.8	0.9	1.0	1.0	1.3	1.3	1.8	0.9
(Gd/Yb) _N	1.3	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.8	1.1
(La/Sm) _N	1.0	1.0	1.1	0.8	1.7	2.0	2.8	1.0
Eu/ Eu*	0.25	0.39	0.23	0.20	0.28	0.28	0.34	0.34
$\Sigma(\text{REE})_N$	6.2	7.5	15.2	10.2	21.0	14.4	14.8	7.3

Примечание. 1–2 – коматиит из зоны закалки, 3–4 – коматиитовый базальт из краевой зоны, 5–6 – андезит из внешней зоны ядерной части, 7–8 – дацит из центра ядерной части подушки. Mg# = $\text{MgO} \times 24.8 / (\text{MgO} \times 24.8 + \text{FeO} \times 13.9)$. FeO* = FeO + (Fe₂O₃ × 0.9).



Зоны	I	II	III	IV	IVa
SiO ₂ , мас. %	49	52	57	67	
Mg#	0.75	0.65	0.53	0.46	
Σ(REE) _N	1.1	1.2	1.6	1.3	4.1
εNd(<i>T</i>)	+1.5	+1.5	+0.9		+1.5

Рис. 4. Схема строения зональной подушки коматиита и таблица средних характеристик изотопно-геохимического состава пород зональности.

I – коматииты зоны закалки (обр. 12-1а/91), II – коматиитовые базальты краевой зоны (обр. 12-4/91), III – андезиты внешней зоны ядерной части (обр. 12-5а/91), IV–V – дациты центральной зоны ядерной части подушки (обр. 12-6/91 и 12-6а/91).

Fig. 4. Scheme of the structure of the zonal komatiite pillow and a table of the average characteristics of the isotope-geochemical composition of the zonal rocks.

I – komatiites of the chilled zone (sample 12-1a/91), II – komatiite basalts of the marginal zone (sample 12-4/91), III – andesites of the outer zone of the core (sample 12-5a/91), IV– V – dacites of the central zone of the core part of the pillow (samples 12-6/91 and 12-6a/91)

демонстрируют слабо выраженное обогащение легкими лантаноидами (La_N/Yb_N 1.23–2.38), за исключением образца крупнозернистого дацита (обр. 12-6/91) из центра ядерной зоны, сильно обогащенного легкими лантаноидами (Ce_N/Yb_N 4.1). Последнее, вероятно, связано с появлением в стекле кислого ликвата протокристаллов плагиоклаза и “включением” механизма распределения несовместимых элементов, основанного на законе Генри с соответствующими коэффициентами распределения (K_D) расплав/ЛРЗЭ при кристаллизации расплава в условиях низких давлений (Mysen, 2004).

На фоне подобия спектров распределения РЗЭ (рис. 5), необычным для силикатных расплавов являются: близость их содержаний в даците ядерной части, коматиитах и коматиитовых базальтах внешней части подушки, а также более высокие концентрации лантаноидов в андезите по сравнению с дацитами ликвата. Такие особенности распределения РЗЭ являются характерным признаком ликвационной дифференциации базитовых расплавов, установленных экспериментально (Watson, 1976) и выяв-

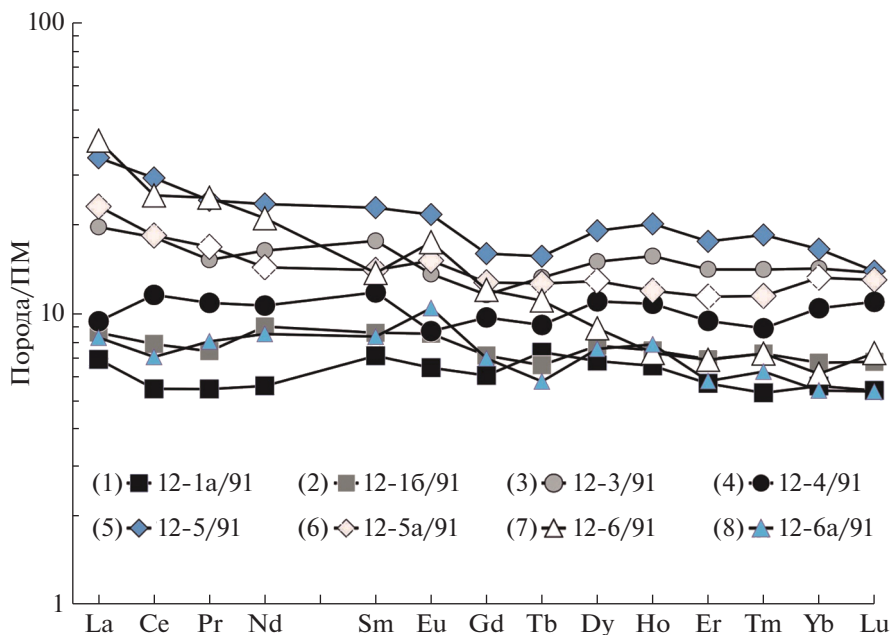


Рис. 5. Нормированное к примитивной мантии (ПМ) распределение редкоземельных элементов в породах дифференцированной подушки коматиита.

1–2 коматииты зоны (I) закалки, 3–4 коматиитовые базальты краевой (II) зоны, 5–6 андезиты внешней (III) зоны ядерной части, 7–8 дациты центральной (IV) зоны ядерной части подушки. Номера образцов соответствуют табл. 1.

Fig. 5. Distribution of rare earth elements normalized to the primitive mantle (PM) in the rocks of the differentiated komatiite pillow.

1–2 komatiites of the chilled zone (I), 3–4 komatiite basalts of the marginal zone (II), 5–6 andesites of the outer zone of the core (III), 7–8 dacites of the central zone of the core part of the pillow (IV). Sample numbers correspond to Table 1.

ленных в вариолитовых базальтах суйсарской свиты людиковия в Центиральной Карелии (Гудин и др., 2021).

По сравнению с коматиитами из массивных потоков рувинваарской свиты (так называемые “северные и южные коматииты”) (Puchtel et al., 1998) коматииты и коматиитовые базальты зоны закалки и краевой зоны подушки не имеют столь характерного для неорархейских коматиитов вообще и массивных коматиитов в частности, обедненного легкими лантаноидами спектра распределения (соответственно величина $(La/Sm)_N$ составляет 0.8–1.72 в подушке и 0.5–0.4 в массивных коматиитах).

Sm-Nd ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА

С целью изучения поведения Sm-Nd изотопной системы при процессах ликвационной дифференциации, особенно на фоне установленных аномальных для природных базит-гипербазитовых ассоциаций концентраций и распределений редких и редкоземельных элементов, был изучен изотопный состав различных зон дифференцированной подушки коматиита.

Внешняя узкая (2–3 см) зона (I) закалки коматиитового состава и более широкая краевая (II) зона коматиит-базальтового состава, характеризуются узким интервалом вариаций начальных изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, которые в терминах модели

Таблица 2. Результаты Sm-Nd изотопных исследований
Table 2. Results of Sm-Nd isotope studies

Порода	Зона	№ обр.	Sm мкг/г	Nd мкг/г	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ $\pm 2\sigma$ (изм.)	$\epsilon\text{Nd}(T)$	$T_{\text{Nd}}(\text{DM})$ млн лет
Коматиит	I	12-1a/91	0.876	2.280	0.23422	0.513416 ± 22	1.4	
Коматиит	I	12-16/91	1.782	4.835	0.22275	0.513214 ± 12	1.7	
Коматиитовый базальт	II	12-4/91	1.589	4.225	0.22807	0.513309 ± 8	1.6	
То же	II	12-4a/91	1.847	4.857	0.22987	0.513335 ± 6	1.4	
То же	II	12-3/91	2.525	6.754	0.22604	0.513279 ± 13	1.7	
Андезит	III	12-5/91	2.908	13.371	0.13142	0.511455 ± 16	0.9	3123
Дацит	IV	12-6/91	2.157	10.972	0.11671	0.511210 ± 11	1.5	3033

эволюции изотопного состава Nd деплетированной мантии (DePaolo, Wasserburg, 1976) соответствуют значениям $\epsilon\text{Nd}(T)$ в интервале от +1.4 до +1.7 (табл. 2, рис. 6).

Лейкократовая ядерная (III и IV) часть подушки андезитового и дацитового состава характеризуется значениями $\epsilon\text{Nd}(T)$ в интервале от +0.89 до +1.51 и модельными значениями возраста $T_{\text{Nd}}(\text{DM})$ в интервале 3.1–3.0 млрд лет (табл. 2).

Так как породы, слагающие конкретную подушку, представляют собой закрытую изотопно-геохимическую систему, а также благодаря кристаллизации плагиоклаза с соответствующими $Kd_{\text{расплав/лрээ}}$ в дацитовом ликвате центральной части ядерной зоны подушки, удалось рассчитать с достаточной точностью линию регрессии с наклоном, отвечающем возрасту 2874 ± 35 млн лет, $\epsilon\text{Nd} = +1.5$ и СКВО 0.78 (рис. 6). Полученный возраст может интерпретироваться как время кристаллизации коматиитов, а модельный возраст $T_{\text{Nd}}(\text{DM})$ – времени отделения первичного расплава коматиитов от мантийного протолита. На диаграмме $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})-(1/\text{Nd})$ (рис. 7) точки составов образцов не коррелируют, что подтверждает, как геохимическую достоверность изохронного возраста, так и образование пород из изотопно гомогенного первичного расплава (т.е. полученная изохрона не является “линией смешения”).

Sm-Nd изохронное значение возраста коматиитов рувинваарской свиты существенно (на 70–40 млн лет) удревняет возраст всей контоксской серии Костомукшской зеленокаменной структуры по сравнению с полученными ранее для пород этой серии геохронологическими Sm-Nd данными – 2808 ± 95 млн лет, $\epsilon\text{Nd}T = +2.9$ (Лобач-Жученко и др., 2000); 2843 ± 39 и 2798 ± 52 млн лет, $\epsilon\text{Nd}T = +2.8 \pm 0.2$, Re-Os изохронный возраст 2795 ± 40 млн лет (Puchtel et al., 1998; 2001). Кроме того, начальное изотопное отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ для закрытой, когенетичной магматической системы, “запечатанной” в подушке, лучше характеризует изотопный состав мантийного источника расплава, нежели данные, полученные для Sm-Nd изохрон, построенных по образцам пород толеит-коматиитовой ассоциации из различных частей разреза контоксской серии (Лобач-Жученко и др., 2000; Puchtel et al., 1998).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

К очевидным фактам, определяющим специфику геодинамического развития архейских зеленокаменных поясов и формирования континентальной литосферы древних кратонов, можно отнести присутствие пород, более не повторяющихся в геологической истории (“ультраосновных” коматиитов, порфиридных автономных анортозитов, полосчатых железо- и марганцеворудных формаций, строматолитов, баритовых эвапоритов). Особое место для понимания изотопно-геохимической и геодинамической эволюции литосферы в архее занимают коматииты. Эти вулканы, открытые более полувека тому назад (Viljoen, Viljoen, 1969) и до сих пор изучающиеся с различной степенью интенсивности во многих регионах мира, преподносят исследователям все новые и новые открытия. Примером такого рода уникальных данных стало обнаружение высокого содержания воды (0.6 ± 0.1 мас. %) в оливине из коматиитов

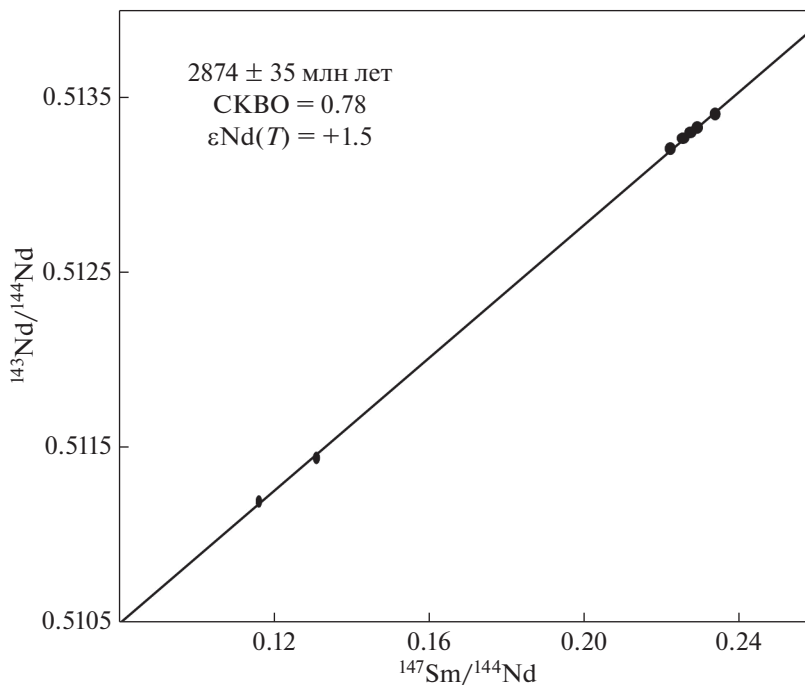


Рис. 6. Sm–Nd изохронная диаграмма для пород дифференцированной подушки коматиита.

Fig. 6. Sm–Nd isochron diagram for rocks of a differentiated pillow of komatiite.

зеленокаменного пояса Абитиби и, соответственно, в их исходном расплаве и его мантийном источнике (Sobolev et al., 2016; Inoue et al., 2000). Кроме того, коматииты обладают целым рядом уникальных минералогических и петрологических свойств, к которым прежде всего относится экспериментально установленная чрезвычайно высокая температура расплава (более 1600 °С) (Green, 2015) и структурные признаки (оливиновый спинифекс и дендритовые структуры) поверхностных субаэральных условий кристаллизации (Fowler et al., 2002).

С этой точки зрения, коматииты Костомукшской структура представляют собой уникальный объект, демонстрирующий способность коматиитовых расплавов к ликвации с образованием существенных объемов средних и кислых ликватов, что имеет принципиальное значение для критического анализа представлений о контоксской серии как аллохтонном реликте верхней части разреза океанической коры (Puchtel et al., 1998; 2001).

Существующие представления о природе ликвации магматических алюмо-силикатных систем предполагают целый ряд механизмов разделения расплавов на несмешивающиеся жидкие фазы, от низкотемпературных метаморфических преобразований фенокристаллов плагиоклаза и воздействия метасоматических флюидов до смешения высокотемпературных, контрастных по составу расплавов (минглинг) и гравитационного фракционирования базит-гипербазитового расплава (см. обзор: Arndt, Fowler, 2004). Теоретическое физико-химическое моделирование безводной системы MgO–SiO₂ (Bogaerts, Schmidt, 2006; Thompson et al., 2007) показало, что мантийные эвтектические ультраосновные составы при давлениях меньше 2 GPa способны к разделению на контрастные несмешивающиеся расплавы, которое связано с структурной перестройкой алюмосиликатного расплава и выражается в перераспределении элементов между полимеризованными и деполимеризованными участками.

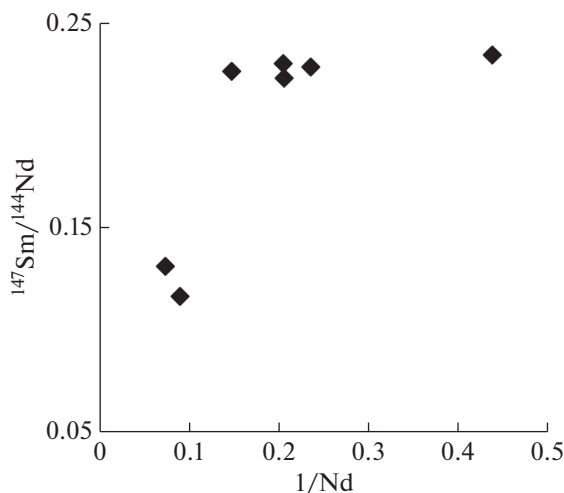


Рис. 7. Диаграмма $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-1/\text{Nd}$ в породах дифференцированной подушки коматиита.

Fig. 7. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}-1/\text{Nd}$ for rocks of a differentiated pillow of komatiite.

Экспериментальные данные и теоретические представления о метастабильной ликвации алюмо-силикатных расплавов основываются главным образом на изучении природных гранитоидных и базальтовых минералообразующих систем с участием флюидной компоненты водно-фторидного, водно-хлоридного и водно-солевого состава (см., например, Шекина и др., 2020). С учетом высокой температуры коматиитовых магм и их излияния в морском бассейне, одним из возможных факторов ликвации могли служить процессы взаимодействия расплава с морской водой, широко проявленные в современных океанических базальтах (Dixon, 1995; Head, Wilson, 2003).

Геохимия редких и редкоземельных элементов силикатных расплавов определяется процессами, протекающими в широком диапазоне температур, давлений, вязкости и плотности расплавов (Mysen, 2004; Шекина и др., 2020). Это усложняет моделирование изменения структуры расплавов и процессов комплексобразования. Немногочисленными экспериментальными исследованиями установлено повышение концентрации РЗЭ в основных ликватах по сравнению с кислыми (Watson, 1976; Schmidt, 2006), что вероятно связано с тем, что катионы РЗЭ слишком велики для замещения Si^{4+} в «стеклообразующих» молекулярных полимероподобных комплексах кислых ликватов (Быков, Королева, 2010). Такие особенности концентрации и распределения РЗЭ в принципе отличают ликвационную дифференциацию от фракционной кристаллизации, при которой распределение РЗЭ происходит согласно закону Генри.

Новые данные, полученные для коматиитов неархейской Костомукшской зеленокаменной структуры, показали способность коматиитового расплава к ликвационной дифференциации с образованием существенных объемов ликвата андезитового и дацитового состава. Эти факты позволяют предполагать, что в определенных структурно-тектонических условиях верхней коры коматиитовые расплавы могли продуцировать значительные объемы средних и кислых расплавов, которые некоторыми исследователями (Puchtel et al., 1998; 2001) рассматриваются как продукты коллизионного вулканизма, возникшего при плавлении континентальной коры во время обдукции океанической плиты. Подобная точка зрения опровергается выводами о присутствии коматиитов в разрезе железо-рудной формации гимольской серии (Мицькевич, Арестова, 1999).

Из-за высокой степени метаморфизма супракрустального комплекса Костомукшской зеленокаменной структуры без объяснения остался целый ряд геологических на-

блюдений о морфологии потоков подушечных коматиитов. Прежде всего это относится к особенностям строения подушек, которые часто почти на 70–80% состоят из ликвата среднекислого состава (рис. 2), а в других случаях сложены однородными коматиитами. Дальнейшее изучение этих образований позволит подтвердить или опровергнуть высказанное предположение о контаминации первичных коматиитовых расплавов сиалическим коровым веществом и/или их флюидного взаимодействия при контакте с морской водой, как возможных причин возникновения ликвационной дифференциации.

ВЫВОДЫ

Для вулканогенной толщи рувинваарской свиты Костомукшской зеленокаменной структуры установлено, что образование подушечных структур при поверхностной кристаллизации коматиитовых потоков сопровождалось ликвационной дифференциацией высокотемпературного (≤ 1540 °C) расплава внутри подушек с выделением контрастного лейкократового ликвата в их ядрах. В отличие от “классических” примеров ликвации основных расплавов на базитовый матрикс и дацитовые вариолы (глобулы), в подушке установлена зона ликвата андезитового состава.

Доказательством процессов ликвационной дифференциации расплава служат близкие концентрации и сходные, не фракционированные спектры распределения РЗЭ как в матриксе, так и в ликвате. Концентрации РЗЭ лантаноидов в андезите больше по сравнению с дацитами и сопоставимы с концентрациями РЗЭ в коматиитовом матриксе.

Изучение Sm-Nd изотопной системы в геохимически закрытой системе подушки коматиита рувинваарской свиты позволило установить ее изохронный возраст (2874 ± 35 млн лет). Эти данные свидетельствуют о более древнем (на 70–40 млн лет) возрасте контоксской серии Костомукшской зеленокаменной структуры, чем считалось ранее.

Первичные изотопные отношения Nd (ϵ_{NdT} от +1.4 до +1.7) в коматиитах зоны заделки подушки, а также распределение легких редкоземельных элементов в них ($La_N/Yb_N = 0.9–1.27$) можно интерпретировать как свидетельства генерации первичных коматиитовых расплавов из “обогащенного” мантийного источника, в отличие от так называемых “северных коматиитов” – производных плавления “хорошо перемешанного” и “длительно деплетированного” мантийного резервуара ($\epsilon_{NdT} = +2.8$, $La_N/Yb_N 0.4–0.5$) (Puchtel et al., 1998; 2001).

Способность коматиитовых расплавов к ликвационному разделению с образованием существенных объемов средних и кислых ликватов имеет значение не только для возможного объяснения присутствия среди пород рувинваарской свиты прослоев андезитов и дацитов, но является еще одним петрологическим дополнением к ранее предложенному внесубдукционному геодинамическому механизму происхождения андезитов в неорархейских зеленокаменных поясах Фенноскандинавского щита (Вревский, 2019).

Работа выполнена в рамках госзадания FMUW-2022-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Быков В.Н., Королева О.Н. Термодинамическое моделирование поведения катионов модификаторов в многокомпонентных силикатных расплавах // Геохимия. **2010**. № 11. С. 1202–1205.

Володичев О.И. О кислых дифференциатах коматиитовых и толеитовых базальтов Костомукшской структуры, Фенноскандинавский щит / Гранит-зеленокаменные системы архея и их поздние аналоги. Мат. научн. конф. и путеводитель экскурсий. Петрозаводск, **2009**. С. 37–41.

Володичев О.И., Кузнецко Т.И., Козлов С.С. К структурно-метаморфическому изучению метавулканитов контоксской серии Костомукшской структуры / Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, **2002**. С. 15–26.

Вревский А.Б. Геологические и изотопно-геохимические признаки внесубдукционных петрологических механизмов формирования неорархейской континентальной коры Кольско-Норвежской области Фенноскандинавского щита // Петрология. **2019**. Т. 27. № 2. С. 158–181.

Горьковец В.Я., Раевская М.Б., Белоусов Е.Ф., Инина К.А. Геология и металлогения района Костомукшского железорудного месторождения. Петрозаводск: "Карелия", 1981. 143 с.

Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Балтийская. Лист Q-(35), 36- Апатиты. Объяснительная записка. Редактор Ю. Б. Богданов. СПб., 2012. 436 с.

Гудин А.Н., Дубинина Е.О., Носова А.А. Петрогенез вариолитовых лав Онежской структуры, Центральная Карелия // Петрология. 2012. Т. 20. № 3. С. 282–299.

Кожевников В.Н. Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2000. 223 с.

Лобач-Жученко С.Б., Арестова Н.А., Милькевич Р.И. и др. Стратиграфический разрез Костомукшской структуры Карелии (верхний архей), реконструированный на основе геохронологических, геохимических и изотопных данных // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2000. Т. 8. № 4. С. 3–10.

Милькевич Р.И., Арестова Н.А. Метакоматииты в разрезе терригенной железисто-кремнистой формации Костомукшского зеленокаменного пояса // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 5. С. 517–523.

Пугин В.А., Хитаров Н.И. Вариолиты как пример ликвации магм // Геохимия. 1980. № 4. С. 496–512.

Светов С.А. Ликвационная дифференциация в базальтовых системах (на примере суйсарских вариолитов ялгубского кряжа) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: ИГ КарНЦРАН, 2008. № 11. С. 120–134.

Светов С.А. Магматические системы зоны перехода океан-континент в архее восточной части Фенноскандинавского щита. Петрозаводск, 2005. 230 с.

Сергеев С.А., Левченков О.А., Арестова Н.А. и др. Возрастные границы формирования железорудных толщ Костомукшской структуры (Карелия) / Тез. совещания "Изотопное датирование эндогенных рудных формаций". Киев: Наукова думка, 1990. С. 72–73.

Смолькин В.Ф. Коматиитовый и пикритовый магматизм раннего докембрия Балтийского щита. СПб.: Наука, 1992. 272 с.

Химический анализ в геологии и геохимии. Ред. Г.Н. Аношин. Новосибирск: Академического изд-во "Гео", 2016. 622 с.

Шекина Т.И., Русак А.А., Алферьева Я.О. и др. Распределение REE, Y, Sc и Li между алюмосиликатными и алюмофторидными расплавами в модельной гранитной системе в зависимости от давления и содержания воды // Геохимия. 2020. Т. 65. № 4. С. 343–361.

Liquid Immiscibility in Komatiites: Isotopic and Geochemical Features of Rocks, Age, Petrological and Geodynamic Implications (a Case of the Kostomuksha Greenstone Belt, Fennoscandian Shield)

A. B. Vrevskii*

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

**e-mail avrevsky@mail.ru*

The article presents new data on structure and composition of the concentrically zoned pillow of komatiite from the Ruvinvaaara Formation of the Neoproterozoic Kostomuksha Greenstone Belt, Fennoscandian Shield. The zoning of the komatiite pillow is characterized by narrow variations of rare earth element concentrations and similar REE spectra for the dacite and andesite in the core and for komatiite and komatiite basalt in the outer part of the pillow, as well as higher concentrations of lanthanides in andesite compared to dacites. The REE distribution is a distinctive feature of the immiscibility differentiation in basic melts. The Sm-Nd isotope systematics of komatiite matrix rocks and liquefied dacite made it possible to establish their isochron age (2874 ± 35 Ma, $\epsilon_{\text{Nd}} = +1.5$). These data are evidence in favour of older age of the Kontok Series, Kostomuksha Greenstone Belt than considered before.

Keywords: komatiite, andesite, dacite, liquid immiscibility, REE geochemistry, isotopic systematics and age, Neoproterozoic Kostomuksha Greenstone Belt, Fennoscandian Shield

REFERENCES

- Arndt N., Fowler A. Textures in komatiites and variolitic basalts. In: *The Precambrian Earth: tempos and events*. Elsevier, **2004**. P. 298–311.
- Bogaerts M., Schmidt M.W. Experiments on silicate melt immiscibility in the system $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2\text{--CaO--MgO--TiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5$ and implications for natural magmas. *Contrib. Miner. Petrol.* **2006**. Vol. 152. P. 257–274.
- Bykov V.N., Koroleva O.N. Thermodynamic simulation of the behavior of network-modifying cations in multicomponent silicate melts. *Geochem. Int.* **2010**. Vol. 48. N 11. P. 1128–1130.
- Chemical analysis in geology and geochemistry. Ed. G.N. Anoshin. Novosibirsk: Geo, **2016**. 622 p. (in Russian).
- De A. Silicate liquid immiscibility in the Deccan Traps and its petrogenetic significance. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **1974**. Vol. 85(3). P. 471–474.
- DePaolo D.J. Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1981**. Vol. 53. P. 189–202.
- Dixon J.E., Stolper E.M., Holloway J.R. An experimental study of water and carbon dioxide solubilities in mid ocean ridge basaltic liquids. I. Calibration and solubility models. *J. Petrol.* **1995**. Vol. 36. P. 1607–1631.
- Fowler A.D., Berger B., Shore M., Jones M.I., Ropchan J. Supercooled rocks: development and significance of varioles, spherulites, dendrites and spinifex in Archean volcanic rocks, Abitibi Greenstone Belt, Canada. *Precamb. Res.* **2002**. Vol. 115. P. 311–328.
- Fowler A.D., Jensen L.S., Peloquin S.A. Varioles in Archean basalts: products of spherulitic crystallization. *Canad. Miner.* **1986**. Vol. 25. P. 275–289.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of rivers water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1988**. Vol. 87. P. 249–265.
- Gorkovets V.Ya., Rayevskaya M.B., Belousov E.F., Inina K.A. Geology and metallogeny of the Kostomuksha iron deposit area. Petrozavodsk, **1981**. 143 p. (in Russian).
- Green D.H. Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the Earth's upper mantle. *Phys. Chem. Miner.* **2015**. Vol. 42. P. 95–122.
- Gudin A.N., Dubinina E.O., Nosova A.A. Petrogenesis of variolitic lavas of the Onega structure, Central Karelia. *Petrology.* **2012**. Vol. 20. N 3. P. 255–270.
- Hamann C., Hecht L., Ebert M., Wirth R. Chemical projectile–target interaction and liquid immiscibility in impact glass from the Wabar craters, Saudi Arabia. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2013**. Vol. 121. P. 291–310.
- Hanski E.J. Globular ferropicritic rocks at Pechenga, Kola Peninsula (Russia): liquid immiscibility versus alteration. *Lithos.* **1993**. Vol. 29. P. 197–216.
- Head J.W., Wilson L. Deep submarine pyroclastic eruptions: theory and predicted landforms and deposits. *J. Volcan. Geotherm. Res.* **2003**. Vol. 121. P. 155–193.
- Holness M.B., Stripp G., Humphreys M.C.S., Veksler I.V., Nielsen T.F.D., Tegner C. Silicate liquid immiscibility within the crystal mush: late-stage magmatic microstructures in the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Precamb. Res.* **2011**. Vol. 52. P. 175–222.
- Huhma H., Mänttari L., Peltonen P. et al. The age of the Archaean greenstone belts in Finland. Geological Survey of Finland, **2012**. *Spec. Paper.* 54. 74–175.
- Inoue T., Rapp R.P., Zhang J., Gasparik T., Weidner D.J., Irifune T. Garnet fractionation in a hydrous magma ocean and the origin of Al-depleted komatiites: melting experiments of hydrous pyrolite with REEs at high pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2000**. Vol. 177. P. 81–87.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. Sm–Nd evolution of chondrites and achondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1984**. Vol. 67. P. 137–150.
- Kozhevnikov V.N. Archean greenstone belts in the Karelian craton as accretionary orogens. Petrozavodsk, **2000**. 143 p. (in Russian).
- Lobach-Zhuchenko S.B., Arestova N.A., Milkevich R.I., Levchenkov O.A., Sergeev S.A. The stratigraphic section of the Kostomuksha structure, Karelia (Upper Archean): Reconstructions based on geochronology, geochemical, and isotope data. *Stratigraphy Geol. Correlation.* **2000**. Vol. 8. N 4. P. 319–326 (in Russian).
- McBirney A.R. The Skaergaard intrusion, *Developments in Petrology*. Elsevier, **1996**. P. 147–180.
- McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 223–253.
- Milkevich R.I., Arestova N.A. Metakomatiites in the BIF section, Kostomuksha greenstone belt. *Lithol. Miner. Res.* **1999**. N 5. P. 517–523 (in Russian).
- Mineral deposits and metallogeny of Fennoscandia. Geological Survey of Finland. **2012**. *Spec. Paper.* 53. 401 p.
- Murphy D.T., Wiemer D., Bennett V.C. et al. Paleoarchean variole-bearing metabasalts from the East Pilbara Terrane formed by hydrous fluid phase exsolution and implications for Archean greenstone belt magmatic processes. *Precamb. Res.* **2021**. Vol. 357. P. 106–114.
- Mysen B.O. Element partitioning between minerals and melt, melt composition and melt structure. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 213. P. 1–16.
- Papunen H., Halkoaho T., Luukkonen E. Archean evolution of the Tipasjärvi-Kuhmo-Suomussalmi Greenstone Complex, Finland. Geological Survey of Finland. **2009**. *Bull.* Vol. 403. 68 p.

- Philpotts A.R.* Compositions of immiscible liquids in volcanic rocks. *Contrib. Miner. Petrol.* **1982**. Vol.80. N 3. P. 201–218.
- Philpotts A.R.* Silicate liquid immiscibility: its probable extent and petrogenetic significance. *Amer. J. Sci.* **1976**. Vol. 276. P. 1147–1177.
- Puchtel I.S., Hofman A.W., Mezger K. et al.* Oceanic plateau model for continental crustal growth in the Archean: a case study from the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1998**. Vol. 155. P. 57–74.
- Puchtel I.S., Brugmann G.E., Hofmann A.W.* ¹⁸⁷Os-enriched domain in an Archean mantle plume: evidence from 2.8 Ga komatiites of the Kostomuksha greenstone belt, NW Baltic Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**. Vol.186. H. 513–526.
- Pugin V.A., Khitarov N.I.* Variolites as example of magmas immiscibility. *Geochem. Int.* **1980**. N 4. P. 496–512 (in Russian).
- Roedder E.* Silicate immiscibility in magmas. In: *The evolution of the igneous rocks*. Princeton, **1979**. P. 15–57.
- Sandsta N.R., Robins B., Furnes H. et al.* The origin of large varioles in flow-banded pillow lava from the Hooggenoeg Complex, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Contrib. Miner. Petrol.* **2011**. Vol. 162. P. 365–377.
- Schmidt M.W., Connolly J.A.D., Gunther D., Bogaerts M.* Element partitioning – the role of melt structure and composition. *Science.* **2006**. Vol. 16. N 5780. P. 1646–50.
- Sergeev S.A., Levchenkov O.A., Arestova N.A.* Age boundaries of the formation of iron ore strata, Kostomuksha structure (Karelia). In: *Isotope dating of endogenous ore formations*. Kyiv: Naukova Dumka, **1990**. P. 72–73 (in Russian).
- Shchekina T.I., Rusak A.A., Alferyeva Y.O., Gramenitskiy E.N., Zinovieva N.G., Bychkov A.Y., Bychkova Y.V., Kotelnikov A.R., Khvostov V.F.* REE, Y, Sc and Li partition between aluminosilicate and aluminofluoride melts, depending on pressure and water content in the model granite systems. *Geochem. Int.* **2020**. Vol. 58. N 4. P. 391–407.
- Smolkin V.F.* Komatiite and picrite magmatism of the Early Precambrian, Baltic Shield. Saint Petersburg: Nauka, **1992**. 272 p. (in Russian).
- Sobolev A.V., Asafov E.V., Gurenko A.A., Arndt N.A., Batanova V.G., Portnyagin M.V., Garbe-Schönberg D., Krashenninnikov S.P.* Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature.* **2016**. Vol. 531. P. 628–632.
- Sossi P.A., Eggins S.M., Nesbitt R.W. et al.* Petrogenesis and geochemistry of Archean komatiites. *J. Petrol.* **2016**. Vol. 57. P. 147–184.
- State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 1000000 (third generation). Baltic series. Sheet Q-(35), 36-Apatite. Explanatory note. Ed. Y.B. Bogdanov. Saint Petersburg, **2012**. 436 p. (in Russian).
- Staudefa S., Jones T.J., Markla G.* The textures, formation and dynamics of rare high-MgO komatiite pillow lavas. *Precamb. Res.* **2020**. Vol. 343. P. 105729.
- Svetov S.A.* Liquefaction differentiation in basaltic systems (a case of Suisarian variolites of the Yalguba Range). *Geology and Minerals of Karelia*. Petrozavodsk, **2008**. N 11. P. 120–134. (in Russian).
- Svetov S.A.* Magmatic systems of the ocean-continent transition zone in the Archaean of the eastern part of the Fennoscandian shield. Petrozavodsk, **2005**. 230 p. (in Russian).
- Thompson A.B., Aerts M., Hack A.C.* Liquid immiscibility in silicate melts and related systems. *Rev. Miner. Geochem.* **2007**. Vol. 65. P. 99–127.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Borisov A.A. et al.* Liquid immiscibility and the evolution of basaltic magma. *J. Petrol.* **2007**. Vol. 48. P. 2187–2210.
- Veksler I.V., Dorfman A.M., Danyushevsky L.V. et al.* Immiscible silicate liquid partition coefficients: implications for crystal-melt element partitioning and basalt petrogenesis. *Contrib. Miner. Petrol.* **2006**. Vol. 152. P. 685–702.
- Viljoen M., Viljoen R.* Evidence for the existence of amobile extrusive peridotitic magma from the Komati Formation of the Onverwacht Group. In: *Upper Mantle Project: Geological Society of South Africa*. **1969**. Spec. Publ. 2. P. 87–112.
- Volodichev O.I., Kuzenko T.I., Kozlov S.S.* To the structural-metamorphic study of metavolcanites of the Kontok series of Kostomuksha structure. In: *Geology and Minerals of Karelia*. Petrozavodsk, **2002**. P. 15–26 (in Russian).
- Volodichev O.I.* On felsic differentiation of komatiitic and tholeiitic basalts from the Kostomuksha structure, Fennoscandian shield. In: *Granite-greenstone systems of Archean and their later analogues*. Proc. Sci. Conf. and a Guide to Excursions. Petrozavodsk, **2009**. P. 37–40 (in Russian).
- Vrevskii A.B.* Non-subduction petrological mechanisms for the growth of the Neoproterozoic continental crust of the Kola–Norwegian Terrane, Fennoscandian Shield: Geological and isotope-geochemical evidence. *Petrology.* **2019**. Vol. 27. N. 2. P. 146–170.
- Watson E.B.* Two-liquid partition coefficients: Experimental data and geochemical implications. *Contrib. Miner. Petrol.* **1976**. Vol. 56. P. 119–143.

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА КОНТАКТАХ САМОРОДНЫХ ЗОЛОТА И МЕДИ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ АННИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА СРЕДНЕМ УРАЛЕ

© 2022 г. Д. члены В. В. Мурзин¹, *, Д. А. Варламов², **

¹Институт геологии и геохимии Уральского отделения РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

²Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: murzin@igg.uran.ru

**e-mail: dima@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Агрегат Cu–Au фаз, образованных при разложении блеклой руды в условиях гипергенеза, был исследован с применением локальных методов анализа. Агрегат сложен зернами первичного самородного золота (пробность 814–834, до 1 мас. % Hg) и гипергенной самородной меди с каймой вторичного ажурного (кавернозного) золота мощностью до 50 мкм (пробность 677–838, до 2.3 мас. % Hg). Межзерновое пространство в агрегатах меди остается полым или выполнено оксидами железа и купритом. Между основным телом зерен самородной меди и каймой ажурного золота присутствует реакционная диффузионная зона шириной до 20 мкм. На профилях концентраций элементов фиксируется двухслойное строение реакционной диффузионной зоны. В слое монокристаллического строения, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, которые в следующем (кавернозном) слое сменяются составами с постепенно возрастающим содержанием серебра. Золото диффундирует в самородную медь постепенно, вплоть до достижения эквиаомного состава AuCu. В качестве промежуточной стабильной фазы образуются твердые растворы на основе интерметаллида AuCu₃ с полем составов, простирающемся от AuCu₃ до AuCu₅. Серебро при замещении меди золотом не участвует в диффузионном процессе вплоть до достижения состава AuCu₂ (не более 1.3 ат. % Ag). Затем содержание Ag в фазах реакционной зоны возрастает до 15 ат. % для фаз эквиаомного состава AuCu. В ажурном золоте медь замещает до 20% атомов золота при инертном поведении серебра. Фазовый состав реакционной зоны в целом согласуется с диаграммой состояния системы Au–Cu с интерметаллидами AuCu₃, AuCu и Au₃Cu, однако присутствие в составе контактирующих металлов Au–Ag твердого раствора обусловило вовлечение в диффузионные процессы серебра в области эквиаомного состава и, как следствие, отсутствия в реакционной зоне интерметаллида Au₃Cu.

Ключевые слова: взаимодиффузия, медь, золото, реакционная зона, зона гипергенеза, твердые растворы, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S086960552206003X

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионные процессы между минералами в природных условиях описываются достаточно редко. Наиболее изучены процессы взаимодиффузии между компонента-

ми сульфидных минералов в колчеданных месторождениях (Демин, Сергеева, 1981). Ширина диффузионных зон на контактах сульфидов может достигать нескольких десятков микрон. Этими исследованиями показано, что при повышенных температурах в сухих условиях появлению и сохранению диффузионных зон на контактах между сульфидными минералами препятствуют высокие скорости диффузии компонентов и выравнивание состава минералов при их перекристаллизации, а в водной среде – вынос компонентов в водный раствор (Демин, Сергеева, 1981).

Образованию широких “замороженных” диффузионных профилей элементов на контактах минералов может способствовать фактор времени (длительности процесса), что характерно для природных условий. Так, в гидротермальных месторождениях диффузионное проникновение элементов в самородное золото, контактирующее с сульфидными минералами, фиксировалось для Cu, Fe, Bi (Чеботарев, Волков, 1973; Покровский и др., 1977). Ширина диффузионных зон при этом иногда достигает нескольких десятков микрон, что значительно превышает возможные погрешности их фиксации за счет размеров электронного зонда и вызванной им области вторичного возбуждения вещества.

В 1941 г. известным уральским геологом А.И. Александровым в зоне окисления одной из кварцевых жил Аннинского золоторудного месторождения, вскрытой глубоким шурфом на глубине 12 м, были извлечены образцы с зернами самородного золота, а также их сростаниями с самородной медью и купритом. Первое описание зернистого агрегата самородных золота и меди размерами до 5 мм было выполнено в 1951 г. А.П. Переляевым (Переляев, 1951). В полированных срезах зернистых агрегатов им было зафиксировано присутствие не только крупных изометричных или овальных зерен самородного золота и меди, но и тонких периферических каемок золота губчатого строения. Губчатое строение каемок золота на самородной меди и установленное структурным травлением концентрически-зональное строение зерен меди стали основанием для отнесения этих образований к супергенным (экзогенным, гипергенным). Другое интересное наблюдение, сделанное А.П. Переляевым, касается присутствия между каймой и основным телом самородной меди переходной зоны розово-желтого цвета, которая предположительно возникла при диффузии золота в медь. В первичном золоте А.П. Переляевым также зафиксированы включения блеклой руды, при окислении которой возможно образовалась самородная медь.

Отсутствие в тот период локальных методов изучения химического состава вещества заставило нас вернуться к дополнительному изучению описанных А.П. Переляевым образований, выполненному нами в полированных препаратах из его сохранившейся коллекции. Предварительное изучение контакта между зернами меди и золота методом РСМА, проведенного нами ранее (Мурзин, Малюгин, 1987) показало наличие узкой зоны (3–5 мкм) промежуточного золотомедного состава на профилях концентраций элементов. В данном исследовании приведены последние результаты исследования агрегатов самородных золота и меди с применением рентгеновского картирования и высоколокальных методов анализа.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОЛОГИИ АННИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение расположено в пределах Богомолковского кварцево-жильного рудного поля, в правом борту долины р. Салды в 6 км к ЮВ от г. Красноуральск. Кварцевые жилы Богомолковского рудного поля содержат убогую вкрапленную сульфидную минерализацию (в основной массе до 0.5%, в редких участках – до 15–25 об. %), представленную пиритом (в некоторых жилах арсенипиритом), халькопиритом, галенитом, сфалеритом, крупным самородным золотом (Сазонов и др., 2001). Сульфидные минералы в кварцевых жилах с поверхности частично или полностью окислены с образованием гидроксидов железа, куприта, ковеллина, иногда самородных меди и серы, а так-

же других минералов. Гипергенные изменения сульфидов особенно отчетливо проявлены в участках повышенной трещиноватости жильного кварца, к которым обычно тяготеют и гнездообразные сульфидные скопления с самородным золотом.

Оруденение Аннинского месторождения представлено кварцевыми и альбит-карбонат-кварцевыми жилами северо-западного простирания среди метасоматически измененных андезитобазальтов красноуральской свиты, прорванных дайкой плагиогранитов. К дайке приурочен штокверк золотоносных альбит-карбонат-кварцевых прожилков. По архивным данным, объект разрабатывался до 1946 года, до горизонта 23 м. Среднее содержание золота – 8 г/т.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Электронно-зондовый микроанализ, включающий рентгеноспектральный локальный микроанализ, получение изображений исследуемых объектов во вторичных (secondary) и отраженных (обратно-рассеянных, back-scattered) электронах, а также рентгеновское картирование в характеристических лучах $\text{CuK}\alpha$, $\text{AgL}\alpha$, $\text{AuM}\alpha$, выполнялся в ИЭМ РАН на электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU (со спектрометром с волновой дисперсией Oxford INCA Wave 700) и CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM), а также в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН на сканирующем электронном микроскопе JSM 639LV. Микроскопы оснащены детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионными спектрометрами Oxford Instruments INCA Energy 450.

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для предотвращения диффузии элементов и повышения локальности микроанализа использовался главным образом EDS режим с пониженными значениями токов электронного пучка. Часть анализов проверялись в WDS режиме. Размер электронного зонда на поверхности образца составлял 121–170 нм, при сканировании до 60 нм. Область возбуждения в зависимости от состава образца и геометрии фаз обычно не превышает 3 мкм в диаметре. Съемка микрофотографий осуществлялась главным образом в режиме обратно-рассеянных электронов с вещественным контрастом (BSE – back-scattered electrons) с увеличениями от 8.5 до 4000 крат и рабочим разрешением фотографий 1280×1280 пикселей.

При записи эталонных профилей серий линий характеристического рентгеновского излучения использовались стандартные образцы сравнения: металлы (Au, Ag, Cu) и синтетический HgTe. Аналитические линии: AuL (картирование, анализ), AuM (анализ), AgL, CuK, HgL (картирование, анализ), HgM (анализ). Из-за значительного перекрытия пиков золота и ртути во избежание завышения содержаний последней при измерении ртути рассчитывались концентрации по HgL и HgM линиям, и в расчет принималось наименьшее полученное значение. Во избежание возникновения диффузионных эффектов при проведении рентгеновского картирования также применялись пониженные токи с высоким разрешением карт, что ведет к использованию больших периодов экспозиции (до первых часов) с использованием технологии SiteLock для контроля возможного смещения электронного пучка.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученный полиминеральный агрегат слагают различные по крупности выделения первичного золота, окруженного многочисленными зернами самородной меди округлых или угловатых форм (рис. 1, а). В первичном золоте присутствуют включения кварца. Межзерновое пространство в агрегатах меди остается полым или выполнено оксидами железа и купритом.

Зерна самородной меди, а участками и самородного золота, окаймляются вторичным “ажурным” золотом кавернозного строения, содержащим множество полых ка-

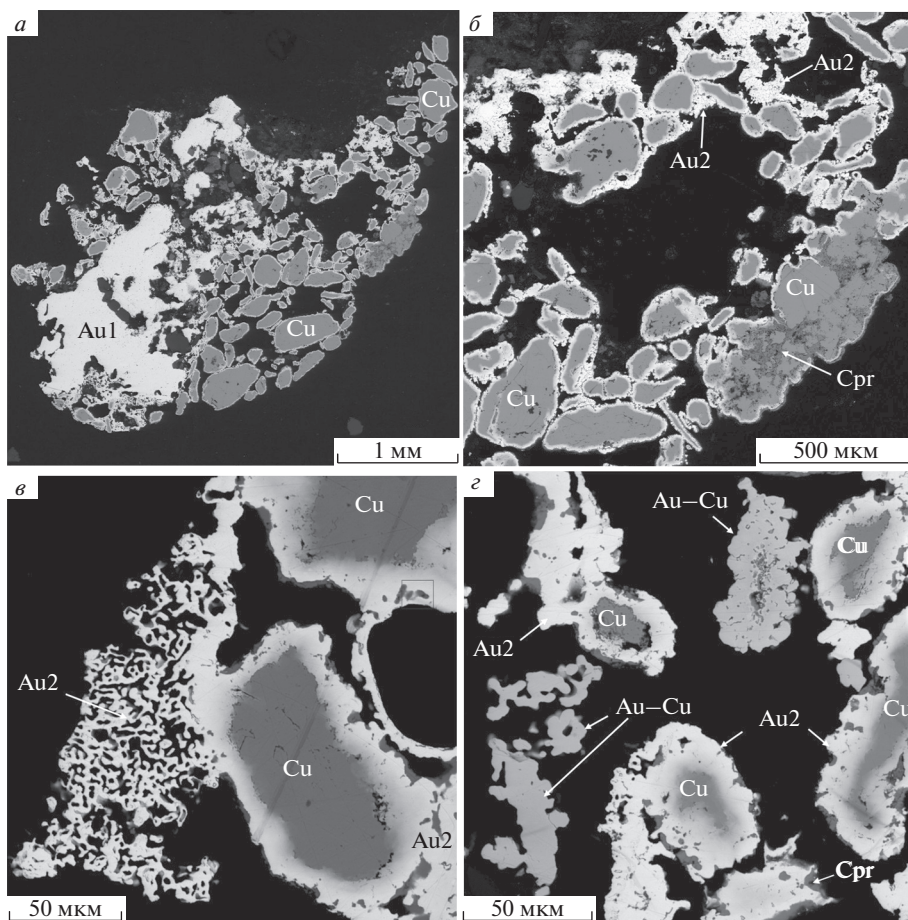


Рис. 1. Структура изученного агрегата зерен первичного золота (Au1) и гипергенной меди (Cu). *a* – общий вид, *б–з* – увеличенные фрагменты: *б* – зерна самородной меди, замещающейся купритом (Cpr) и обрастающие ажурным золотом (Au2); *в* – каймы ажурного золота на самородной меди с реакционной зоны между ними; *з* – выделения медистого золота AuCu_{3–5} (Au–Cu) среди зерен меди с каймами ажурного золота.

Fig. 1. Structure of the studied aggregate of grains of primary gold (Au1) and supergene copper (Cu). *a* – general view, *б–з* – enlarged fragments: *б* – grains of native copper, replaced by cuprite (Cpr) and overgrown with openwork gold (Au2); *в* – openwork gold rims on native copper from the reaction zone between them; *з* – segregations of cuprous gold AuCu_{3–5} (Au–Cu) among copper grains with openwork gold rims.

верн, иногда заполненных купритом. Толщина каемок ажурного золота обычно не превышает 10 мкм, и лишь местами достигает 50 мкм. Куприт нарастает на ажурное золото, заполняет в нем поры, а также развивается по самородной меди (рис. 1, б).

Между основным телом зерен самородной меди и каймой ажурного золота присутствует реакционная зона переходного состава, ширина которой не превышает 20 мкм (рис. 1, в, з).

Наконец, среди описанных фаз в полиминеральных агрегатах обнаружены немногочисленные группы выделений медистого золота, имеющих монолитное или кавернозное строение, причудливую морфологию и размеры до 50 мкм (рис. 1, з).

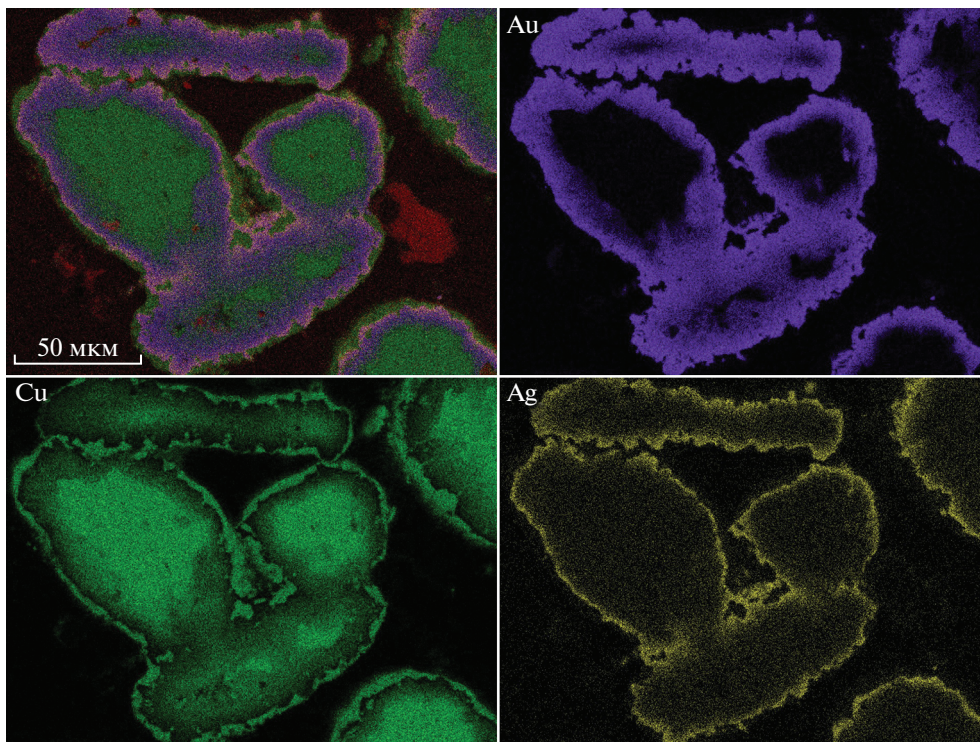


Рис. 2. Снимки участка с зернами самородной меди с каймами ажурного золота и реакционной зоной в характеристических лучах $AuM\alpha$, $CuK\alpha$, $AgL\alpha$, а также интегральный снимок (верхний левый).

Fig. 2. Images of the area with grains of native copper with openwork gold rims and the reaction zone in the characteristic X-rays of $AuM\alpha$, $CuK\alpha$, $AgL\alpha$, as well as an integral image (top left).

В целом в изученном агрегате выделяются пять основных самородных фаз, различающихся химическим составом – самородная медь, первичное самородное золото, медистое золото, вторичное ажурное золото, фазы реакционной зоны на контакте самородной меди и ажурного золота. Наличие реакционной зоны между медью и ажурным золотом хорошо отражают снимки в характеристическом рентгеновском излучении основных элементов (рис. 2).

Химический состав наиболее характерных фаз приведен в табл. 1. Самородная медь не содержит каких-либо примесных элементов, кроме серебра в количестве до 0.15 мас. %. Крупное выделение первичного самородного золота представлено $Au-Ag$ твердым раствором пробностью 814–834 и содержит 0.2–0.6 мас. % Cu , а в краевых частях до 1.1 мас. % Hg . Медистое золото характеризуется составами с вариациями золота от 33.4 до 52.7 мас. % и меди от 46.3 до 66.4 мас. %. Количество примеси серебра в медистом золоте не превышает 2.5 мас. %.

Ажурное золото представлено $Au-Ag$ твердыми растворами (пробность 677–838) с широко варьирующими содержаниями примесей меди (от 0.4 до 15 мас. %) и примесью ртути (до 2.3 мас. %). На профилях микрозондирования, пересекающих контакт меди и каймы ажурного золота (рис. 3), отчетливо видно, что процессы взаимодиффузии меди и золота захватывают всю ширину каймы ажурного золота. Ртуть в диффузионном слое распределена равномерно и не участвует в диффузионном процессе, а серебром резко обогащена кайма ажурного золота с её внешней стороны (см. рис. 2, 3).

Таблица 1. Наиболее характерные анализы химического состава самородных фаз, мас. %
Table 1. The most characteristic analyzes of the chemical composition of native phases, wt %

№ точки	Cu	Ag	Au	Hg	Total	Пробность золота, ‰
Самородная медь						
p.5	100.60	0.14	0.00	0.00	100.74	
p.6	100.33	0.11	0.00	0.00	100.44	
p.32	98.22	0.15	0.00	0.00	98.37	
p.49	98.84	0.00	0.00	0.00	98.84	
Самородное золото						
p.1	0.15	16.95	82.42	0.00	99.52	828
p.2	0.36	16.71	81.20	0.00	98.27	826
p.3	0.16	16.41	81.96	1.13	99.66	822
p.71	0.39	16.71	82.25	0.34	99.69	825
p.39	0.62	17.81	80.78	0.00	99.21	814
Медистое золото (AuCu ₃₋₅)						
p.16	59.52	1.54	38.98	0.00	100.04	390
p.27	48.61	0.26	50.34	0.00	99.21	507
p.28	55.80	0.40	42.89	0.00	99.09	433
p.29	46.50	0.58	52.66	0.00	99.74	528
p.48	52.07	1.69	45.64	0.00	99.40	459
Ажурное золото						
p.10	14.92	11.17	72.59	0.77	99.45	730
p.24	8.44	19.62	70.74	0.96	99.76	709
p.25	8.40	19.07	71.06	1.40	99.93	711
p.44	4.25	17.73	77.35	0.59	99.92	774
p.62	2.77	16.75	79.28	0.61	99.41	798
p.63	0.38	15.78	83.74	0.00	99.90	838
p.64	0.64	16.09	82.68	0.15	99.56	830
p.69	2.16	18.25	77.41	2.19	100.01	774
p.70	1.93	15.67	80.83	1.49	99.92	809
p.80	3.32	22.27	71.97	2.25	99.81	721
p.83	6.08	23.45	66.76	2.30	98.59	677
Фазы реакционной зоны						
p.9	37.84	1.24	60.45	0.00	99.53	607
p.11	19.15	3.45	77.24	0.01	99.85	774
p.12	54.63	0.26	45.48	0.01	100.38	453
p.18	9.21	18.51	70.14	1.70	99.56	704
p.19	5.50	17.86	72.81	1.87	98.04	743
p.22	84.24	0.34	14.05	0.00	98.63	142
p.23	55.16	0.97	43.84	0.00	99.97	439
p.33	89.99	0.52	8.79	0.43	99.73	88
p.34	74.52	0.07	25.77	0.00	100.36	257
p.36	8.72	20.12	69.77	0.80	99.41	702
p.50	90.88	0.14	7.74	0.00	98.76	78
p.52	57.33	1.02	41.40	0.00	99.75	415
p.53	19.42	7.22	72.17	1.16	99.97	722
p.54	5.37	17.23	76.58	0.00	99.18	772
p.60	16.34	8.47	74.79	0.03	99.63	751
p.68	53.46	1.12	45.67	0.00	100.25	456
p.75	69.49	0.97	29.69	0.00	100.15	296
p.76	79.38	0.58	20.59	0.00	100.55	205
p.77	55.52	1.22	43.40	0.00	100.14	433
p.78	27.79	6.55	66.02	0.00	100.36	658
p.79	10.49	23.18	66.37	0.00	100.04	663

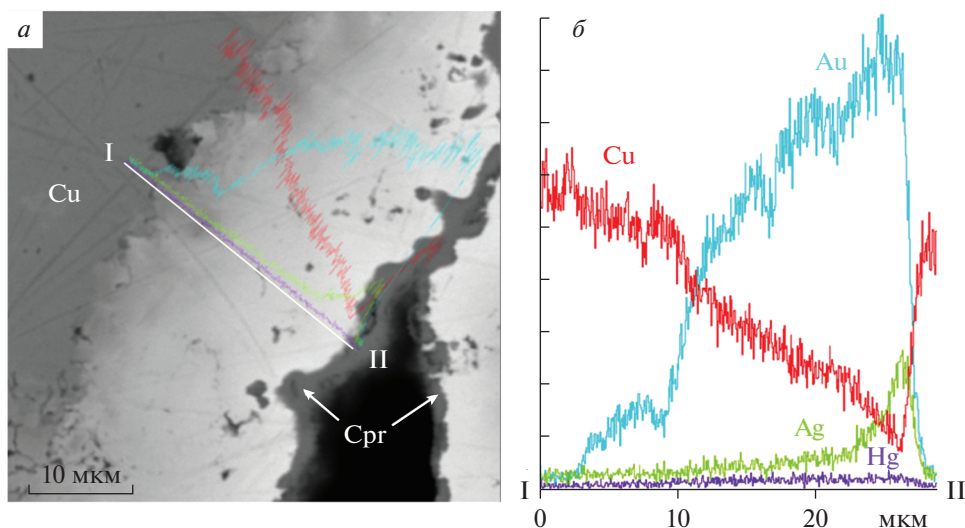


Рис. 3. Распределение элементов по профилю I–II, пересекающему реакцию зону на контакте самородной меди (Cu) и каймы ажурного золота. *a* – снимок на СЭМ в режиме BSE и положение профиля, *б* – интенсивность линий AuM α , AgL α , CuK α и HgL α вдоль профиля. На внешней части каймы развит куприт (Cpr).

Fig. 3. Distribution of elements along profile I–II, crossing the reaction zone at the contact of native copper (Cu) and openwork gold rim. *a* – SEM image in BSE mode and profile position, *б* – intensity of the AuM α , AgL α , CuK α , and HgL α lines along the profile. Cuprite (Cpr) is developed on the outer part of the rim.

На профилях фиксируется двухслойное строение реакционной диффузионной зоны. В слое монокристаллического строения, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, которые в следующем кавернозном слое сменяются составами с постепенно возрастающим содержанием серебра.

Диаграмма Au–Ag–Cu, на которую вынесены все имеющиеся анализы, иллюстрирует динамику взаимодиффузии Au и Cu в реакционных зонах контактов самородной меди и ажурного золота (рис. 4). Золото диффундирует в самородную медь постепенно вплоть до достижения эквиатомного состава AuCu. В качестве промежуточной стабильной фазы образуется медистое золото, отвечающее по составу твердым растворам на основе интерметаллида AuCu₃ (аурикуприд) с полем, простирающимся от AuCu₃ до AuCu₅. Серебро при замещении меди золотом практически не участвует в диффузионном процессе в реакционной зоне вплоть до достижения состава AuCu₂ (не более 1.3 ат. % Ag). Затем содержание Ag в фазах реакционной зоны возрастает до 15 ат. % для фаз эквиатомного состава AuCu. В (Au, Ag) твердом растворе, слагающем ажурное золото, медь замещает до 20% атомов золота при практически инертном поведении серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многочисленными экспериментальными работами по исследованию взаимной диффузии для металлических систем, представленных непрерывными твердыми растворами, диффузионный слой характеризуется непрерывным изменением состава. В тоже время в системах с интерметаллическими соединениями в диффузионном слое образуются слои интерметаллических соединений, соответствующих их диаграмме состояний (Бокштейн, 1978).

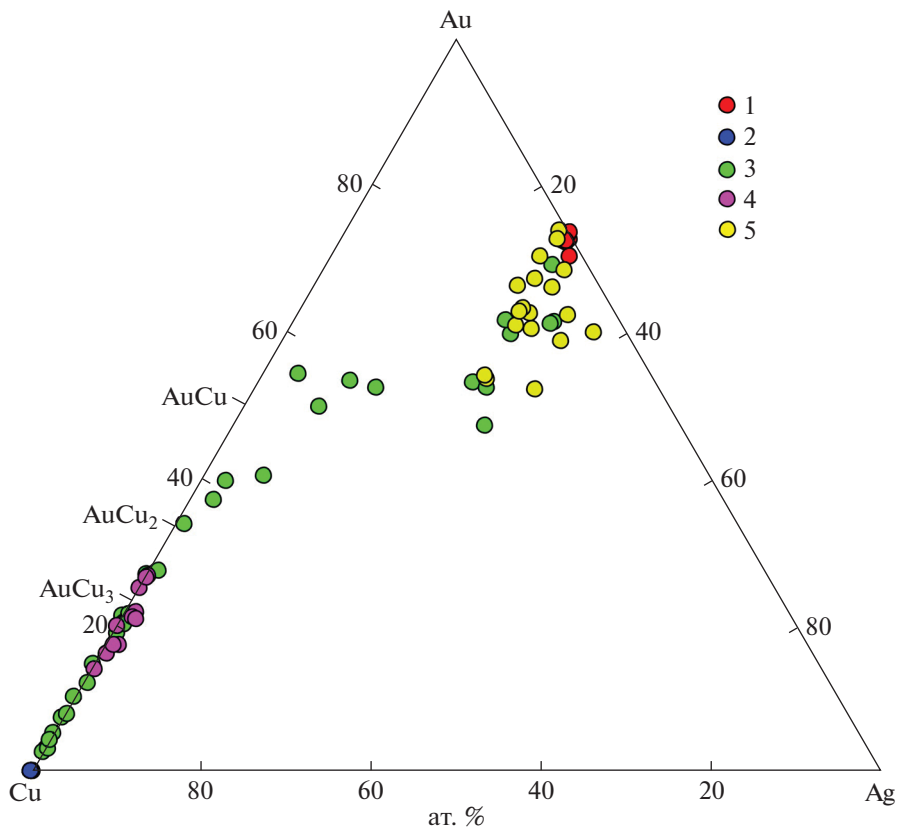


Рис. 4. Состав самородных фаз на диаграмме Au–Ag–Cu. 1 – самородное золото, 2 – самородная медь, 3 – фазы реакционной зоны, 4 – медистое золото, 5 – ажурное золото.

Fig. 4. Composition of native phases on the Au–Ag–Cu diagram. 1 – native gold, 2 – native copper, 3 – phases of the reaction zone, 4 – cuprous gold, 5 – openwork gold.

Экспериментально процессы диффузии и взаимодиффузии на контактах металлических золота и меди изучены достаточно детально для температур $>350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Моисеенко и др., 2002; Ravi, Paul, 2012; и др.). Низкотемпературные условия практически недоступны для экспериментального изучения из-за малых скоростей диффузии в тугоплавких металлах и минералах. Исключение составляют эксперименты для систем золота с легкоплавкими металлами, такими как Pb и Bi. Для этих систем установлено, что на границе металлических золота со свинцом и висмутом в условиях пониженных температур, вплоть до криогенных, реакционный слой не образуется, а имеет место субструктурная деструкция золота с образованием субмикроструктур, усиливающаяся при динамическом воздействии (Рождествина и др., 2007; Рождествина, 2020a, 2020b). При этом деструкция золота сопровождается на начальной стадии перемещением (диффузией) атомов примеси к границам субмикроструктур и формированию эвтектоидных смесей фаз с участием интерметаллидов (например $\text{Pb} + \text{AuPb}_3$), а затем при стабилизации условий преобразования поликомпонентных смесей фаз в моноэлементные смеси.

В рамках проведенного нами исследования мы полагаем, что изученный нами агрегат гипергенных самородных золота и меди был изначально представлен сростаниями

блеклой руды в сростании с самородным золотом и кварцем, что согласуется с присутствием включений этих минералов в первичном золоте (Переляев, 1951). Окисление первичного агрегата блеклой руды и золота в зоне гипергенеза привело к переходу меди и частично золота в раствор и последующему отложению из него зерен самородной меди и формированию на них каемок вторичного “ажурного” золота в восстановительных условиях. Процесс завершился сменой восстановительных условий окислительными и образованием куприта.

Исходя из диаграммы состояния системы Au–Cu (Федоров, Волков, 2016), при температурах ниже 400 °С в зоне взаимной диффузии должны быть устойчивыми три упорядоченные фазы – AuCu₃, AuCu и Au₃Cu. В изученном нами образце в реакционной зоне наблюдается образование относительно гомогенной фазы, представленной твердым раствором на основе соединения AuCu₃ и промежуточных фаз между AuCu₃ и AuCu. Фаза Au₃Cu не образуется. Зафиксированный на диаграмме Au–Ag–Cu излом тренда химического состава реакционной зоны в области эквиатомного состава (см. рис. 4), сопряжен с вовлечением в диффузионные процессы серебра и диффузии меди в Au–Ag твердые растворы. При высоких температурах для системы Au–Cu в диапазоне составов 40–50 ат. % Cu установлены максимальные скорости диффузии (Ravi, Paul, 2012). В этом же диапазоне составов отмечается минимальная температура ликвидуса в системе Au–Cu около 44 ат. % Cu при 910 °С.

Велик соблазн использовать состав и ширину реакционных диффузионных зон для оценки скорости диффузии при низких температурах (температуры гипергенных процессов можно оценить из их значений в неглубоких горных выработках, т.е. пределах 0–10 °С) или времени их формирования. Однако анализ имеющихся в литературе данных указывает на то, что подобные оценки практически неосуществимы вследствие множественности факторов, влияющих на скорость диффузии. Отметим лишь некоторые из них.

Прежде всего, мы не можем объективно оценить – идет ли речь об объемной взаимной диффузии меди и золота или диффузии по границам зерен и дефектам кристаллической решетки. Коэффициенты диффузии меди в золоте и золота в меди также могут различаться. Так, в экспериментах по взаимной диффузии меди и золота при 733–857 °С показано, что коэффициент примесной диффузии Cu в Au выше, чем коэффициент диффузии примеси Au в Cu (Ravi, Paul, 2012).

Оценка скоростей взаимодиффузии золота и меди, полученных при высоких температурах не может быть также рассчитана путем экстраполяции их значений в область более низких температур, что было показано в (Ravi, Paul, 2012). В частности, в этой работе установлены более высокие скорости диффузии при 350 °С, нежели при 600–850 °С, которые связываются со сменой механизма объемной диффузии на диффузию по границам зерен. Доминирование механизма пограничной диффузии над объемной наблюдается и при повышенных температурах в случае присутствия в зоне взаимодиффузии золота и меди жидкой фазы. Золото при этом проникает в медь, образуя в пограничном слое разрастающиеся зародыши (Моисеенко и др., 2002).

ВЫВОДЫ

1. Полученные нами данные указывают на возможность протекания процессов взаимодиффузии на контактах самородных золота и меди в низкотемпературных природных условиях зоны гипергенеза.

2. Ширина реакционной зоны на контактах зерен гипергенных зерен самородной меди и вторичного золота кавернозного строения достигает размеров до 20 мкм, а сама она имеет двухслойное строение. В слое, примыкающем к зерну меди, образуются бинарные Au–Cu составы, представленные твердыми растворами на основе соединения AuCu₃, а также обогащенные серебром промежуточные фазы между AuCu₃ и Au–Cu. В слое, примыкающем к кавернозному золоту, проявлена диффузия меди в Au–Ag твердые растворы до достижения ими состава (Au, Ag)Cu.

3. В целом изученный нами фазовый состав реакционной зоны согласуется с общими закономерностями формирования состава диффузионного слоя в бинарных металлических системах в соответствии с диаграммами их состояний, т.е. образования интерметаллидов AuCu_3 , AuCu и Au_3Cu . Присутствие в составе контактирующих металлов золото-серебряного твердого раствора обусловило вовлечение в диффузионные процессы серебра в области эквиатомного состава и, как следствие, отсутствия в реакционной зоне интерметаллида Au_3Cu .

4. Вследствие множественности факторов, влияющих на диффузионные процессы, оценка времени и реальных скоростей взаимодиффузии меди и золота в низкотемпературных условиях не может быть полностью достоверной.

Исследования проведены в рамках тем НИР ИГГ УрО РАН (№ государственной регистрации АААА-А18-118052590028-9) и ИЭМ РАН (FMUF-2022-0003). Использовались оборудование ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН, дооснащение и комплексное развитие которого осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 247 с.
- Демин Ю.И., Сергеева Н.Е. Межфазовые диффузионные зоны в рудообразующих минералах как показатель интенсивности преобразования колчеданных месторождений // Геология рудных месторожд. 1981. № 5. С. 65–78.
- Моисеенко В.Г., Палажченко В.И., Макеева Т.Б. Особенности аккумуляции золота на медной подложке // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 376–378.
- Мурзин В.В., Малюгин А.А. Типоморфизм золота зоны гипергенеза (на примере Урала). Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. 96 с.
- Переляев А.П. Ассоциация самородного золота и самородной меди супергенного происхождения // ЗВМО. 1951. № 4. С. 289–291.
- Покровский П.В., Сандлер Г.А., Чесноков Б.В., Берзон Р.О., Александров А.И., Баранников А.Г., Хрытова Р.Г. Особенности распределения серебра, железа, меди и висмута в самородном золоте некоторых уральских месторождений / Труды Института геологии и геохимии. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. Вып. 131. С. 120–124.
- Рождествина В.И., Мудровский Е.А., Левицкий Ю.Т. Контактный массоперенос и фазообразование в системе Au-Pb // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 8. С. 917–923.
- Рождествина В.И. Твердофазные взаимодействия в системе Bi-Au // Физика твердого тела. 2020а. Т. 62. № 3. С. 351–363.
- Рождествина В.И. Твердофазная низкотемпературная эволюция бинарной системы Pb-Au : через контактные взаимодействия к интерметаллидам, через деструктуризацию к новому многоэлементному состоянию // Физика твердого тела. 2020б. Т. 62. № 11. С. 1755–1768.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Полонов Ю.А. Месторождения золота Урала. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2001. 622 с.
- Федоров П.П., Волков С.Н. Фазовая диаграмма системы Au-Cu // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809–812.
- Чеботарев Г.М., Волков Ю.А. Исследование состава включений золота в тонкозернистом арсенопирите из Мурунтау (методом локального рентгеноспектрального микроанализа) // Записки Узб. Отд. ВМО. Вып. 27. Ташкент: ФАН Уз ССР, 1973. С. 32–37.

Diffusion Processes at Contacts of Native Gold and Copper in the Oxidation Zone of the Anninskoe Deposit in the Middle Urals

V. V. Murzin^{a, *} and D. A. Varlamov^{b, **}

^aZavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Akademika Vonsovskogo Str., 15, Ekaterinburg, 620110 Russia

^bInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Academician Ossipyan Str. 4, Chernogolovka town, Moscow district, 142432 Russia

*e-mail: murzin@igg.uran.ru

**e-mail: dima@iem.ac.ru

An aggregate of Cu–Au phases formed during the decomposition of fahlore under hypergenesis conditions was studied using local microanalysis methods. The aggregate is composed of grains of primary native gold (fineness 814–834, up to 1 wt % Hg) and supergene native copper with a rim of secondary openwork (cavernous) gold up to 50 μm thick (fineness 677–838, up to 2.3 wt % Hg). The intergranular space in copper aggregates remains hollow or filled with iron oxides and cuprite. Between the main body of grains of native copper and the rim of openwork gold, there is a reaction diffusion zone up to 20 μm wide. The concentration profiles of the elements show a two-layer structure of the reaction diffusion zone. In the monolithic layer adjacent to the copper grain, binary Au–Cu compositions are formed, which in the next cavernous layer are replaced by compositions with a gradually increasing silver content. Gold diffuses into native copper gradually, up to reaching the equiatomic composition of AuCu. As an intermediate stable phase, solid solutions are formed based on the AuCu₃ intermetallic compound with a composition field extending from Au–Cu₃ to AuCu₅. Silver, when copper is replaced by gold, does not participate in the diffusion process until the AuCu₂ composition is reached (no more than 1.3 at % Ag). Then the content of Ag in the phases of the reaction zone increases to 15 at % for the phases of the equiatomic composition AuCu. In openwork gold, copper replaces up to 20% of gold atoms with the inert behavior of silver. The phase composition of the reaction zone is generally consistent with the state diagram of the Au–Cu system with intermetallic compounds AuCu₃, Au–Cu and Au₃Cu, however, the presence of Au–Ag solid solution in the composition of the contacting metals led to the involvement of silver in the diffusion processes in the region of equiatomic composition and, as a consequence, the absence of silver in reaction zone of Au₃Cu intermetallide.

Keywords: interdiffusion, copper, gold, reaction zone, hypergenesis zone, solid solutions, intermetallic compounds

REFERENCES

- Bokstein B.S.* Diffusion in metals. Moscow: Metallurgy, **1978**. 247 p. (*in Russian*).
- Chebotaev G.M., Volkov Yu.A.* Investigation of the composition of gold inclusions in fine-grained arsenopyrite from Muruntau (by the method of local X-ray microanalysis). *Zapiski Uzb. Dep. VMO*. Iss. 27. Tashkent: FAN UzSSR, **1973**. P. 32–37 (*in Russian*).
- Demin Yu.I., Sergeeva N.E.* Interphase diffusion zones in ore-forming minerals as an indicator of the intensity of transformation of pyrite deposits. *Geol. Ore Deposits*. **1981**. N 5. P. 65–78 (*in Russian*).
- Fedorov P.P., Volkov S.N.* Au–Cu Phase Diagram. *Russian J. Inorganic Chem.* **2016**. Vol. 61(6). P. 772–775.
- Moiseenko V.G., Palazhchenko V.I., Makeeva T.B.* Peculiarities of gold accumulation on copper substrate. *Doklady Earth Sci.* **2002**. Vol. 386. N 7. P. 835–837.
- Murzin V.V., Malyugin A.A.* Typomorphism of gold in the hypergenesis zone (on the example of the Urals). Sverdlovsk: Ural Scientific Center AN USSR, **1987**. 96 p. (*in Russian*).
- Pereleyaev A.P.* Association of native gold and native copper of supergene origin. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1951**. Vol. 80. N 4. P. 289–291 (*in Russian*).
- Pokrovsky P.V., Sandler G.A., Chesnokov B.V., Berzon R.O., Aleksandrov A.I., Barannikov A.G., Khrypova R.G.* Features of the distribution of silver, iron, copper and bismuth in native gold of some Ural deposits. In: *Proc. Inst. Geology and Geochemistry*. Sverdlovsk: Ural Scientific Center AN USSR, **1977**. Iss. 131. P. 120–124 (*in Russian*).
- Ravi R., Paul A.* Diffusion mechanism in the gold-copper system. *J. Mater. Sci.: Mater Electron.* **2012**. Vol. 23. P. 2152–2156.
- Rozhdestvina V.I.* Solid-Phase Interactions in the Bi–Au System. *Phys. Solid State*. **2020a**. Vol. 62(3). P. 401–413.
- Rozhdestvina V.I.* Solid-Phase Low-Temperature Evolution of the Binary Pb–Au System: Via Contact Interactions to Intermetallic Compounds, through the Destructurization to a New Multielemental State. *Phys. Solid State*. **2020b**. Vol. 62(11). P. 1973–1986.
- Rozhdestvina V.I., Mudrovskii E.A., Levitskii Yu.T.* Contact mass transfer and phase formation in the Au–Pb system. *Inorganic Materials*. **2007**. Vol. 43(8). P. 816–821.
- Sazonov V.N., Ogorodnikov V.N., Koroteev V.A., Polenov Yu.A.* Ural gold deposits. Yekaterinburg: UGGGA, **2001**. 622 p. (*in Russian*).

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНО–ТОРИЙ–НИОБИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ АЛЬБИТОВЫХ СИЕНИТАХ ПАНЭЯВРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2022 г. Д. чл. М. Н. Петровский*

*Геологический институт КНЦ РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская область, 184209 Россия*

**e-mail: petrovskiy@geoksc.apatity.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 23.08.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Статья посвящена первым результатам геохимического и минералогического изучения рудной минерализации пород неогарнейского Панэяврскогo щелочного массива. Главная фаза массива представлена щелочными альбитовыми сиенитами, которые характеризуются повышенными содержаниями LREE (6420 г/т), ΣREE (6710 г/т), Nb (880 г/т), Th (485 г/т), U (87 г/т). Установлено, что редкие металлы сконцентрированы в пирохлоре, монаците, торите и чевкините-(Ce). Полученные данные увеличивают перспективы редкометалльного оруденения Мурманского неогарнейского кратона.

Ключевые слова: сиениты, пирохлор, монацит, торит, чевкинит-(Ce), неогарней, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605522060041

Современная промышленность не может обойтись без редкоземельных элементов (REE). Эти элементы часто называют “зелеными металлами” вследствие их определяющей роли при производстве ветровых электрогенераторов, электромобилей, автомобильных и промышленных катализаторов, препятствующих токсичным выбросам в атмосферу, энергосберегающих источников света и других высоко-экологичных продуктов. Поэтому не удивительно, что на протяжении последних десятилетий наблюдается устойчивый рост рыночных потребностей в этом сырье. Российская промышленность основной объем своих потребностей в редкоземельных элементах удовлетворяет за счет импорта концентрата REE из Китая. В связи с этим достаточно очевидна необходимость развития собственного ресурсного потенциала REE, и не только за счет известных месторождений, но и за счет малоизученных объектов. Таким объектом может служить и Панэяврский щелочной массив, открытый автором в 2004 г. (Петровский и др., 2009). Массив сложен щелочными габбро, щелочными альбит-ортоклазовыми и альбитовыми сиенитами. Он относится к неогарнейской серии щелочных габбро – нефелиновых сиенитов – щелочных сиенитов – щелочных кварцевых сиенитов (Петровский, Петровская, 2017; Петровский, 2019).

Щелочные альбитовые сиениты содержат минералы ниобия, тория, редкоземельных элементов. Их содержания достигают нескольких процентов (например, содержание пирохлора – 2%, монацита – 1%). Наибольшие содержания редких элементов составляют (мас. %): REE 0.67, Nb 0.1, Th 0.05. В связи с этим изучение Панэяврскогo

массива имеет важное значение для уточнения редкометального ресурсного потенциала Кольской щелочной провинции.

В настоящей статье приводятся новые данные о геохимических особенностях пород массива и дается характеристика редкометальной REE-Th-Nb минерализации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований послужила коллекция образцов, отобранных автором при проведении полевого геологического изучения Панэяврского массива в 2004 г. Химический состав пород определялся методом классического количественного анализа в химико-аналитической лаборатории ГИ КНЦ РАН (аналитик Л.И. Константинова). Содержания редких и рассеянных элементов определялось ICP-MS методом в лаборатории спектрометрических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН (аналитик Елизарова И.В.). Минеральный состав пород изучался с помощью оптического микроскопа AxioPlan. Состав минералов – при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсным спектрометром Röntec и электронно-зондового микроанализатора Cameca MS-46 (аналитик А.В. Базай) в лаборатории физических методов ГИ КНЦ РАН.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАССИВА

Панэяврский массив, как Низзяврский щелочной массив (Петровский, 2019), располагается в пределах Иоканьгского блока Мурманского неоархейского кратона. Его размещение контролируется узлом пересечения разломов субширотного, северо-западного и северо-восточного простираний. На современном эрозионном срезе массив представляет собой изометричный шток, сложенный двумя интрузивными фазами, контрастными по своему петрографическому составу (рис. 1). Размеры штока в плане составляют 0.85×1.5 км. Южная часть массива сложена щелочными альбит-ортотлазовыми сиенитами 2-й интрузивной фазы, основная часть массива – щелочными мезократовыми альбитовыми сиенитами 3-й интрузивной фазы. Альбитовые сиениты на контакте с вмещающими плагиогранитами, в узкой зоне (2–3 м), иногда обогащаются кварцем и приобретают лейкократовый облик. Ранняя (условно 1-я) фаза массива представлена ксенолитами щелочных габбро, обнаруженных в сиенитах 2-й и 3-й фаз.

Возраст формирования массива определен U-Pb методом по циркону из альбитовых сиенитов. Он равен 2653 ± 9 млн лет (Петровский и др., 2009) и соответствует возрасту других массивов неоархейской формации щелочных габбро – нефелиновых сиенитов – щелочных сиенитов – щелочных кварцевых сиенитов Кольского полуострова: Чагвеуайвского (2667 ± 4 – 2601 ± 12 млн лет; Петровский, Петровская, 2018), Низзяврского (2656 ± 3 млн лет; Петровский, 2019), Репьявр-Поркозерского (2668 ± 7 млн лет; Чашин, Баянова, 2013). Расположенный севернее него Островной щелочной массив шошониновой серии (рис. 1), имеет более древний возраст, равный 2.73–2.72 млрд лет (Петровский, Петровская, 2009, 2017).

Вмещающими породами для Панэяврского массива служат позднеархейские мигматизированные плагиограниты с возрастом 2.75 млрд лет (Козлов и др., 2006). Породы массива обладают автономными внутренними структурами, несогласными со структурой вмещающих пород. В отличие от массивных сиенитов 2-й фазы, альбитовые сиениты 3-й фазы имеют линейно-плоскостную ориентировку крупных таблитчатых кристаллов альбита и игольчатых кристаллов клинопироксена и амфибола, субсогласную с плоскостью контакта. Контакты массива с вмещающими породами резкие, секущие с крутым и субвертикальным положением контактовых поверхностей, срезающих гнейсовидность и мигматитовую полосчатость плагиогранитов. Во вмещающих породах наблюдаются жилы альбитовых сиенитов. Сами породы массива секутся дайкой пойкилофитовых долеритов с возрастом 1908 ± 60 млн лет (Арзамасцев и др., 2009).

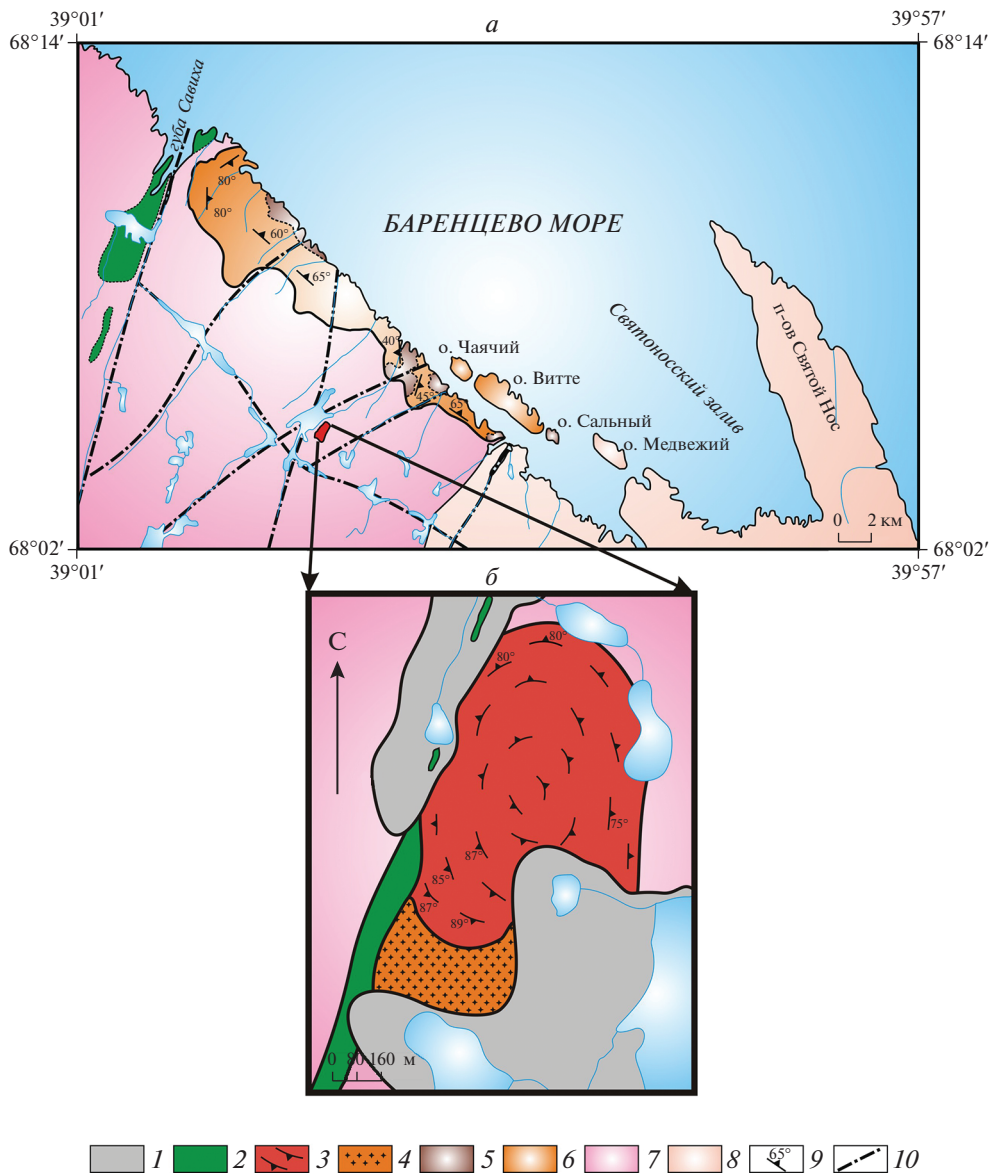


Рис. 1. Схемы размещения (а) и геологического строения (б) Панэяврского массива.

1 – четвертичные отложения; 2 – раннепротерозойские долериты; 3–4 – Панэяврский массив: щелочные альбитовые сиениты и альбитовые кварцевые сиениты 3-й фазы (3), субщелочные альбит-ортоклазовые сиениты 2-й фазы (4); 5–6 – Островной массив: щелочные кварцевые сиениты 2-й фазы (5), нерасчлененные субщелочные монцогаббро, монзониты и кварцевые монзониты 1-й фазы (6); 7 – мигматизированные плагиограниты; 8 – гранитоиды ТТГ-формации; 9 – элементы залегания трахитоидности; 10 – разломы.

Fig. 1. Scheme of location (a) and geological map (b) of the Panejavr massif.

1 – Quaternary deposits; 2 – Early Proterozoic dolerites; 3–4 – Panejavr massif: alkaline albite syenites and albite quartz syenites of the 3rd phase (3), subalkaline albite-orthoclase syenites of the 2nd phase (4); 5–6 – Ostrovnoy massif: alkaline quartz syenites of the 2nd phase (5), undivided subalkaline monzogabbro, monzonites and quartz monzonites of the 1st phase (6); 7 – migmatized plagiogranites; 8 – TTG-formation granitoids; 9 – elements of trachytoid structure; 10 – faults.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Щелочные габбро (эссекситы) на современном эрозионном срезе массива наблюдаются только в виде ксенолитов, встречающихся как в альбит-ортоклазовых, так и в альбитовых сиенитах. Они представляют собой темно-зеленые, почти до черных, массивные среднезернистые породы. Минеральный состав (об. %): клинопироксен (омфациит) 33–51, амфибол (магнезиогастингисит) 5–10, биотит 3–6, олигоклаз-андезин 22–27, ортоклаз 11–23, нефелин + натролит 4–9, апатит 0.5–2.5, титаномагнетит 1–2, бадделеит <1.

Щелочные альбит-ортоклазовые сиениты представляют собой равномерно-зернистые, среднезернистые породы с массивной текстурой серого и темно-серого цвета. Структура пород гипидиоморфнозернистая или аллотриоморфнозернистая. Минеральный состав (об. %): клинопироксен изменяющегося состава (от авгита в ядерных частях зерен до эгирин-авгита в краевых частях) 4–6, биотит 9–12, ортоклаз 57–61, альбит 21–25, кварц 0–2. Содержание апатита в этих породах достигает 1%, циркона – 3%, титаномагнетита – 2%, титанита – 3%. Отмечаются единичные зерна алланита.

Щелочные альбитовые сиениты представляют собой мезократовые породы интрузивного облика зеленовато-серого с розоватым оттенком цвета. Имеют крупно-среднезернистую, порфириовидную структуру и трахитоидную текстуру. Порфириовые вкрапленники представлены амфиболом. Структура основной массы гипидиоморфнозернистая, в зонах развития сахаровидного альбита – гранобластовая. В основной массе наблюдаются идиоморфные, часто ориентированные таблитчатые зерна альбита, между которыми развиты кварц, темноцветные и аксессуарные минералы. Минеральный состав (об. %): клинопироксен (в крупных зернах варьирующий от эгирин-авгита в ядерных частях до эгирина в краевых частях, а в мелких игольчатых зернах представленный только эгирином) 2–5, амфибол (катофорит) 10–28, альбит и альбит-антипертит 60–68. Содержание кварца варьирует от единичных зерен до 4%, в приконтактных разновидностях достигает 7.5–8%. Содержание ильменита поднимается до 2%, циркона – 1%, апатита – 1.5%, пирохлора – 2%, монацита – 1%. Количество торита и чевкинита-Se не превышает 0.1%.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОД

Данные о химическом составе пород Панэяврского массива приведены в табл. 1. Петрохимически щелочные габбро являются низко-железистыми породами ($Fe\# = 32–45$ ат. %), калий-натровой щелочной серии ($n = 54–63$ ат. %) ¹. На высокую щелочность пород указывают: высокое содержание суммы Na_2O и K_2O (6–9 мас. %), коэффициент агапайности пород равный 0.77–0.98, недонасыщенность кремнеземом (породы содержат нормативный и модалный нефелин). На классификационной диаграмме TAS фигуративные точки составов щелочных габбро располагаются в областях щелочных габбро и монцонитов (рис. 2).

Для щелочных альбит-ортоклазовых сиенитов характерны: высокий коэффициент агапайности ($K_{агп} = 0.89–0.99$) и умеренная железистость ($Fe\# = 52–57$ ат. %). По соотношению щелочей они относятся к щелочной K-Na серии ($n = 37–46$ ат. %), по насыщенности кремнеземом – к оливин-нормативной группе. На классификационной диаграмме TAS фигуративные точки составов альбит-ортоклазовых сиенитов, большей частью, располагаются в области щелочных сиенитов (рис. 2).

Щелочные альбитовые сиениты характеризуются высокими: железистостью ($Fe\# = 72–80$ ат. %) и щелочностью ($K_{агп} = 1.14–1.53$). Они относятся к щелочной натровой серии ($n = 83–90$ ат. %), а по насыщенности кремнеземом отвечают кварц-нормативной группе. На классификационной диаграмме TAS фигуративные точки составов по-

¹ $n = 100Na_2O/(Na_2O + K_2O)$ – тип щелочности по: Дубровский, 2002.

Таблица 1. Содержания петрогенных (мас. %) и редких (г/т) элементов в породах Панэяврского массива**Table 1.** Content of major (wt %) and trace (ppm) elements in rocks of the Panejavr massif

Ком- понент	Образцы											
	120/04	122/04	123/04	123- 1/04	123- 2/04	123- 3/04	123- 4/04	115/04	117/04	118/04	128- 3/04	128- 4/04
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	49.51	48.72	48.67	49.20	49.26	48.35	53.81	57.83	56.69	58.36	59.05	57.67
TiO ₂	1.48	2.03	2.27	1.97	1.90	3.29	3.02	1.04	1.18	1.12	0.65	0.94
Al ₂ O ₃	9.44	10.26	10.90	10.98	10.15	11.62	11.43	15.40	13.70	15.05	14.00	13.95
Fe ₂ O ₃	2.64	4.43	4.11	3.76	3.77	4.64	3.01	3.11	2.68	3.02	2.32	2.71
FeO	8.80	6.51	6.59	6.26	7.22	7.18	7.84	3.79	6.09	3.87	5.18	5.66
MnO	0.19	0.15	0.18	0.20	0.20	0.14	0.12	0.12	0.15	0.15	0.13	0.17
MgO	12.98	10.65	10.79	11.19	12.13	7.53	8.13	3.16	4.07	3.09	3.65	3.40
CaO	6.89	8.68	6.95	7.48	6.88	8.64	8.71	3.58	4.12	3.13	3.10	3.23
Na ₂ O	2.92	3.16	3.80	2.74	2.71	3.45	3.27	3.92	3.18	4.15	3.07	3.75
K ₂ O	3.24	2.76	2.89	3.55	3.59	3.06	3.09	6.77	6.95	6.84	7.74	7.09
P ₂ O ₅	0.17	0.18	0.24	0.15	0.23	0.40	0.38	0.23	0.17	0.25	0.19	0.20
S	0.05	0.08	0.03	0.08	0.04	0.04	0.06	0.08	0.10	0.08	0.08	0.06
F	0.13	0.05	0.17	0.14	0.13	0.05	0.02	0.09	0.09	0.07	0.10	0.09
H ₂ O ⁻	0.21	0.58	0.56	0.54	0.28	0.29	0.21	0.30	0.27	0.28	0.32	0.38
H ₂ O ⁺	1.26	1.71	1.76	1.69	1.48	1.22	0.55	0.50	0.53	0.53	0.40	0.41
Сумма	99.91	99.95	99.91	99.93	99.97	99.90	99.99	99.92	99.97	99.99	99.98	99.96
Rb	—	264	—	—	—	—	221	—	597	—	710	—
Ba	—	1357	—	—	—	—	1850	—	2135	—	1810	—
Sr	—	715	—	—	—	—	1686	—	105	—	729	—
Ta	—	2.03	—	—	—	—	2.01	—	0.04	—	0.43	—
Nb	—	46	—	—	—	—	61	—	16	—	17	—
Hf	—	11.4	—	—	—	—	20.6	—	58	—	47	—
Zr	—	388	—	—	—	—	443	—	1291	—	2004	—
Y	—	19	—	—	—	—	30	—	50	—	26	—
Th	—	4.9	—	—	—	—	5.2	—	6.2	—	9.3	—
U	—	8.5	—	—	—	—	9.0	—	14	—	15	—
La	—	52	—	—	—	—	67	—	115	—	331	—
Ce	—	127	—	—	—	—	164	—	172	—	424	—
Pr	—	16	—	—	—	—	30	—	23	—	27	—
Nd	—	60	—	—	—	—	81	—	91	—	84	—
Sm	—	11	—	—	—	—	15	—	15	—	18	—
Eu	—	2.29	—	—	—	—	3.26	—	3.65	—	7.34	—
Gd	—	8.71	—	—	—	—	9.63	—	13.41	—	11.62	—
Tb	—	2.91	—	—	—	—	2.81	—	1.53	—	1.44	—
Dy	—	4.7	—	—	—	—	8.1	—	8.14	—	9.62	—
Ho	—	1.86	—	—	—	—	2.16	—	1.42	—	2.19	—
Er	—	2.9	—	—	—	—	5.4	—	3.8	—	6.3	—
Tm	—	0.4	—	—	—	—	1.1	—	0.5	—	0.8	—
Yb	—	2.5	—	—	—	—	5.0	—	3.1	—	5.3	—
Lu	—	0.46	—	—	—	—	0.91	—	0.47	—	0.77	—

Таблица 1. Окончание

Ком- понент	Образцы										
	129/04	119/04	124/04	124- 2/04	125/04	125- 1/04	126- 1/04	126- 2/04	126- 3/04	126- 4/04	127- 1/04
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
SiO ₂	58.15	60.83	62.39	62.43	64.91	59.83	61.61	61.03	61.07	62.08	60.41
TiO ₂	0.88	1.12	0.87	0.86	0.73	1.48	0.94	0.79	0.93	0.84	1.91
Al ₂ O ₃	13.92	13.08	14.02	13.54	12.42	12.97	13.59	13.25	12.39	12.13	12.94
Fe ₂ O ₃	2.44	4.14	3.40	2.54	3.24	4.90	3.45	2.27	3.60	3.71	3.55
FeO	5.50	3.95	2.86	4.68	2.55	3.64	3.33	5.02	4.22	4.32	4.22
MnO	0.05	0.05	0.02	0.14	0.04	0.10	0.03	0.03	0.13	0.14	0.08
MgO	4.03	1.38	1.16	1.19	1.01	1.19	1.27	1.30	1.59	1.07	1.02
CaO	3.08	3.30	2.91	2.40	2.00	3.41	2.73	3.21	2.58	2.52	2.53
Na ₂ O	2.88	8.81	8.16	8.41	9.96	8.43	9.31	8.97	9.31	9.88	8.65
K ₂ O	7.84	1.85	2.37	2.43	1.77	2.50	2.52	2.58	2.44	2.14	2.78
P ₂ O ₅	0.15	0.26	0.05	0.04	0.10	0.29	0.07	0.22	0.06	0.06	0.05
S	0.10	0.02	0.06	0.07	0.06	0.07	0.11	0.03	0.02	0.06	0.08
F	0.06	0.44	1.01	0.83	0.51	0.45	0.46	0.57	1.08	0.53	1.00
H ₂ O ⁻	0.32	0.28	0.30	0.12	0.24	0.37	0.16	0.28	0.16	0.22	0.36
H ₂ O ⁺	0.56	0.34	0.50	0.30	0.41	0.34	0.39	0.38	0.36	0.27	0.58
Сумма	99.96	99.95	100.08	99.98	99.95	99.97	99.97	99.93	99.94	99.97	100.16
Rb	—	—	173	—	—	—	—	—	118	—	189
Ba	—	—	810	—	—	—	—	—	684	—	525
Sr	—	—	3708	—	—	—	—	—	4352	—	3701
Ta	—	—	4.72	—	—	—	—	—	5.59	—	5.31
Nb	—	—	583	—	—	—	—	—	882	—	710
Hf	—	—	78	—	—	—	—	—	91	—	63
Zr	—	—	945	—	—	—	—	—	987	—	932
Y	—	—	557	—	—	—	—	—	470	—	410
Th	—	—	458	—	—	—	—	—	404	—	485
U	—	—	85	—	—	—	—	—	77	—	87
La	—	—	1400	—	—	—	—	—	1601	—	1295
Ce	—	—	1872	—	—	—	—	—	2735	—	1308
Pr	—	—	154	—	—	—	—	—	355	—	320
Nd	—	—	1274	—	—	—	—	—	1632	—	1579
Sm	—	—	71	—	—	—	—	—	74	—	72
Eu	—	—	16.43	—	—	—	—	—	19.47	—	19.53
Gd	—	—	84.16	—	—	—	—	—	78.52	—	80.96
Tb	—	—	11.95	—	—	—	—	—	22.27	—	21.22
Dy	—	—	73.1	—	—	—	—	—	80.9	—	80.4
Ho	—	—	14.73	—	—	—	—	—	19.55	—	18.97
Er	—	—	46.3	—	—	—	—	—	35.8	—	35.2
Tm	—	—	7.4	—	—	—	—	—	13.7	—	10.9
Yb	—	—	52.3	—	—	—	—	—	38.1	—	34.5
Lu	—	—	7.51	—	—	—	—	—	3.52	—	6.64

Примечание. Анализы: 1–7 – щелочные габбро, 8–13 – щелочные альбит-ортоклазовые сиениты, 14–23 – щелочные альбитовые сиениты. Прочерк – содержание не определялось.

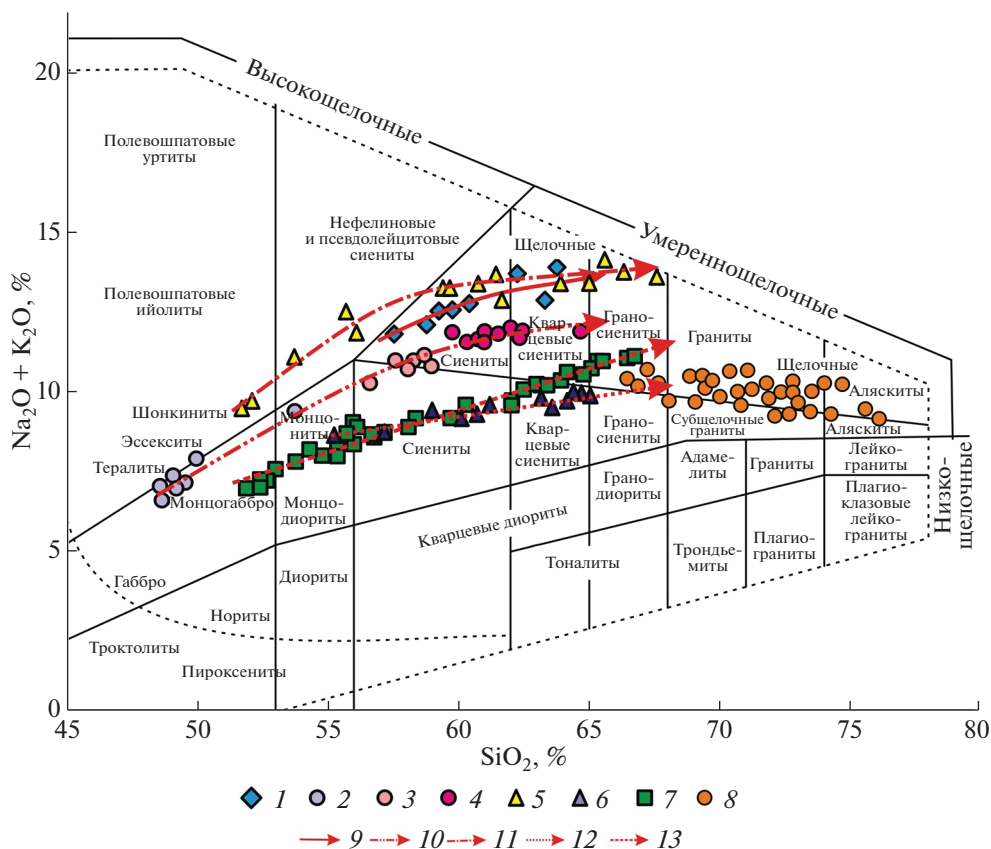


Рис. 2. Положение точек составов неархейских щелочных пород Кольской щелочной провинции на классификационной диаграмме TAS.

1–5 – серия щелочных габбро – нефелиновых сиенитов – щелочных сиенитов – щелочных кварцевых сиенитов: 1 – Низьяврский массив (Петровский, 2019); 2–4 – Панэяврский массив: щелочные габбро 1-й фазы (2), щелочные альбит-ортоклазовые сиениты 2-й фазы (3), щелочные альбитовые сиениты 3-й фазы (4); 5 – Чагвеуайвский массив (Петровский, Петровская, 2018); 6–7 – шошонитовая серия: 6 – Иокангский массив (Петровский, Петровская, 2017); 7 – Островной массив (Петровский, Петровская, 2009); 8 – серия щелочные граносиенитов – гранитов Кейвского блока (Батиева, 1976); 9–13 – тренды дифференциации: Низьяврский массив (9), Панэяврский массив (10), Чагвеуайвский массив (11), Иокангского массива (12), Островной массив (13).

Fig. 2. TAS diagram for Neoproterozoic alkaline rocks of the Kola alkaline province.

1–5 – series of alkaline gabbro – nepheline syenites – alkaline syenites – alkaline quartz syenites: 1 – Nizyavrski massif (Petrovskiy, 2019); 2–4 – Panejavr massif: alkaline gabbro of the 1st phase (2), alkaline albite-orthoclase syenites of the 2nd phase (3), alkaline albite syenites of the 3rd phase (4); 5 – Chagveuave massif (Petrovskiy, Petrovskaya, 2018); 6–7 – shoshonite series: 6 – Iokangski massif (Petrovskiy, Petrovskaya, 2017); 7 – Ostrovnnoy massif (Petrovskiy, Petrovskaya, 2009); 8 – series of alkaline granosyenites – granites of the Keivy block (Batueva, 1976); 9–13 – differentiation trends: Nizyavrski massif (9), Panejavr massif (10), Chagveuave massif (11), Iokangski massif (12), Ostrovnnoy massif (13).

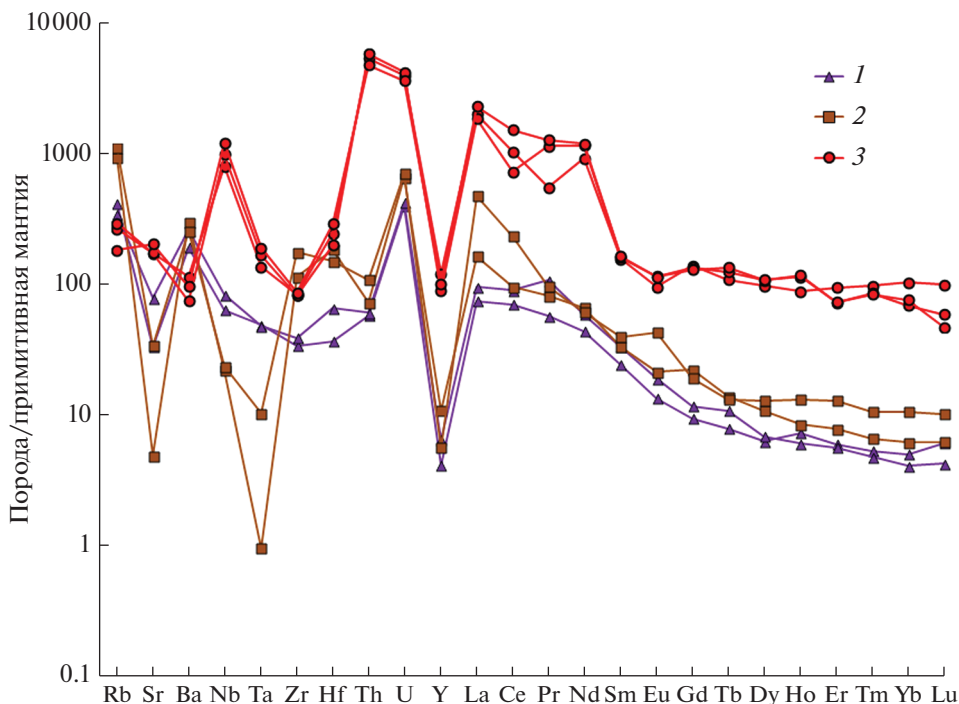


Рис. 3. Распределение нормализованных к примитивной мантии (Sum, MacDonough, 1989) редких элементов в породах Панэяврского массива.

1 – щелочные габбро, 2 – альбит-ортоклазовые сиениты, 3 – щелочные альбит-кварцевые сиениты.

Fig. 3. Distribution of trace elements normalized to primitive mantle (Sum, MacDonough, 1989) in the Panejavr massif rocks.

1 – alkaline gabbro, 2 – albite-orthoclase syenites, 3 – alkaline albite syenites.

род располагаются в областях щелочных сиенитов и щелочных кварцевых сиенитов (рис. 2).

Концентрации редких элементов в представительных образцах главных разновидностей пород Панэяврского массива приведены в табл. 1, а их распределение показано на рис. 3. Все породы массива обогащены редкими землями с резким преобладанием легких лантаноидов (LREE). О значительной фракционированности редкоземельных элементов говорит и высокое лантан-иттербиевое отношение: $(La/Yb)_N = 19.2-44.8$. Содержание LREE на два-три порядка выше хондритового. Особенно обогащены легкими лантаноидами щелочные альбитовые сиениты, что связано с присутствием в их составе минералов-концентраторов редких земель: монацита, пирохлора, торита и чевкинита-(Ce). Содержание LREE в щелочных альбитовых сиенитах достигает 6420 г/т, $\Sigma REE - 6710$ г/т, т.е. на легкие редкие земли приходится 96%.

Для всех пород массива характерны отчетливо выраженные отрицательные аномалии Sr, Ta и Y (рис. 3). Щелочные габбро и альбитовые сиениты, в отличие от альбит-ортоклазовых сиенитов, имеют отрицательные аномалии Zr и Hf. В щелочных габбро и альбит-ортоклазовых сиенитах, в отличие от альбитовых сиенитов наблюдаются – положительные аномалии Ba и отрицательные аномалии Th. Все породы массива

имеют отчетливо выраженные положительные аномалии U. Положительные аномалии Nb, Th и U в щелочных альбитовых сиенитах связаны с их пирохлор-торитовым оруденением; содержание Nb в них достигает 880 г/т, содержание Th – 485 г/т при максимальных содержаниях Ta и U – 5.6 и 87 г/т соответственно. Содержания Zr в щелочных альбит-ортоклазовых сиенитах достигают 2000 г/т, содержания Hf – 47 г/т.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОСТАВА REE–Th–Nb МИНЕРАЛОВ

В результате проведенных исследований в щелочных альбитовых сиенитах Панэярского массива установлены пирохлор, монацит, торит и чевкинит-(Ce).

Пирохлор является основной ниобиевым минералом в альбитовых сиенитах. Его содержание достигает 2 об. %, он образует неравномерную вкрапленность (рис. 4, а, б). Размер зерен минерала варьирует от 20–30 мкм до 2 мм. Окраска – бледно-желтая, иногда темно-коричневая. Форма кристаллов различна, но наиболее развиты кристаллы октаэдрического облика. Пирохлор слабо изменен и имеет зональное и блочно-секториальное внутреннее строение (рис. 4, в–е).

Химический состав изученного пирохлора изменяется слабо (табл. 2). На классификационной диаграмме Nb–Ti–Ta (Antecio et al., 2010) фигуративные точки минерала попадают в поле группы пирохлора (рис. 5, а). Согласно номенклатуре группы пирохлора (Antecio et al., 2010) он относится к гидроксикальциопирохлорам с низкими содержаниями Ta и Ti. На классификационной диаграмме Ca–Na–A-vas (вакансия в позиции Ca) все составы минерала попадают в поле магматических пирохлоров, при этом в его составе виден небольшой, но четкий дефицит Na и Ca (рис. 5, б). В сравнении с пирохлором Низьяврского массива, пирохлор Панэярского массива отличается меньшим содержанием микролитового минала компоненты (рис. 5, а), большим содержанием Ca и меньшим – Na (рис. 5, б). Можно было бы ожидать, что пирохлор из более натровых сиенитов Панэярского массива (Na_2O 8.2–10 мас. % по сравнению 4.4–5.5 мас. % в сиенитах Низьяврского массива) будет также более натровым. Но, по-видимому, химический состав пирохлора определяется атомным отношением Na/Ca в расплаве (в сиенитах Панэярского массива атомное отношение Na/Ca равно 5.1–7.1, в сиенитах Низьяврского массива – 9.1–12.5). Меньшее содержание микролитового минала в пирохлоре Панэярского массива в сравнении с Низьяврским массивом объясняется более низкой концентрацией Ta в сиенитах Панэявра (4.7–5.6 г/т) относительно сиенитов Низьявра (6.1–11 г/т).

Монацит является наиболее распространенным редкоземельным минералом в щелочных альбитовых сиенитах. Он образует обильную вкрапленность мелких зерен (1–100 мкм), тяготеет к скоплениям темноцветных минералов (рис. 6). По данным химического анализа (табл. 3), его составы отвечают двум минеральным видам. Монацит-(Ce) встречается чаще и ассоциирует с породообразующими минералами. Содержание La_2O_3 в нем варьирует от 15.6 до 17.3 мас. %, Ce_2O_3 – от 24 до 29 мас. %, он характеризуется высокими содержаниями ThO, UO_2 и Nd_2O_3 и низким содержанием CaO (табл. 3). Монацит-(La) наблюдается только в ассоциации с пирохлором (рис. 4, б) и характеризуется низкими концентрациями ThO, UO_2 и Nd_2O_3 и высоким содержанием CaO (табл. 3). Зерна монацита характеризуются однородным внутренним строением.

Торит встречается в виде единичных изометричных зерен, как в межзерновом пространстве, так и в виде включений в породообразующих минералах (рис. 7, а–д) щелочных сиенитов. Размеры его зерен варьируют от 5 до 400 мкм. По внутреннему строению торит может быть как однородным (мелкие зерна), так и блочно-секториальным (крупные зерна). Состав торита в отношении Th, U и Si выдержан, значительно варьируют только содержания Fe, Ca, Pb и REE (табл. 4). Большой интерес представляет обогащение торита легкими редкими землями, суммарное содержание которых достигает 12.9 мас. % (табл. 4). Такое обогащение LREE типично для магматического торита

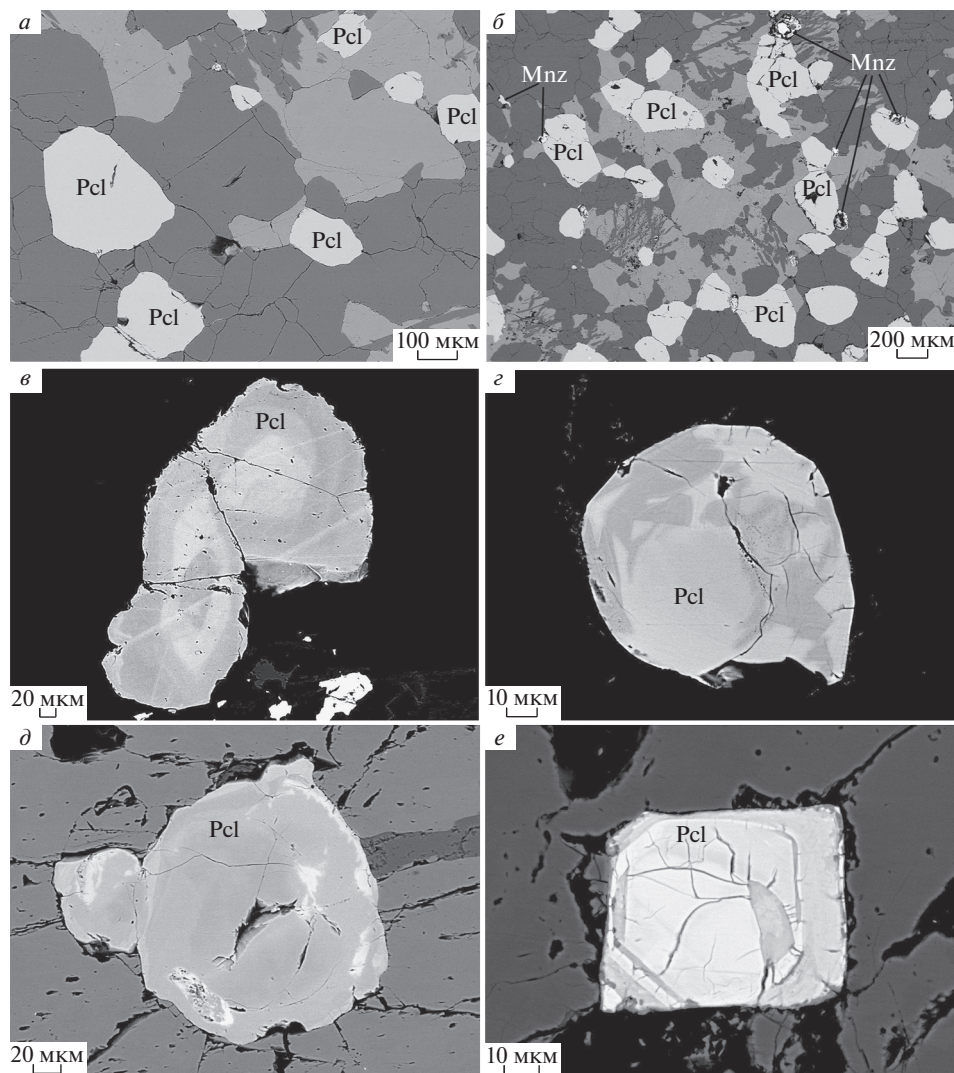


Рис. 4. Пирохлор в щелочных альбитовых сиенитах Панэяврского массива. Изображения в обратно-отраженных электронах. Pcl – пирохлор, Mnz – монацит.

Fig. 4. Pyrochlore in alkaline albite syenites of the Panejavr massif. BSE-images. Pcl – pyrochlore, Mnz – monazite.

(Forster et al., 2000; Pettke et al., 2005; Forster, 2006) и сопоставимо с содержанием редких земель в торите из гранитных пегматитов Эль-Муэрто Мексики, где их суммарное содержание достигает 14.5–24.7 мас. % REE₂O₃, а в составе лантаноидов преобладают легкие редкоземельные элементы (Prol-Ledesma et al., 2012).

Чевкинит-(Ce) встречается в виде мелких изометричных и удлиненных, пластинчатых зерен (рис. 7, *д*, *е*) размером от 1 до 50 мкм, образующих включения в альбите из щелочных сиенитов. Характеризуется выдержанным составом, содержит примеси Nb, Ta, Th, Ca и др. (рис. 4). Зерна чевкинита обладают однородным внутренним строением. Вероятно, имеет магматогенное происхождение (Macdonald et al., 2009; Bagiński et al., 2015).

Таблица 2. Представительные анализы пирохлора (мас. %) из щелочных альбитовых сиенитов Панэяврского массива**Table 2.** Reference analysis of pyrochlore (wt %) from alkaline albite syenites of the Panejavr massif

Компо- нент	124/04		126-3/04			127-1/04			
	Nb ₂ O ₅	64.24	61.95	63.39	62.05	63.75	63.20	65.10	63.28
Ta ₂ O ₅	2.54	2.80	2.10	2.23	1.45	3.12	2.05	2.02	2.00
SiO ₂	–	–	–	0.29	–	–	–	–	–
TiO ₂	4.18	4.63	4.76	4.33	3.93	4.61	3.68	4.21	4.53
ThO ₂	–	–	0.69	0.64	0.17	–	–	–	–
UO ₂	–	–	–	0.09	–	–	–	–	–
CaO	20.42	22.75	20.28	23.96	23.45	22.81	22.00	21.83	22.01
BaO	0.29	–	0.20	0.43	–	–	–	–	–
SrO	0.25	–	–	0.21	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	0.54	0.29	–	0.30	0.25	0.12	0.03	–	–
Na ₂ O	4.18	4.46	4.15	4.20	4.54	4.39	4.64	4.88	4.42
La ₂ O ₃	0.71	0.84	0.95	0.60	0.28	0.21	0.56	0.80	0.81
Ce ₂ O ₃	0.93	1.07	1.99	1.23	0.66	0.24	0.81	1.29	1.20
F	1.08	0.75	0.86	1.02	1.12	0.75	1.11	0.99	1.30
Сумма	99.36	99.54	99.37	99.58	99.60	99.45	99.98	99.30	99.95
Коэффициенты в формуле ($B = 2$)									
Nb	1.812	1.794	1.802	1.791	1.836	1.795	1.834	1.828	1.825
Ta	0.043	0.048	0.036	0.040	0.025	0.053	0.035	0.034	0.034
Si	–	–	–	0.018	–	–	–	–	–
Ti	0.145	0.158	0.162	0.151	0.139	0.152	0.131	0.138	0.141
B	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Th	–	–	0.010	0.009	0.002	–	–	–	–
U	–	–	–	0.001	–	–	–	–	–
Ca	1.360	1.425	1.367	1.417	1.434	1.417	1.454	1.420	1.441
Ba	0.007	–	0.005	0.011	–	–	–	–	–
Sr	0.009	–	–	0.008	–	–	–	–	–
Fe ³⁺	0.025	0.014	–	0.014	0.012	0.006	0.001	–	–
Na	0.504	0.516	0.550	0.503	0.524	0.529	0.494	0.523	0.498
La	0.016	0.019	0.022	0.014	0.006	0.005	0.013	0.018	0.018
Ce	0.021	0.025	0.046	0.028	0.015	0.005	0.018	0.029	0.027
A	1.942	1.999	1.990	1.995	1.991	1.962	1.980	1.990	1.984
F	0.212	0.148	0.171	0.208	0.219	0.147	0.217	0.195	0.253

Примечание. Прочерк – содержание компонента ниже порога чувствительности.

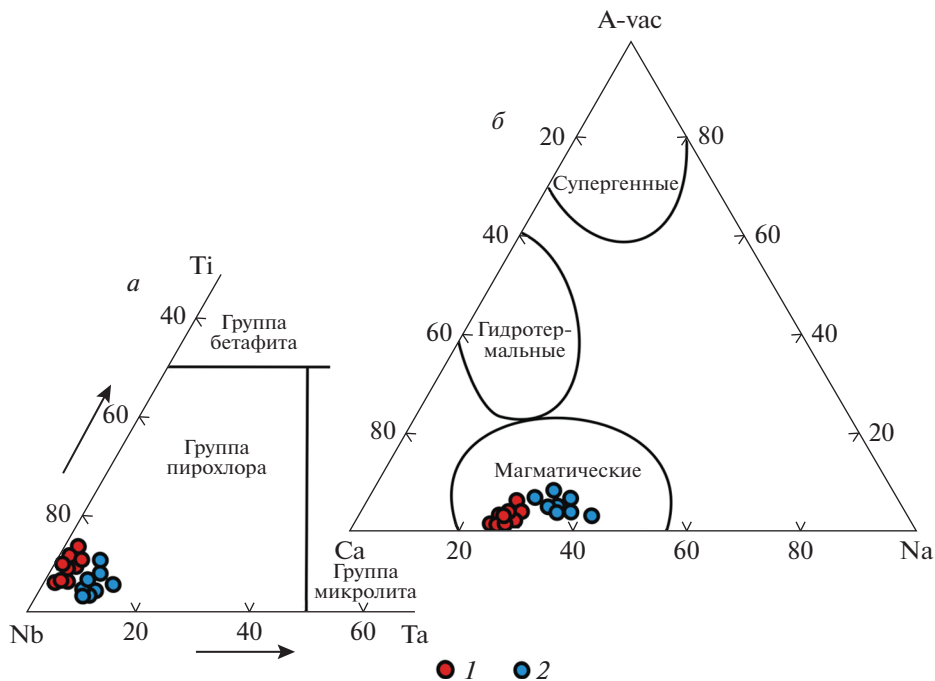


Рис. 5. Составы пирохлора из неархейских щелочных пород Кольской щелочной провинции на классификационных диаграммах (*a* – по: Atencio et al., 2010, *б* – по: Nasraoui, Bilal, 2000).

1 – Панэяврский массив, 2 – Низьяврский массив (Петровский, 2019).

Fig. 5. Compositions of pyrochlore from Neoproterozoic alkaline rocks of the Kola alkaline province on classification diagrams (*a*, after Atencio et al., 2010, *b*, after Nasraoui, Bilal, 2000).

1 – Paneyavr massif; 2 – Nizyavrskiy massif (Petrovskiy, 2019).

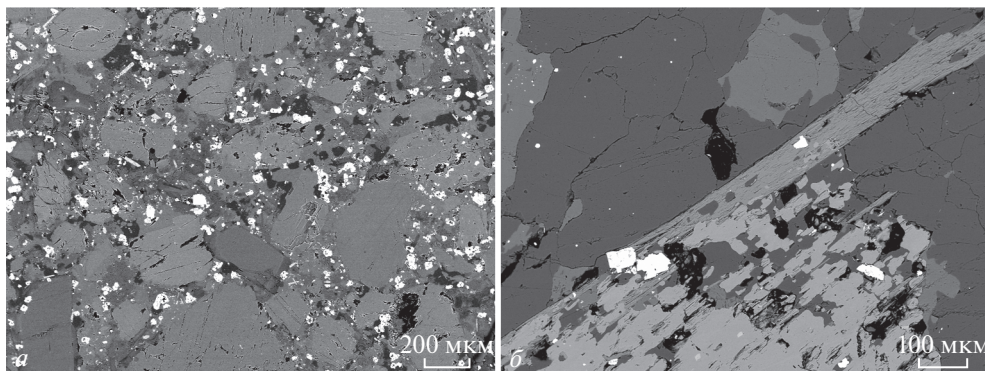


Рис. 6. Монацит (белое) в щелочных альбитовых сиенитах Панэяврского массива. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 6. Monazite (white) in alkaline albite syenites of the Paneyavr massif. BSE-images.

Таблица 3. Представительные анализы монацита (мас. %) из щелочных сиенитов Панэяврского массива**Table 3.** Reference analysis of monazite (wt %) from alkaline albite syenites of the Panejavr massif

Компонент	124/04				126-3/04		127-1/04	
	SiO ₂	0.82	0.73	—	—	0.40	0.65	0.48
ThO ₂	16.49	21.76	0.23	1.16	13.45	11.27	10.55	10.76
UO ₂	0.525	0.68	0.09	0.12	0.63	0.62	0.57	0.53
CaO	0.09	0.03	3.69	4.65	0.04	0.09	0.05	0.07
La ₂ O ₃	16.35	16.00	31.67	29.36	15.62	16.96	15.83	17.30
Ce ₂ O ₃	27.30	24.01	30.44	32.85	27.04	26.84	28.93	28.11
Pr ₂ O ₃	2.34	2.16	1.72	1.65	2.77	2.48	2.74	2.05
Nd ₂ O ₃	10.23	9.52	3.77	0.91	10.47	11.35	11.48	9.59
Sm ₂ O ₃	1.46	1.15	0.25	0.22	1.25	1.56	1.19	1.08
P ₂ O ₅	23.93	23.47	28.10	29.00	28.01	27.86	28.13	29.60
Сумма	99.53	99.37	99.96	99.92	99.71	99.72	99.95	99.81
Коэффициенты в формуле (O = 4)								
Si	0.036	0.032	—	—	0.016	0.027	0.019	0.028
Th	0.164	0.220	0.002	0.010	0.125	0.105	0.098	0.097
U	0.005	0.007	0.001	0.001	0.006	0.006	0.005	0.005
Ca	0.004	0.001	0.157	0.194	0.002	0.004	0.002	0.003
La	0.263	0.262	0.463	0.422	0.236	0.255	0.237	0.252
Ce	0.436	0.390	0.442	0.468	0.405	0.401	0.430	0.407
Pr	0.037	0.033	0.025	0.023	0.041	0.037	0.41	0.030
Nd	0.159	0.151	0.053	0.013	0.153	0.165	0.167	0.136
Sm	0.022	0.018	0.003	0.003	0.018	0.022	0.017	0.015
P	0.884	0.881	0.943	0.956	0.970	0.961	0.967	0.991

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований расширяют рудную специализацию Панэяврского массива, что делает его перспективным объектом для поиска и обнаружения REE–Th–Nb руд. Представленные в статье материалы вносят вклад в понимание закономерностей проявления редкометального оруденения в интрузивных массивах неогарнейской серии щелочных габбро – нефелиновых сиенитов – щелочных сиенитов – щелочных кварцевых сиенитов Кольской щелочной провинции.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0053. Автор выражает благодарность А.В. Базай за помощь в проведение электронно-микроскопических исследований минералов.

Таблица 4. Представительные анализы торита и чевкинита-(Ce) (мас. %) из щелочных сиенитов Панэярского массива**Table 4.** Reference analysis of thorite and chevkinite-(Ce) (wt %) from alkaline albite syenites of the Panejavr massif

Компонент	Торит			Чевкинит-(Ce)		
	124/04	126-3/04	127-1/04	124/04	126-3/04	127-1/04
Nb ₂ O ₅	—	—	—	1.39	1.13	1.48
Ta ₂ O ₅	—	—	—	0.12	0.13	0.23
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.06	—	—	—
SiO ₂	19.41	20.44	21.43	18.70	18.61	18.62
TiO ₂	0.29	0.88	0.06	16.41	15.46	15.84
ThO ₂	46.44	42.63	44.48	2.65	1.01	1.50
UO ₂	7.74	13.83	13.83	—	—	—
FeO	5.27	0.64	0.61	11.22	11.35	11.05
MnO	0.22	0.16	0.09	0.40	0.44	0.39
MgO	0.11	0.17	—	0.10	0.10	0.09
CaO	2.61	0.65	3.02	1.63	0.85	1.80
PbO	1.13	0.29	2.29	0.45	—	0.24
Al ₂ O ₃	1.35	1.13	1.97	0.48	0.39	0.43
Y ₂ O ₃	0.21	—	—	0.49	0.45	0.25
La ₂ O ₃	1.37	2.25	0.53	11.88	12.39	12.26
Ce ₂ O ₃	2.13	7.13	0.28	22.57	24.16	23.27
Pr ₂ O ₃	—	0.86	—	2.02	2.78	2.07
Nd ₂ O ₃	0.62	2.66	—	6.47	7.56	6.31
Sm ₂ O ₃	—	—	—	1.05	1.04	0.71
Gd ₂ O ₃	—	—	—	0.57	0.41	0.35
Сумма	88.99	90.44	88.67	98.33	98.26	96.89
Коэффициенты в формуле: торит (O = 4), чевкинит-(Ce) (O = 22)						
Nb	—	—	—	0.136	0.112	0.146
Ta	—	—	—	0.007	0.009	0.014
P	0.003	0.004	0.003	—	—	—
Si	0.878	1.057	1.188	4.036	4.064	4.059
Ti	0.010	0.034	0.002	0.693	0.539	0.597
Th	0.478	0.502	0.561	0.130	0.050	0.074
U	0.078	0.120	0.171	—	—	—
Fe	0.199	0.028	0.028	2.025	2.069	2.015
Mn	0.008	0.007	0.004	0.073	0.081	0.072
Mg	0.007	0.013	—	0.032	0.033	0.029
Ca	0.127	0.036	0.179	0.377	0.199	0.420
Pb	0.014	0.004	0.034	0.026	—	0.014
Al	0.072	0.069	0.129	0.122	0.100	0.110
Y	0.005	—	—	0.056	0.052	0.029
La	0.023	0.043	0.011	0.946	0.998	0.986
Ce	0.035	0.135	0.006	1.784	1.932	1.858
Pr	—	0.016	—	0.159	0.221	0.164
Nd	0.010	0.049	—	0.499	0.590	0.491
Sm	—	—	—	0.078	0.078	0.053
Gd	—	—	—	0.041	0.030	0.025

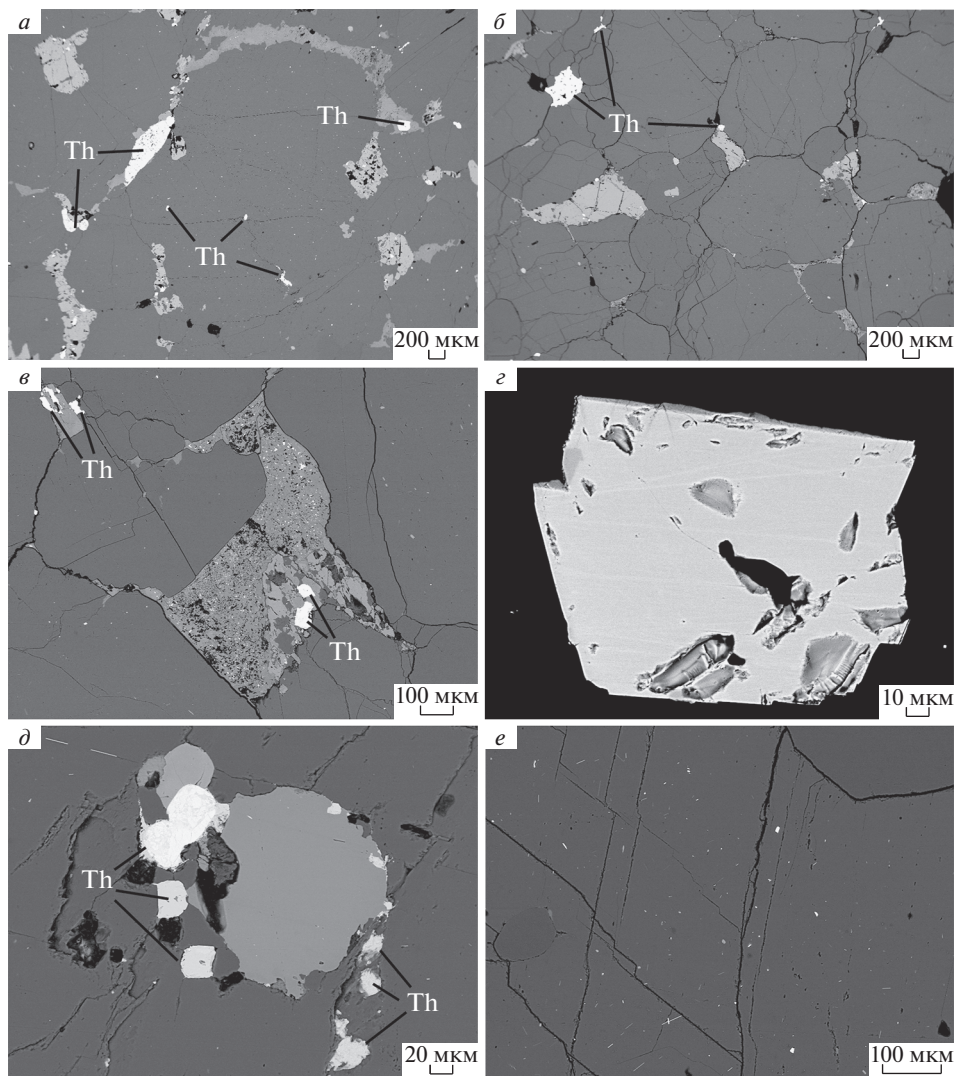


Рис. 7. Торит (*a–d*) и чевкинит-(Ce) (*d–e*, мелкие белые изометричные и удлиненные пластинчатые зерна) в щелочных альбитовых сиенитах Панэяврского массива. Изображения в обратно-отраженных электронах. Th – торит.

Fig. 7. Thorite (*a–d*) and chevkinite-(Ce) (*d–e*, small white isometric and elongated platy grains) in alkaline albite syenites of the Panejavr massif. BSE-images. Th – thorite.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А.А., Федотов Ж.А., Арзамасцева Л.В. Дайковый магматизм северо-восточной части Балтийского щита. СПб.: Наука, 2009. 383 с.

Батиева И.Д. Петрология щелочных гранитоидов Кольского полуострова. Л.: Наука, 1976. 224 с.

Дубровский М.И. Комплексная классификация магматических горных пород. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. 234 с.

Козлов Н.Е., Сорохтин Н.О., Глазнев В.Н., Козлова Н.Е., Иванов А.А., Кудряшов Н.М. Мартынов Е.В., Тюремнов В.А., Матюшкин А.В., Осипенко Л.Г. Геология архея Балтийского щита. СПб.: Наука, 2006. 329 с.

Петровский М.Н. Низьяврский щелочной массив: возраст, изотопные характеристики и редкометальное оруденение // ЗРМО. 2019. № 4. С. 17–29.

Петровский М.Н., Митрофанов Ф.П., Петровская Л.С., Баянова Т.Б. Новый массив архейских щелочных сиенитов в Мурманском домене Кольского полуострова // Доклады РАН. 2009. Т. 424. № 1. С. 89–93.

Петровский М.Н., Петровская Л.С. Петрология высокожелезистых кварцевых монцонитов – монцогранодиоритов Островного массива, Кольский п-ов // ЗРМО. 2009. № 4. С. 11–31.

Петровский М.Н., Петровская Л.С. Неоархейские интрузивные массивы шошонитовой серии в Кольской щелочной провинции: история изучения и геологическая характеристика // Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН, 2017. № 14. С. 150–155.

Петровский М.Н., Петровская Л.С. Неоархейские щелочные породы Центрально-Кольского блока – массив Чагвеуайв: геология и возраст // ЗРМО. 2018. № 1. С. 44–54.

Чащин В.В., Баянова Т.Б. Геологическое положение и U-Pb возраст субщелочных сиенитов Кольского блока – Кольский п-ов, Россия / Геология и геохронология породообразующих и рудных процессов в кристаллических щитах. Апатиты: Изд. К&М, 2013. С. 181–183.

Rare Earth–Thorium–Niobium Mineralization in Alkaline Albite Syenites of the Panejavr Massif (Kola Peninsula)

M. N. Petrovskiy*

Geological Institute Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

**e-mail: petrovskiy@geoksc.apatity.ru*

The article is dedicated to the first results of geochemical and mineralogical studies of the rare earth-thorium-niobium mineralization of rocks in the Neoproterozoic Panejavr alkaline massif. The main phase of the massif is represented by alkaline syenites with high ore concentrations of LREE (6420 ppm), ΣREE (6710 ppm), Nb (880 ppm), Th (485 ppm), and U (87 ppm). Rare metals are concentrated in pyrochlore, monazite, thorite, and chevkinite-(Ce). The obtained data increase the prospects for rare-metal mineralization of the Murmansk Neoproterozoic Craton.

Keywords: syenites, pyrochlore, monazite, thorite, chevkinite-(Ce), Neoproterozoic, Kola alkaline province

REFERENCES

- Arzamastsev A.A., Fedotov Zh.A., Arzamastseva L.V. Dike magmatism in the northeastern part of the Baltic Shield. Saint Petersburg: Nauka, 2009. 383 p. (in Russian).
- Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashev P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canad. Miner.* 2010. Vol. 48. P. 569–594.
- Bagiński B., Macdonald R., Dzierżanowski P. et al. Hydrothermal alteration of chevkinite-group minerals: products and mechanisms. Part 1. Hydration of chevkinite-(Ce). *Miner. Mag.* 2015. Vol. 79. P. 1019–1037.
- Batieva I.D. Petrology of alkaline granitoids of the Kola Peninsula. Leningrad: Nauka, 1976. 224 p. (in Russian).
- Chashchin V.V., Bayanova T.B. Geological setting and U-Pb age of the subalkaline syenites Kola block – Kola peninsula, Russia. In: *Geology and geochronology of the rock-forming and ore processes in crystalline shields*. Apatity: Publishing house K&M, 2013. P. 181–183 (in Russian).
- Dubrovsky M.I. Complex classification of igneous rocks. Apatity: Publishing house of KSC RAS, 2002. 234 p. (in Russian).
- Forster H.-J. Composition and origin of intermediate solid solutions in the system thorite-xenotime-zircon-coffinite. *Lithos.* 2006. Vol. 88. P. 35–55.
- Forster H.-J., Harlov D.E., Milke R. Composition and Th-U-total Pb ages of huttonite and thorite from Gillespie's earl, South Island, New Zealand. *Canad. Miner.* 2000. Vol. 38. P. 675–684.
- Kozlov N.E., Sorokhtin N.O., Glaznev V.N., Kozlova N.E., Ivanov A.A., Kudryashov N.M., Martynov E.V., Tyuremnov V.A., Matyushkin A.V., Osipenko L.G. Geology of the Archean of the Baltic Shield. Saint Petersburg: Nauka, 2006. 329 p. (in Russian).

Macdonald R., Belkin H.E., Wall F., Bagiński B. Compositional variation in the chevkinite group: new data from igneous and metamorphic rocks. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. P. 777–796.

Nasraoui M., Bilal E. Pyrochlores from the Lueshe carbonatite complex (Democratic Republic of Congo): a geochemical record of different alteration stages. *J. Asian Earth Sci.* **2000**. Vol. 18. No. 2. P. 237–251.

Petrovskiy M.N. Niz'yavrski alkaline massif: age, isotope characteristics and rare-metal mineralization. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 4. P. 17–29 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2020**. Vol. 62. N 7. P. 564–573).

Petrovskiy M.N., Mitrofanov F.P., Petrovskaya L.S., Bayanova T. B. New massif of Archean alkaline syenites in the Murmansk domain of the Kola Peninsula. *Doklady Earth Sci.* **2009**. Vol. 424. N 1. P. 89–93 (in Russian).

Petrovskiy M.N., Petrovskaya L.S. Petrology of the highly ferriiferous quartz monzonite – monzogranodiorites of Ostrovnoy massif, Kola Peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. N 4. P. 11–31 (in Russian).

Petrovskiy M.N., Petrovskaya L.S. The Neo-Archean intrusive massifs of the shoshonite series in the Kola alkaline province: history of exploration and geological characteristic. *Proc. Fersman Sci. Session Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS*. **2017**. N 14. P. 150–155 (in Russian).

Petrovskiy M.N., Petrovskaya L.S. Neoarchean alkaline rocks of the Central Kola block – the Chagveuaysky massif: geology and age. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018**. N 1. P. 44–54 (in Russian).

Pettke T., Audetat A., Schaltegger U., Heinrich C.A. Magmatic- to hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized Mole Granite (NSW, Australia). Part II: Evolving zircon and thorite trace element chemistry. *Chem. Geol.* **2005**. Vol. 220. P. 191–213.

Prol-Ledesma R.-M., Melgarejo J.C., Martin R.F. The El Muerto “NYF” granitic pegmatite, Oaxaca, Mexico, and its striking enrichment in allanite-(Ce) and monazite-(Ce). *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. P. 1055–1076.

Sum S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **1989**. N 42. P. 313–345.

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

NEW DATA ON Bi-, Pb-BEARING AND Mn-RICH GEM TOURMALINE FROM THE MALKHAN PEGMATITE DISTRICT (TRANSBAIKALIA)

© 2022 г. O. S. Vereshchagin^{a,*}, A. V. Kasatkin^b, and R. Škoda^c

^a*Mineralogical Department, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University,
University Emb., 7/9, Saint Petersburg, 199034 Russia*

^b*Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky Prospekt, 18-2, Moscow, 119071 Russia*

^c*Department of Geological Sciences, Faculty of Science, Masaryk University,
Kotlářská, 2, Brno, 611 37, Czech Republic*

*e-mail: o.vereshchagin@spbu.ru

Received September 23, 2022; Revised October 4, 2022; Accepted October 12, 2022

Lead or/and Bi-bearing tourmalines are rare in nature while Mn-bearing ones are quite common. Here, we present new data on Bi- (up to ~2 wt % Bi₂O₃), Pb-bearing (up to ~2 wt % PbO) and Mn-rich (up to ~5 wt % MnO) tourmalines from the Irkutianka vein and Mn-rich tourmalines (up to ~6.5 wt % MnO) from the Novaya vein, both occurring at the Malkhan pegmatite district. Four gem-quality tourmalines (sm21-1, sm21-2, sm21-3, and sm21-4) of different color (yellow, colorless and red) and morphology (elongated and flattened) from the Irkutianka vein were studied by optical and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis (EDS). Two samples (1015f and 1377f) of gemmy yellow tourmaline from the Novaya vein were additionally examined using WDS and LA-ICP-MS. All the studied tourmalines from the Irkutianka vein belong to fluor-elbaite – fluor-liddicoatite series and show the Na/Ca and Li/Mn/Fe zonation. The tourmalines from the Novaya vein, instead, do not show any zonation and belong to Mn-rich (up to 0.88 *apfu* Mn) fluor-elbaite. The complex chemical zonation observed for transitional metal contents resulted in the appearance of color (or a lack of it). Colorless tourmaline sm21-4 has constant Bi impurity, whose amount decreases from the rim to the core (from 0.09 to 0.01 *apfu*) of the crystal in question. This tourmaline is among the Bi-richest species discovered so far. Lead was detected in rose-to-colorless tourmaline sm21-3 and colorless one sm21-4. Only the inner parts of the tourmaline sm21-3 contain lead (<0.2 wt % PbO), while the Pb-richest domains (up to 30 μm in size; Pb up to 0.09 *apfu*) were discovered in the core of the tourmaline sm21-4. We suppose that both Pb²⁺ and Bi³⁺ occupy the nine-coordinated X-site in the tourmaline crystal structure.

Keywords: tourmaline, gem, Pb, Bi, Mn, Malkhan

DOI: 10.31857/S086960522060077

1. INTRODUCTION

Tourmaline is equally well known to materials scientists, geologists and gemologists for its unique combination of properties. It is a promising material with piezoelectric (e.g., Li et al., 2012), pyroelectric (e.g., Chernyshova et al., 2021), and ultraviolet optical nonlinear properties (Xia, Kang, 2022). It is stable in a wide range of temperatures and pressures (e.g., Van Hinsberg et al., 2011), is one of the most important carriers of boron (e.g., Sunde et al., 2020), and reflects its formation conditions in the chemical composition (e.g., Baksheev et al., 2012). The colors diversity of tourmaline and its geminess make it suitable for use in jewelry (e.g., Pezzotta, Laurs, 2011).

Tourmaline supergroup minerals have the generalized chemical formula $^{[9]}X^{[6]}Y_3^{[6]}Z_6$ ($^{[4]}T_6O_{18}$) ($^{[3]}BO_3$) $_3V_3W$ (Henry et al., 2011). According to Henry et al. (2011), tourmaline can be classified into primary groups based on the dominant occupancy of the *X*-site. Twenty-one members of the tourmaline supergroup contain Na as the dominant cation at the *X*-site, seven – Ca, six – □ (vacancy) and only one – K. However, recent advances in tourmaline synthesis coupled with single crystal *X*-ray data (SCXRD) confirmed that Ag^+ (London et al., 2006), Li^+ (Kutzschbach et al., 2014), NH_4^+ (Wunder et al., 2015), Ln^{3+} ($Ln^{3+}=La, Eu, Nd, Yb$) (Vereshchagin et al., 2021) and Pb^{2+} (Vereshchagin et al., 2020) could also be present at the *X*-site in sufficient amounts.

Interestingly, the published data showed that Pb-rich tourmalines could be found in nature. The first data on Pb-bearing tourmalines were described by Lebedev (1937) who investigated Fe-rich tourmalines with 1.1% Pb from Malyi Khingan, Russia. Since then, Pb-rich tourmalines have been reported in Momeik, Myanmar (up to 1640 ppm Pb; Ertl et al., 2007), Eastern Alps, Austria (up to 0.5 wt % PbO_2 ; Ertl et al., 2019), Madagascar (up to 0.5 wt % PbO ; Lussier, Hawthorne, 2011), Malkhan pegmatite field, Russia (up to 0.5 wt % PbO ; Peretyazhko et al., 1989), Alto Ligonha area, Mozambique (up to 15.4 wt % PbO ; Sokolov, Martin, 2009) and the Minh Tien pegmatite, Vietnam (up to 17.5 wt % PbO ; Sokolov, Martin, 2009; Kubernátová, Cempírek, 2019). Lead-rich tourmaline (with 17.5 wt % of PbO) falls into the Pb dominant field. However, the Pb-richest tourmalines are very narrow zones complicating extraction and no Pb-dominant tourmaline has been recognized as a mineral species to date.

The examples of Bi-bearing tourmaline are relatively uncommon and no proof of the Bi incorporation into the tourmaline crystal structure has been gained. The first data on Bi-bearing tourmalines were obtained by Staatz et al. (1955) who noted trace amounts of Bi in Li-rich Brown Derby pegmatite, USA. Later Bi-bearing tourmalines were reported in Lundazi, Zambia (up to 0.49 wt % Bi_2O_3 ; Johnson et al., 1997), Malkhan pegmatite field, Russia (up to 0.5 wt % Bi_2O_3 ; Peretyazhko et al., 1989), São José da Batalha, Brazil (up to 0.83 wt % Bi_2O_3 ; Fritsch et al., 1990; Henn et al., 1990; Rossman et al., 1991), Edeko, Nigeria (up to 10540 ppm Bi (~1.18 wt % Bi_2O_3); Abduriyim et al., 2006) and Alto Ligonha, Mozambique (up to 19480 ppm Bi (~2.17 wt % Bi_2O_3); Abduriyim et al., 2006). It is worth noting that Ertl et al. (2007) and Ertl, Bačík (2020) suggested that Bi could be incorporated at the *X*-site of the tourmaline crystal structure. Though the Bi content of the sample studied by Ertl et al. (2007) was only 143 ppm and Na + Ca + Pb + vacancies were simultaneously present at the *X*-site, which precludes an unambiguous interpretation of the SCXRD.

In the contrary to the above, Mn-bearing tourmalines are relatively common in nature and have been subject of many publications (see, e.g., Burns et al., 1994; Bosi et al., 2012, 2015; Ertl et al., 2003, 2012, etc.). Moreover, four tourmaline supergroup members are known to contain Mn as species-defining element, namely tsilaisite (Bosi et al., 2012), fluor-tsilaisite (Bosi et al., 2015), celleriite (Bosi et al., 2022a), and princivalleite (Bosi et al., 2022b).

The aim of this study is to obtain the data on the chemical composition of gem Pb-, Bi-bearing and Mn-rich tourmalines from the Irkutianka and Mn-rich tourmalines from the Novaya pegmatite veins, Malkhan pegmatite district, Russia, and discuss possible mechanisms of Pb and Bi cations' incorporation into the tourmaline crystal structure.

2. GEOLOGICAL SETTINGS AND EXPERIMENTAL METHODS

The Malkhan pegmatite district is among the most famous tourmaline deposits, which represents the largest source of gem-grade and specimen-quality tourmaline in Russia. The deposit is located in the Krasny Chikoy area of the Zabaikalskiy Krai, Transbaikalia, Russia. The geology, mineralogy, and geochemistry of the pegmatite field are described in detail by Zagorsky and Peretyazhko (1992), Zagorsky et al. (1999), Zagorsky (2010, 2015). The Malkhan pegmatite field is confined to the Bolsherechensky and Oreshny massifs of Lower Cretaceous biotite granites and two-mica leucogranites, whereas pegmatites themselves occur as slab-like vein bodies up to 350 m long and up to 7–10 m thick among the rocks of the Malkhan complex

(Zagorsky, 2015). There are more than 15 tourmaline-bearing veins in the Malkhan pegmatite district, the most important among them are Danburitovaya, Geologicheskaya, Irkutianka, Karkadilovaya, Mokhovaya, Novaya, Oktyabrskaya, Oreshnaya, Skakunya, Solnechnaya, Sosedka, Svetlaya, Tabornaya, Zapadnaya-1 and Zimoveynaya. It is pertinent to note that one of the characteristic features of the several pegmatite bodies of the Malkhan field is their enrichment in bismuth (e.g., Peretyazhko et al., 1992). To date, nine minerals with species-defining Bi were identified (Peretyazhko et al., 1992; Badanina et al., 2008; Kasatkin et al., 2021; our data): native bismuth, bismuthinite, bismutite, bismite, bismutocolumbite (a new mineral species discovered in the Danburitovaya pegmatite vein, Peretyazhko et al., 1992), bismutotantalite, cannonite, oxybismutomicrolite (a new mineral species discovered in the Solnechnaya pegmatite vein, Kasatkin et al., 2021) and wittichenite. It is also interesting to note, that no minerals with species defined Pb were found in the Malkhan pegmatite district.

The tourmalines used for this study were collected during field works at the Irkutianka pegmatite vein in summer 2021 and at the Novaya vein – in 2016 (sample 1015f) and 2021 (sample 1337f). Four tourmaline crystals of different color and morphology from the Irkutianka vein (Figs. 1, 2) and two matrix samples from Novaya vein (Fig. 3) were selected for further studies. Their appearance was studied using a Leica DM 2500P polarizing light microscope. Next the crystals were epoxy mounted, cut perpendicular to the elongation, polished and carbon-coated. The chemical composition of the crystals from the Irkutianka pegmatite vein was analyzed by means of a Hitachi S-3400N SEM equipped with an AzTec Energy X-Max 20 EDS using natural and synthetic compounds as analytical standards. The chemical composition of the crystals from Novaya pegmatite vein was examined with a Cameca SX-100 electron microprobe (WDS mode, 15 kV, 10 nA, 8 μ m beam diameter). Peak counting times (CT) were 20 s for major elements and 60 s for minor elements; CT for each background was one-half of the peak time. The fluorine $K\alpha$ line interferes with the Fe and Mn $L\alpha$ lines, requiring a correction for the measured F values. Analyzed elements, analytical X-ray lines and standards were as follows: $FK\alpha$ – topaz; $NaK\alpha$ – albite; $AlK\alpha$ and $KK\alpha$ – sanidine; $SiK\alpha$ – almandine; $CaK\alpha$ – fluorapatite; $TiK\alpha$ – titanite; $MnK\alpha$ – spessartine; $ZnK\alpha$ – gahnite. Other elements heavier than F were sought but their contents were below detection limit. The raw intensities were converted to concentrations using *X-PHI* (Merlet 1994) matrix-correction software.

The lithium content in tourmalines from the Irkutianka vein was calculated using the equation obtained by Pesquera (2016). Concentrations of Li in tourmalines from the Novaya vein were investigated by LA-ICP-MS using an Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS with an attached UP 213 laser ablation system. The samples were placed into a SuperCell having a volume of 33 cm³ and ablated using a commercial Q-switched Nd:YAG laser operated at a wavelength of 213 nm (pulse duration 4.2 ns). Ablated material was transported from the sample chamber using helium carrier gas (1 L/min) and mixed with argon (0.6 L/min) prior to the torch. Optimization of LA-ICP-MS parameters (gas flow rates, sampling depth, voltage of ion optics) was performed using glass reference material NIST SRM 610 and 612 to maximize the S/N ratio. Potential polyatomic interferences were minimized by a collision reaction cell in He mode (2.5 mL/min).

The empirical formulae of all tourmalines were calculated on the basis of 15 ($T + Y + Z$) atoms per formula unit (*apfu*) considering that: (1) vacancies may occur at the X -site, (2) lead and bismuth occur at the X -site as divalent and trivalent cations, respectively, (3) there is no excess of boron ($B = 3$ *apfu*). The H₂O content was calculated on the basis of $OH + F = 4$ *apfu*.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The Irkutianka tourmalines studied macroscopically have various colors and zonations. Sample sm21-1 is a prismatic tourmaline crystal (2.5 \times 0.8 cm) of yellowish color, covered by colorless platy mica (Fig. 1a). The tourmaline crystal has a rose to colorless core (Fig. 1b) and a yellowish rim with 2 distinct zones (Figs. 1c, 1d). Samples sm21-2 and sm21-3 are also represented by prismatic tourmaline crystals (2.4 \times 0.5 and 2 \times 0.8 cm, respectively) of bright yellow and rose colors, respectively (Figs. 1e, 2a). Sample sm21-2 has a yellow core and a colorless rim (Fig. 1f) with zonation (Figs. 1g, 1h). Sample sm21-3 has a colorless bottom and a rose

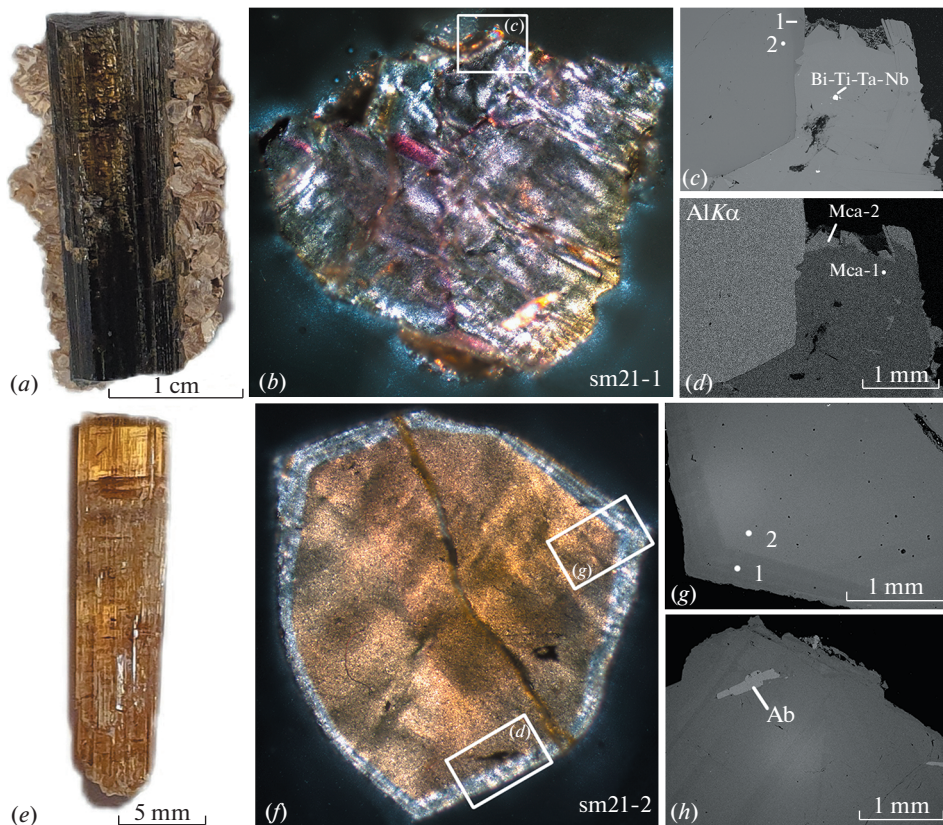


Fig. 1. Zonation in yellowish tourmalines from the Irkutianka vein: (a–d) sample sm21-1, (e–h) sample sm21-2.

(a) columnar tourmaline crystal with mica, (b) yellow rim on an orange to rose core of a tourmaline cut, (c) mica overgrowth on zoned tourmaline, (d) Al distribution map ($AlK\alpha$), (e) columnar tourmaline crystal, (f) colorless rim on a yellow core of a tourmaline cut, (g) thin zoning in the rim, (g) albite (Ab) inclusion inside tourmaline. Note: numbers are those in Table 1, Ab, albite, Mca, mica, Bi-Ti-Ta-Nb, X-ray amorphous Bi-rich phase.

Рис. 1. Зональность в желтых кристаллах турмалина жилы Иркутянка: a–d – обр. sm21-1, e–h – обр. sm21-2. (a) столбчатый кристалл турмалина со слюдой, (b) желтая кайма на оранжево-розовой центральной части кристалла турмалина, (c) нарост слюды на зональном турмалине, (d) карта распределения Al ($AlK\alpha$), (e) столбчатый кристалл турмалина, (e) – бесцветная кайма на желтой центральной части кристалла турмалина, (g) – тонкая зональность в кайме, (h) – включение альбита внутри турмалина. Примечание: номера анализов соответствуют номерам в табл. 1. Ab – альбит, Mca – слюда, Bi-Ti-Ta-Nb – рентгеноаморфная фаза.

top, which was cut and analyzed. The tourmaline cut of sample sm21-3 has complex zonation and sectorial growing with at least 4 different blocks (Figs. 2b–2c). Sample sm21-4 is represented by a single tourmaline crystal (3.5×1.5 cm), which has a flattened hexagon cut (Fig. 2e) instead of a Reuleaux triangle typical for tourmalines. This tourmaline has a rose homogeneous core and a colorless to red rim (Fig. 2, f) with complex zonation (Figs. 2, g, 2h).

Two out of four samples from the Irkutianka vein contain mineral inclusions/associated minerals besides tourmaline. SEM EDX data showed that white mica in sample 21-1 overgrows tourmaline and has zonation (Mca1 and Mca2; Fig. 1, d). The earliest generation of mica (Mca1) started to grow when the tourmaline core was formed. It has quite a simple composition ($SiO_2 \sim 49.4$, $Al_2O_3 \sim 30.7$, $K_2O \sim 11.9$, $F \sim 1.9$ wt %). The outer zone of mica (Mca2) has a much more complex composition ($SiO_2 \sim 54.1$, $Al_2O_3 \sim 21.0$, $K_2O \sim 10.9$, $TiO_2 \sim 0.3$,

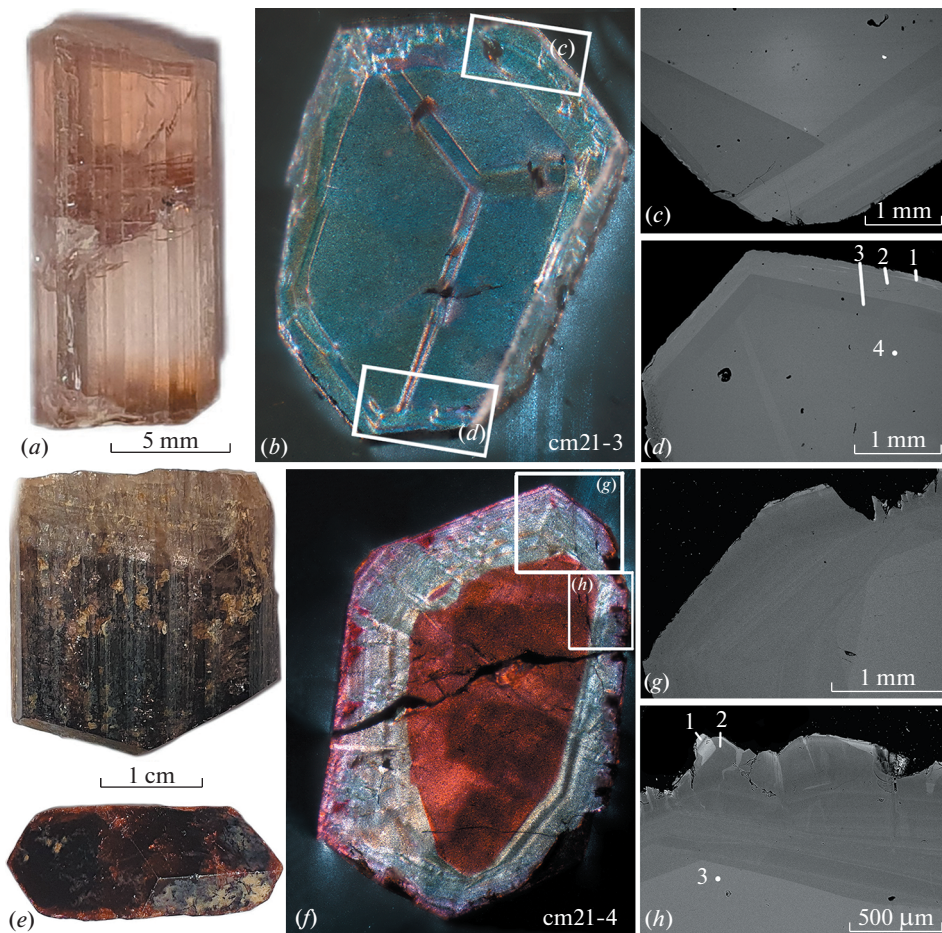


Fig. 2. Zonation in rose tourmalines from the Irkutianka vein: (a–d) sample sm21-3, (e–h) sample sm21-4.

(a) columnar crystal with a rose top and a colorless bottom, (b) complex sectorial zoning of a tourmaline cut, (c) complex zonation of the rim part of a tourmaline crystal, (d) Bi-rich outer zone of the crystal, (e) flattened tourmaline crystal, (f) complex rose to colorless rim on the red core of a tourmaline cut, (g) complex zonation of the rim of a crystal, (h) Pb-rich outer zone of a crystal. Note: numbers are those in Table 1.

Рис. 2. Зональность в розовых кристаллах турмалина жилы Иркутянка: a–d – обр. sm21-3, e–h – обр. sm21-4.

(a) столбчатый кристалл с розовой вершиной и бесцветным основанием, (b) сложная секториальность и зональность в окраске турмалина, (c) сложная зональность краевой части кристалла турмалина, (d) богатая висмутом внешняя зона кристалла, (e) уплощенный кристалл турмалина, (f) розово-бесцветная кайма, обрастающая красную центральную часть кристалла турмалина, (g) сложная зональность каймы кристалла, (h) богатая свинцом внешняя зона кристалла. Примечание: номера анализов соответствуют номерам в табл. 1.

MnO ~ 0.6, Na₂O ~ 0.2, Cs₂O ~ 0.8, F ~ 10.3 wt %) and contains a significantly greater amount of F (almost 5 times higher). Both generations of mica could be considered as members of muscovite–trilithionite–polyolithionite series, since no direct information on Li and B is available. An interesting unidentified Bi-rich X-ray amorphous phase (up to 50 μm) was found inside the first generation (Mca1) of mica. This phase contains (wt %): Bi₂O₃ ~ 37.7, Ta₂O₅ ~ 14.4, Nb₂O₅ ~ 13.5, TiO₂ ~ 12.9, Sb₂O₃ ~ 4.6, SnO₂ ~ 3.1, UO₂ ~ 3.1, CaO ~ 1.2, MnO ~ 1.0, ThO₂ ~ 0.6. On the basis of its isometric shape and chemical composition we can

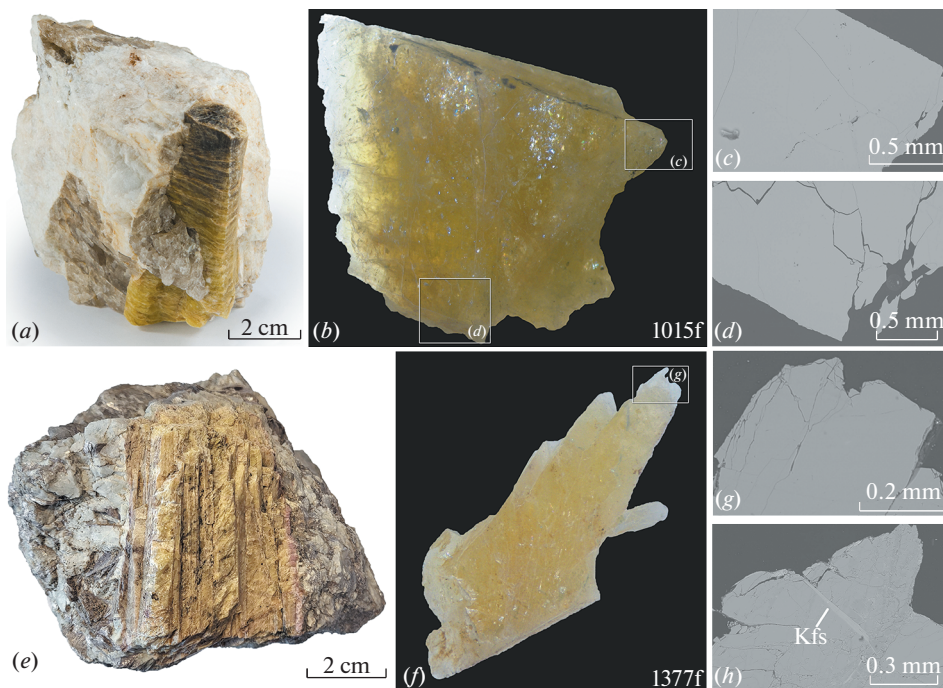


Fig. 3. Yellow Mn-rich fluor-elbaite from the Novaya vein: (a–d) sample 1015f, (e–h) sample 1377f. (a, e) general views, (b, f) polished section cuts, (c, d, g, h) SEM (BSE) photos. (h) potassic feldspar (Kfs) inclusion inside tourmaline.

Рис. 3. Кристаллы желтого фтор-эльбаита, обогащенные марганцем, из жилы Новая: a–d – обр. 1015f, e–h – обр. 1377f. a, e – общий вид, (b, f) – полированная пластина, (c, d, g, h) – изображения в отраженных электронах, (h) включение калиевого полевого шпата (Kfs) внутри турмалина.

suggest that it is a microlite group mineral, whose crystallinity was lost due to the high content of U and Th. Besides, an elongated albite inclusion was found inside the tourmaline crystal in sample sm21-2 (Fig. 1, h).

Three out of four tourmalines from the Irkutianka vein (samples sm21-1, sm21-2, sm21-4) are represented by Na-dominant species ($\text{Na} > \text{Ca} > \square$), whereas one tourmaline (sm21-3) mainly has a Ca-dominant composition (Table 1). All the tourmalines in question contain Li (0.73–1.38 *apfu*) and Al (7.22–7.72 *apfu*) in octahedral sites. The aluminum content should be present in both YO_6 and ZO_6 octahedral sites as it is significantly greater than 6 *apfu* and all tourmalines are Li-rich. Other octahedral cations (Mn, Fe, Ti) comprise less than 1 *apfu*. The tourmalines do not show any lack of Si (5.90–6.02 *apfu*) and are represented by F-dominant species (0.61–0.92 *apfu*). According to our chemical data, they could be considered as members of fluor-elbaite, $\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, (sm21-4, sm21-2, sm21-2 and sm21-3, analysis No. 3) – fluor-liddicoatite, $\text{Ca}(\text{Li}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, (sm21-3, analyses No. 1, 2, 4) series.

The tourmalines from the Novaya vein are yellow to pale yellow in very thin fragments (Figs. 3, b, f) and, differently from the Irkutianka tourmalines, show no sign of zonation (Figs. 3 c, d, g, h). Sample 1015f contains a large 8×3 cm cluster of yellow prismatic crystals of tourmaline in potassic feldspar and quartz. Sample 1377f represents a big (5×4 cm) partial yellow crystal embedded in pegmatitic rock (albite, potassic feldspar, muscovite, fluorluanshiweite). Tourmaline crystal from sample 1015f is free of inclusions while one extracted from the sample 1377f contains rare and very small inclusions of pyrophanite, nioboixiolite-(Mn), and potassic feldspar (Fig. 3, h). Tourmaline analyses demonstrate very narrow range of all detected elements (Table 1) and attribution of both

studied specimens to one tourmaline member – fluor-elbaite. The remarkable feature of these tourmalines is their enrichment in Mn – up to 6.53 wt %, or 0.88 *apfu* (Table 1), however, it does not affect their assignment as fluor-elbaite. Indeed, they are Na-dominant at the *X*-site and F-dominant at *W*-site. Thus, with regard to the *Y*-site, the formula electroneutrality requires that the total charge at *Y* is +6 in the end-member formula: $\text{Na}(\text{Y}_3)^{26+}\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$. This can be achieved in various atomic arrangements of which elbaitic one [$^{\text{Y}}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})$] is dominant.

Such Mn-rich fluor-elbaites are not unique. Burns et al. (1994) reported on crystal chemistry of yellow tourmalines from Nepal (up to 5.97 wt % MnO) and Zambia (up to 6.23 wt % MnO). Similar compositions were reported from Malkhan pegmatite field (up to 4.50 wt % MnO), pegmatites of Central (up to 5.45 wt % MnO) and South-Eastern (up to 5.50 wt % MnO) Pamir Mts. in Tajikistan, and Little Three Mine in California, USA (6.05 wt % MnO) (Zagorsky et al., 1999).

The color of tourmalines reflects the content of transition metals inside them. The yellow color of tourmalines from the Novaya vein is typical for Mn^{2+} -rich tourmalines (Burns et al., 1994; Rossmann, Mattson, 1986; Simmons et al., 2011). The core of sample sm21-1 from the Irkutianka has higher Mn and Fe contents compared to the colorless core (0.66 and 0.26 *apfu* vs. 0.34 and 0.11 *apfu*, respectively; Table 1). An inverse color change (a yellow core and a colorless rim) coupled with the increased contents of Mn and Fe was also observed in sample sm21-1. Sample sm21-3 does not contain any Fe or Mn, which is reflected in the absence of color. Interestingly, a high Mn content (up to 0.38 *apfu*) was also revealed in the red core and the outer rim of sample sm21-4 (Table 1). Previously Ertl et al. (2012) showed that the red color of Mn-enriched tourmalines could be caused by Mn^{3+} . Thus we can conclude that this flattened tourmaline was probably formed in oxidizing conditions, which differed significantly from those of samples sm21-1 and sm21-2.

Differently from Mn, both lead and bismuth are not chromophore elements (e.g., Whitmire, 2004; Swadźba-Kwaśny, 2015). Since they are heavy elements, their presence should increase both the specific gravity and refractive index (e.g., Bloss et al., 1983) but neither of these properties appears to have been measured in Pb-/Bi-rich natural tourmalines yet. However, their presence could help to track the origin of the tourmalines, as the identification of gem-tourmalines is rather complicated.

The bismuth content of the samples under consideration could reach 2.08 wt % Bi_2O_3 (Table 1), which is much higher than the previously reported value for the tourmalines from the Zapadnaya-1 pegmatite vein (up to 0.49 wt % Bi_2O_3 ; Peretyazhko et al., 1989) and among the highest values discovered in tourmalines so far. Colorless tourmaline sm21-4 has a constant Bi impurity, whose amount decreases from the rim to the core (from 0.09 to 0.01 *apfu*). The calcium and sodium contents in different tourmaline zones/sectors do not correlate with each other and/or Bi. Moreover, we did not observe any significant correlation between the Bi content and any other detected element, which could be due to the absence of the direct data on Li and B. The bismuth content of sample sm21-3 is relatively small (up to 0.32 wt % Bi_2O_3 ; Table 1), but it was also detected in the outer zone of the crystal. It is worth noting that the tourmaline in sample sm21-1 is Bi-free, though it was found in association with a Bi-rich “microcline”. This could reflect different crystallization medium conditions during their formation as Bi-free tourmalines contain Mn^{2+} , while Bi-bearing tourmalines contain Mn^{3+} .

The lead content in the tourmalines under investigation could reach 2.09 wt % PbO (Table 1), which is also much higher than the one that was previously reported in the Zapadnaya-1 pegmatite vein (up to 0.54 wt % Bi_2O_3 ; Peretyazhko et al., 1989). However, the Pb content in Malkhan’s tourmalines is much smaller than that of the tourmalines discovered in amazonite granites of Alto Ligonha or Minh Tien (up to 17.5 wt % PbO (~0.9 *apfu* Pb); Sokolov, Martin, 2009). Lead was detected in samples sm21-3 and sm21-4 (Table 1). Only the inner parts of the tourmaline sm21-3 contain lead (<0.2 wt % PbO), while the Pb-richest zones were discovered in the core of the tourmaline sm21-4. The zones are small (up to 30 μm in size) and were formed in a process of cracking and dissolution of the main tourmaline “body” (Fig. 2h).

Both Bi and Pb occur in nature as Bi^{3+} and Pb^{2+} minerals and their aqueous chemistry precludes penta- and tetravalent oxidation state (for Bi and Pb, respectively) in geological relevant environments (e.g., Ertl, Bačík, 2020; Vereshchagin et al., 2020). A previous investigation of synthetic tourmalines confirmed that Pb occupies the *X*-site of the tourmaline crystal structure (Vereshcha-

Table 1. Chemical composition (wt %) of the tourmalines from Irkutianka and Novaya veins
Таблица 1. Химический состав (мас. %) турмалина из жил Иркутянка и Новая

Sample No	sm21-4			sm21-3				sm21-2		sm21-1		1015f*	1337f*
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	1	2		
SiO ₂	36.57	37.72	37.27	37.43	37.03	37.53	38.36	37.00	36.34	37.19	36.83	35.58 (35.25–36.09)	35.85 (35.44–36.26)
Al ₂ O ₃	40.02	40.81	39.17	40.12	40.64	40.81	41.91	40.95	39.99	38.95	38.64	37.88 (37.41–38.33)	38.12 (37.54–38.62)
TiO ₂	0.20	–	0.31	–	–	–	–	0.27	0.48	0.21	0.45	0.64 (0.62–0.66)	0.55 (0.47–0.58)
MnO _{total}	2.75	1.16	2.02	–	–	–	–	1.39	2.28	2.51	4.86	6.43 (6.26–6.53)	6.14 (6.09–6.27)
FeO _{total}	0.58	–	–	–	–	–	–	0.17	0.29	0.82	1.96	–	–
ZnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.12 (0–0.28)	–
PbO	2.09	0.10	0.29	–	0.19	–	0.20	–	–	–	–	–	–
Bi ₂ O ₃	0.32	–	–	2.08	0.85	0.34	0.28	–	–	–	–	–	–
Na ₂ O	1.94	1.66	1.79	1.06	1.17	1.38	1.12	1.72	1.76	2.39	2.22	2.27 (2.20–2.33)	2.31 (2.01–2.51)
K ₂ O	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.03 (0.01–0.04)	0.03 (0.01–0.04)
CaO	0.65	1.28	1.42	2.45	2.23	1.65	2.15	0.85	1.23	0.31	0.69	1.37 (1.31–1.42)	1.43 (1.37–1.48)
Li ₂ O**	1.50	1.91	1.91	2.14	2.03	2.07	2.04	1.73	1.60	1.70	1.11	1.65 (1.61–1.68)	1.72 (1.66–1.79)
F	1.59	1.37	1.80	1.60	1.36	1.38	1.29	1.20	1.60	1.42	1.44	1.24 (1.22–1.27)	1.35 (1.31–1.39)
H ₂ O _{calc}	2.40	2.79	2.52	2.34	2.52	2.76	2.70	2.86	2.52	2.83	2.51	3.13	3.09
B ₂ O ₃ clac	10.74	10.94	10.78	10.81	10.79	10.89	11.12	10.86	10.71	10.76	10.77	10.75	10.82
–O=F	–0.67	–0.58	–0.76	–0.67	–0.57	–0.58	–0.54	–0.51	–0.64	–0.60	–0.61	–0.52	–0.57
Total	101.36	99.74	99.29	100.04	98.81	98.80	101.17	99.01	98.72	99.08	101.48	100.57	100.84

Table 1. (Contd.)

Sample No	sm21-4			sm21-3				sm21-2		sm21-1		1015f*	1337f*
	1	2	3	1	2	3	4	1	2	1	2		
Atomic proportion normalized to 15 (T + Y + Z) atoms per formula unit (apfu)													
X	0.61	0.51	0.56	0.33	0.37	0.43	0.34	0.53	0.55	0.75	0.69	0.71	0.72
K												0.01	0.01
Ca	0.11	0.22	0.25	0.42	0.38	0.28	0.36	0.15	0.21	0.05	0.12	0.24	0.25
Pb	0.09	0.00	0.01		0.01		0.01						
Bi	0.01			0.09	0.04	0.01	0.01						
□	0.18	0.27	0.18	0.16	0.21	0.28	0.28	0.32	0.23	0.20	0.19	0.04	0.02
Y + Z	7.55	7.62	7.44	7.60	7.69	7.67	7.72	7.61	7.55	7.42	7.30	6.96	6.98
Li	0.98	1.22	1.24	1.38	1.31	1.33	1.28	1.13	1.05	1.10	0.73	1.07	1.11
Mn	0.38	0.16	0.27					0.20	0.31	0.34	0.66	0.88	0.84
Fe	0.07							0.03	0.04	0.11	0.26		
Zn												0.01	–
Ti	0.02		0.04					0.03	0.06	0.03	0.05	0.08	0.07
Total	9.00	9.00	9.00	8.98	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
T	5.92	5.99	6.01	6.02	5.97	5.99	6.00	5.92	5.90	6.00	5.94	5.75	5.76
Al	0.08	0.01			0.03	0.01		0.08	0.10		0.06	0.25	0.24
Total	6.00	6.00	6.01	6.02	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
V + W	0.81	0.69	0.92	0.81	0.69	0.70	0.64	0.61	0.78	0.73	0.74	0.63	0.69
O	0.59	0.35	0.37	0.68	0.59	0.36	0.54	0.33	0.49	0.22	0.56		
OH	2.60	2.96	2.72	2.51	2.71	2.94	2.82	3.06	2.73	3.05	2.70	3.37	3.31
Total	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

Samples sm21-4, sm21-3, sm21-2, sm21-1 are from the Irkutianka vein; 1015f and 1337f – from the Novaya vein. * – mean of 6 analyses, range in parentheses; – below detection limit; ** – calculated based on Pesquera (2016) for samples from the Irkutianka vein and measured by LA-ICP-MS for samples from the Novaya vein (mean of 10 analyses for each sample, range in parentheses).

gin et al., 2020), while reliable information on Bi site preference is not available. Unfortunately, the Bi content of the tourmalines under study is too low (<0.10 apfu) and Bi-rich zones are too small to provide SCXRD study. There are limited data on nine-coordinated Bi^{3+} in inorganic compounds (e.g., Siidra et al., 2020), while most Bi-rich minerals contain Bi in octahedron (e.g., Zubkova et al., 2002) or eight-coordinated polyhedra (e.g., Kasatkin et al., 2020). However, we can suppose that Bi occupies nine-coordinated X -site as its ionic radii is smaller than that of Pb^{2+} and bigger than that of Ca^{2+} (Shannon, 1976). After the discovery of Ln^{3+} -rich tourmalines ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Yb}$) with nine-coordinated lanthanides (Vereshchagin et al., 2021), one can suppose that other trivalent cations could also occupy the X -site. So we can predict that the general classification scheme of tourmalines based on X -site occupancy would include not only vacancy, univalent (e.g., Na, K) and divalent (e.g., Ca, Pb) cations, but also trivalent (e.g., Bi) cations. On the basis of the data on the influence of the chemical composition and cation oxidation state on the pyroelectric effect of tourmalines, we can predict that tourmalines, which contain trivalent cations at the X -site should also have enhanced pyroelectric properties (Chernyshova et al., 2021).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. P.B. Sokolov from Ltd SOKOLOV and K.A. Bukholcev for providing the samples from the Irkutianka vein and V.V. Muravleva, A.D. Kasatkina and M.D. Milshina for their photographing. We acknowledge very helpful comments from Dr. I.A. Baksheev, who reviewed the article. The authors thank resource centers of Saint Petersburg State University (Centre for X-ray Diffraction Studies, Microscopy and Microanalysis and Geomodel) for providing instrumental and computational resources. This work was supported by the grant of the President of the Russian Federation MK-1832.2021.1.5.

REFERENCES

- Abduriyim A., Kitawaki H., Furuya M., Schwarz D. “Paraíba”-type copper-bearing tourmaline from Brazil, Nigeria, and Mozambique: Chemical fingerprinting by LA-ICP-MS. *Gems Gemol.* **2006**. Vol. 42. P. 4–21.
- Badanina E.V., Gordienko V.V., Wiechowski A., Friedrich G. Sc- and REE-bearing ixiolite and associated minerals from the Sosodka pegmatite vein in the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalian region. *Geol. Ore Deposits.* **2008**. Vol. 50. P. 772–781.
- Baksheev I., Prokof'ev V.Y., Zaraisky G.P., Chitalin A.F., Rogacheva L.I., Gorelikova N.V., Kononov O.V. Tourmaline as a prospecting guide for the porphyry-style deposits. *Eur. J. Miner.* **2012**. Vol. 25. P. 957–979.
- Bloss F.D., Gunter M., Shu C.S., Wolfe H.E. The Gladstone-Dale constants: A new approach. *Canad. Miner.* **1983**. Vol. 21. N. 1. P. 93–99.
- Bosi F., Skogby H., Agrosi G., Scandale E. Tsilaisite, $\text{NaMn}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{OH}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup from Grotta d'Oggi, San Pietro in Campo, island of Elba, Italy. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 989–994.
- Bosi F., Andreozzi G.B., Agrosi G., Scandale E. Fluor-tsilaisite, $\text{NaMn}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{F}$, a new tourmaline from San Piero in Campo (Elba, Italy) and new data on tsilaisitic tourmaline from the holotype specimen locality. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. P. 89–101.
- Bosi F., Pezzotta F., Altieri A., Andreozzi G.B., Ballirano P., Tempesta G., Cempírek J., Škoda R., Filip J., Čopjaková R., Novák M., Kampf A.R., Scribner E.D., Groat L.A., Evans R.J. Celleriite, $\square(\text{Mn}_2^{2+}\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *Amer. Miner.* **2022a**. Vol. 107. P. 31–42.
- Bosi F., Pezzotta F., Skogby H., Altieri A., Hålenius U., Tempesta G., Cempírek J. Princivalleite, $\text{Na}(\text{Mn}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}$, a new mineral species of the tourmaline supergroup from Veddasca Valley, Varese, Italy. *Miner. Mag.* **2022b**. Vol. 86. P. 78–86.
- Burns P.C., MacDonald D.J., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite. *Canad. Miner.* **1994**. Vol. 32. P. 31–41.
- Chernyshova I.A., Vereshchagin O.S., Malysheva O. V., Goncharov A.G., Kasatkin I.A., Murashko M.N., Zolotarev A.A., Frank-Kamenetskaya O.V. Tourmalines pyroelectric effect depending on the chemical composition and cation oxidation state. *J. Solid State Chem.* **2021**. Vol. 303. P. 122512.
- Ertl A., Bačík P. Considerations about bi and pb in the crystal structure of Cu-bearing tourmaline. *Minerals.* **2020**. Vol. 10. P. 1–15.
- Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Rossman G.R., London D., Fritz E.A. Mn-rich tourmaline from Austria: structure, chemistry, optical spectra, and relations to synthetic solid solutions. *Amer. Miner.* **2003**. Vol. 88. P. 1369–1376.
- Ertl A., Hughes J.M., Prowatke S., Ludwig T., Brandstätter F., Körner W., Dyar M.D. Tetrahedrally coordinated boron in Li-bearing olenite from “mushroom” tourmaline from Momeik, Myanmar. *Canad. Miner.* **2007**. Vol. 45. P. 891–899.

- Ertl A., Kolitsch U., Dyar M.D., Hughes J.M., Rossmann G.R., Pieczka A., Henry D.J., Pezzotta F., Provatke S., Lengauer C.L., Korner W., Brandstatter F., Francis C.A., Prem M., Tillmanns E. Limitations of Fe^{2+} and Mn^{2+} site occupancy in tourmaline: Evidence from Fe^{2+} - and Mn^{2+} -rich tourmaline. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1402–1416.
- Ertl A., Topa D., Giester G., Rossmann G.R., Tillmanns E., Konzett J. Sr-bearing high-pressure tourmaline from the Kreuzeck Mountains, Eastern Alps, Austria. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 791–798.
- Fritsch E., Shigley J.E., Rossmann G.R., Mercer M.E., Muhlmeister S.M., Moon M. Gem-quality cuprian-elbaite tourmalines from São José da Batalha, Paraíba, Brazil. *Gems Gemol.* **1990**. Vol. 26. P. 186–205.
- Henn U., Bank H., Bank F.H. Transparent bright blue Cu-bearing tourmalines from Paraíba, Brazil. *Miner. Mag.* **1990**. Vol. 54. P. 553–557.
- Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher P., Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 895–913.
- Johnson M.L., Wentzell C.Y., Elen S. Multicolored bismuth-bearing tourmaline from Lundazi, Zambia. *Gems Gemol.* **1997**. Vol. 33. P. 204–211.
- Kasatkin A.V., Britvin S.N., Peretyazhko I.S., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A. Oxybismutomicrolite, a new pyrochlore-supergroup mineral from the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalia, Russia. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 444–454.
- Kubernátová M., Cempírek J. Crystal chemistry of Pb-rich tourmaline from pegmatite in Minh Tien, Vietnam. In: *9th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy, ECMS 2019*, **2019**.
- Kutzschbach M., Wunder B., Krstulovic M., Ertl A., Trumbull R., Rocholl A., Giester G. First high-pressure synthesis of rossmanitic tourmaline and evidence for the incorporation of Li at the X site. *Phys Chem Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 353–363.
- Lebedev A. On lead-bearing tourmaline from the Maly Khingan, *Comptes Rend Acad. Sci. U.R.S.S.* **1937**. Vol. 3. P. 127–128 (in Russian).
- Li Y., Huang Z., Liu Y., Fang M. Characterization of dielectric performance of tourmaline single crystals from Yunnan, China. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**. Vol. 14. P. 7153–7156.
- London D., Ertl A., Hughes J.M., Morgan VI G.B., Fritz E.A., Harms B.S. Synthetic Ag-rich tourmaline: Structure and chemistry. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 680–684.
- Lussier A., Hawthorne F. Oscillatory zoned liddicoatite from Anjanabonoina, Central Madagascar. II. Compositional variation and mechanisms of substitution. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. P. 89–104.
- Merlet C. An Accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis. *Microchim. Acta.* **1994**. Vol. 114/115. P. 363–376.
- Peretyazhko I.S., Zagorskiy V.Y., Bobrov Y.D., First find of bismuth- and lead-rich tourmaline. *Trans. (Doklady) USSR Acad. Sci. Earth Sci. Sect.* **1989**. Vol. 307. P. 175–179 (in Russian).
- Peretyazhko I.S., Zagorskiy V.Y., Sapozhnikov A.N., Bobrov Y.D., Rakcheev A.D. Bismutocolumbite $\text{Bi}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ – a new mineral from miarolitic pegmatites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1992**. Vol. 121. P. 130–134 (in Russian).
- Pesquera A., Gil-Crespo P.P., Torres-Ruiz F., Torres-Ruiz J., Roda-Robles E. A multiple regression method for estimating Li in tourmaline from electron microprobe analyses. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 1129–1133.
- Pezzotta F., Laurs B.M. Tourmaline: The kaleidoscopic gemstone. *Elements*. **2011**. Vol. 7. P. 333–338.
- Rossmann G.R., Mattson S.M. Yellow, Mn-rich elbaite with Mn–Ti intervalence charge transfer. *Amer. Miner.* **1986**. Vol. 71. P. 599–602.
- Rossmann G.R., Fritsch E., Shigley J.E. Origin of color in cuprian elbaite from São José da Batalha, Paraíba, Brazil. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1479–1484.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**. **1976**. P. 751–767.
- Šidra O., Charkin D., Plokhikh I., Nazarchuk E., Holzheid A., Akimov G. Expanding family of lithium-derived sulfate minerals and synthetic compounds: Preparation and crystal structures of $[\text{Bi}_2\text{CuO}_3]\text{SO}_4$ and $[\text{Ln}_2\text{O}_2]\text{SO}_4$ (Ln = Dy and Ho). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. P. 1–10.
- Simmons W.B., Falster A.U., Laurs B.M. A survey of mn-rich yellow tourmaline from worldwide localities and implications for the petrogenesis of granitic pegmatites. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. P. 301–319.
- Sokolov M., Martin R. A Pb-Dominant member of the Tourmaline Group, Minh Tien Granitic Pegmatite, Luc Yen district, Vietnam. *Estud. Geológicos*. **2009**. Vol. 19. P. 352–353.
- Staatz M.H., Murata K.J., Glass J.J. Variation of composition and physical properties of tourmaline with its position in the pegmatite. *Amer. Miner.* **1955**. Vol. 40. P. 789–804.
- Sunde Ø., Friis H., Andersen T., Trumbull R.B., Wiedenbeck M., Lyckberg P., Agostini S., Casey W.H., Yu P. Boron isotope composition of coexisting tourmaline and hambergite in alkaline and granitic pegmatites. *Lithos*. **2020**. Vol. 352–353. P. 105293.
- Swadźba-Kwaśny M. Lead: Inorganic Chemistry. *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* **2015**. P. 1–24.
- Van Hinsberg V.J., Henry D.J., Marschall H.R. Tourmaline: An ideal indicator of its host environment. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. P. 1–16.
- Vereshchagin O.S., Wunder B., Britvin S.N., Frank-Kamenetskaya O.V., Wilke F.D.H., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. Synthesis and crystal structure of Pb-dominant tourmaline. *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. P. 1589–1592.

Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Wunder B., Frank-Kamenetskaya O.V., Wilke F.D.H., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Bocharov V.N., Danilov D.V. Ln³⁺ (Ln³⁺ = La, Nd, Eu, Yb) incorporation in synthetic tourmaline analogues: Towards tourmaline REE pattern explanation. *Chem. Geol.* **2021**. Vol. 584. P. 120-126.

Whitmire K.H. Bismuth: Inorganic Chemistry, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, **2014**.

Wunder B., Berryman E., Plessen B., Rhede D., Koch-Müller M., Heinrich W. Synthetic and natural ammonium-bearing tourmaline. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 250–256.

Xia M., Kang L. Tourmaline with ultraviolet optical nonlinearity: Emergent material discovery from mineral. *J. Alloys Compd.* **2022**. Vol. 892. P. 162235.

Zagorsky V.Ye. Malkhan gem tourmaline deposit: types and nature of miaroles. *Doklady Earth Sci.* **2010**. Vol. 431. P. 314–317.

Zagorsky V.Ye. Sosedka pegmatite body at the Malkhan gem tourmaline deposit, Transbaikalia: composition, inner structure, and petrogenesis. *Petrology.* **2015**. Vol. 23. P. 68–92.

Zagorsky V.Ye., Peretyazhko I.S. Pegmatites with precious stones of the Central Transbaikalia. Novosibirsk: Nauka Press, **1992**. 224 p. (in Russian).

Zagorsky V.Ye., Peretyazhko I.S., Shmakin B.M. Miarolitic Pegmatites. In: *Granitic Pegmatites*, Vol. 3. Novosibirsk: Nauka, **1999**. 488 p. (in Russian).

Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y., Giester G., Smolin A.S., Tillmanns E., Brandstätter F., Hammer V., Peretyazhko I.S., Sapozhnikov A.N., Kashaev A.A. Bismutocolumbite, Bi(Nb_{0.79}Ta_{0.21})O₄, stibiocolumbite, Sb(Nb_{0.67}Ta_{0.33})O₄, and their structural relation to the other ABO₄ minerals with stibiotantalite (SbTaO₄) structure. *Neues Jahrb. für Mineral. Monatshefte.* **2002**. Vol. 2002. P. 145–159.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О Bi-, Pb-СОДЕРЖАЩЕМ И ОБОГАЩЕННОМ Mn ТУРМАЛИНЕ ИЗ МАЛХАНСКОГО ПЕГМАТИТОВОГО ПОЛЯ (ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Д. чл. О. С. Верещагин¹, *, А. В. Касаткин², Р. Шкода³

¹Кафедра минералогии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 190034 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18-2, Москва, 119071 Россия

³Кафедра геологических наук, Масариков университет, Брно, Чехия

*e-mail: o.vereshchagin@spbu.ru

Свинец- и/или висмут-содержащий турмалин редок в природе, в то время как марганец является типичным примесным элементом в этом минерале. В настоящей работе представлены новые данные о турмалине Малханского пегматитового поля: (1) Bi- (до ~2 мас. % Bi₂O₃), Pb- (до ~2 мас. % PbO) и Mn-содержащих (до ~5 мас. % MnO) кристаллах турмалина из жилы Иркутянка и (2) богатых марганцем (до ~6.5 мас. % MnO) кристаллах турмалина из жилы Новая. Четыре кристалла турмалина ювелирного качества из жилы Иркутянка (sm21-1, sm21-2, sm21-3, and sm21-4) различной окраски (желтые, бесцветные и красные) и морфологии (вытянутые и уплощенные) были изучены методами оптической и электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Два удлиненных кристалла турмалина желтого цвета из жилы Новая (1015f и 1377f) были дополнительно исследованы методами WDS и LA-ICP-MS. Все изученные образцы турмалина из жилы Иркутянка принадлежат к ряду фтор-эльбаит – фтор-лидидкоатит и имеют хорошо выраженную зональность (Na/Ca и Li/Mn/Fe). Турмалин из жилы Новая незональный и принадлежит к обогащенной марганцем (Mn до 0.88 к.ф.) разновидности фтор-эльбаита. Наличие (или отсутствие) окраски турмалина напрямую связано с содержанием катионов переходных металлов. Бесцветный турмалин sm21-4 содержит постоянную примесь висмута, содержание которого уменьшается от края кристалла к центру (от 0.09 до 0.01 к.ф.). Содержание висмута в этом турмалине близко к предельно высокому из ранее известных в природе. Свинец обнаружен в бесцветном образце sm21-4 и розово-прозрачном кристалле sm21-3. Только внутренняя часть турмалина sm21-3 содержит свинец (<0.2 мас. % PbO), в то время как наиболее обогащенные свинцом зоны (размером до 30 мкм; Pb до 0.09 к.ф.) были обнаружены во внешней части кристалла sm21-4. Высказано предположение, что Pb²⁺ и Bi³⁺ заселяют девяти-координированный XO₉-полиэдр в кристаллической структуре турмалина.

Ключевые слова: турмалин, свинец, висмут, марганец, Малханское пегматитовое поле

МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

ШТОЛЬЦИТ И ВУЛЬФЕНИТ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ НОВОБУРАННОГО (ГУМБЕЙСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕЕЛИТА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. Н. В. Сидорова^{1, 2, *}, Н. Н. Коротаева², Э. М. Спиридонов², Д. А. Ханин^{2, 3}

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии ИГЕМ РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

²Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

³Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского ИЭМ РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: nsidorova989@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Описаны штольцит и вольфенит, установленные авторами в окисленных рудах Новобуранного (Гумбейского) месторождения шеелита на Южном Урале. Гипергенные штольцит и вольфрамсодержащий вольфенит слагают прожилковидные сложно-зональные агрегаты вдоль трещин в гипогенном молибденсодержащем шеелите на контакте с кальцитом, доломитом, халькопиритом и теннантитом. Их состав варьирует от молибденсодержащего штольцита $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{W}_{0.78}\text{Mo}_{0.22})\text{O}_4$ и богатого вольфрамом вольфенита $(\text{Pb}_{0.93}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.02})(\text{Mo}_{0.59}\text{W}_{0.41})\text{O}_4$ до беспримесного вольфенита. В изученных образцах преобладает вольфрамсодержащий вольфенит. Беспримесный вольфенит слагает псевдоморфозы по вроскам молибденита в галените.

Ключевые слова: штольцит, вольфенит, шеелит, зона гипергенеза, Гумбейское месторождение, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522060053

ВВЕДЕНИЕ

В зоне окисления рудных месторождений широко распространен тетрагональный молибдат свинца – вольфенит PbMoO_4 (Breithaupt, 1820; Вернадский, 1914; Goldschmidt, 1922; Neuhouse, 1934; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1936; Hagemann, 1949; Чухров, 1950; Смирнов, 1951; Hagemann, Albrecht, 1954–1955; Голованов, 1959; Яхонтова, Грудев, 1978; Ramdohr, 1980; Юшкин и др., 1986; Minerals..., 1999; Wendel et al., 1999; von Benzig et al., 2007; Secco et al., 2008, и др.), вплоть до образования промышленных скоплений (Богданович, 1913; Линдгрэн, 1935; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1936; Крейтер, 1940; Смирнов, 1951; Шнейдерхен, 1958; Яковлев, 1986). Тетрагональный вольфрамат свинца – штольцит PbWO_4 – гораздо более редкий минерал (Hlawatsch, 1897; Вернадский, 1914; Goldschmidt, 1922; Neuhouse, 1934; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1936; Hagemann, Albrecht, 1954–1955; Яхонтова, Грудев, 1978; Xu et al., 1995; Minerals..., 1999; Wendel et al., 1999; von Benzig et al., 2007; Киселева и др., 2008; Secco et al., 2008). Описаны минералы с составом, промежуточным между вольфенитом и штольцитом. Наиболее известен так называемый чиллагит (Hlawatsch, 1897; Smith, Cotton, 1912; Mingaye, 1916; Яхонтова, Грудев, 1978), в составе которого содер-

жание миалов штольцита и вольфенита близко. Основанием для выделения чиллагита послужило то, что у него более низкая симметрия из-за частично упорядоченного распределения Mo и W в структуре (Quodling, Cohen, 1938). В более поздних исследованиях упорядочение в структуре поставлено под сомнение, чиллагит как минерал дискредитирован (Jury et al., 2001; Crane et al., 2002).

ГУМБЕЙСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гумбейские шеелитовые месторождения расположены в восточной части Магнитогорского прогиба (мегасинклиория), в Ахуново-Кацбахской антиклинальной структуре. Район слагают сложно дислоцированные девонские зеленокаменные базальты и андезибазальты, кремнистые породы, кремнекислые метавулканы и известняки каменноугольного возраста. Среди тектонизированных рудовмещающих толщ присутствуют мелкие тела альпинотипных серпентинитов и родингитов. Жильные и штокверковые кварц-шеелитовые рудные залежи приурочены к четырем массивам позднекаменноугольного Балканского монзонит-граносиенит-гранитного комплекса – Бурановскому, Балканскому, Требиатскому и Солодянскому (Матвеев, 1928; Степанов, 1954; Смолин, 1975; Спиридонов и др., 1997). К наиболее крупному из них, Бурановскому массиву и его экзоконтактовой зоне приурочено Новобуранное месторождение. На современной схеме минерагенического районирования Новобуранное и три других, одноименных с названиями массивов объекта расположены в юго-западной части Балканского золоторудно-вольфрамового района, который, в свою очередь, входит в достаточно протяженную меридионально вытянутую Гумбейскую золоторудную минерагеническую зону (Южный Урал) (Мосейчук и др., 2017).

Шеелит на территории будущего месторождения установил К.К. Матвеев в 1925 году. Гумбейские месторождения вольфрама детально описаны в ходе работ геологоразведочной партии Уральского отделения Геологического комитета в 1927 году (Смолин, 1929). К.К. Матвеев (1928, 1929) показал, что гумбейский тип шеелитового оруденения отличен от скарного и грейзенового. Метасоматиты, вмещающие Гумбейские месторождения, Д.С. Коржинский выделил как гумбеитовую формацию послегранитоидных гидротермальных метасоматитов, более высокотемпературных, чем березиты, и возникших при повышенной активности калия во флюидах (Коржинский, 1953).

На Гумбейских месторождениях выделяются шеелитоносные гумбеиты и кварцевые жилы и залежи нескольких поколений. Ранние кальцит-биотитовые гумбеиты и калиевополевошпат-кварцевые жилы и тела замещения с Mo-содержащим шеелитом (молибдошеелитом: до 8 мас. % Mo), апатитом, пиритом, W-содержащим рутилом (до 11 мас. % W), акцессорными монацитом, цирконом и ксенотимом, развиты относительно нешироко. Более поздние биотит-кальцит-доломитовые гумбеиты и калиевополевошпат-доломит-кварцевые жилы с Mo-шеелитом (до 3% Mo), пиритом, апатитом, W-содержащим рутилом (до 3% W), ксенотимом, развиты несколько шире. Широко распространены биотит-доломитовые гумбеиты и калиевополевошпат-доломит-кварцевые жилы с шеелитом, пиритом, рутилом, молибденитом-3R, апатитом и халькопиритом, и наиболее поздние доломитовые гумбеиты и сопровождающие жилы и тела замещения с шеелитом, пиритом, халькопиритом, Bi-содержащим галенитом, Te-Bi-содержащими теннантитом – тетраэдритом и другими сульфосолями (Спиридонов и др., 1997).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В небольшой степени выветрелые образцы жильного кварца с шеелитом, пиритом, кальцитом, доломитом, W-содержащим рутилом, галенитом, халькопиритом, железистым теннантитом, собраны Н.В. Сидоровой и Д.А. Ханиным на Новобуранном ме-

сторождении, недалеко от Гумбейского щебеночного карьера в старых выработках. Образцы изучены стандартными методами. Электронные фотографии и химический анализ минералов выполнен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии МГУ; аналитик—исследователь Н.Н. Коротяева. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Эталоны — синтетические CaWO_4 (Ca, W, O), CaMoO_4 (Mo), PbTe (Pb), SrF_2 (Sr). Часть анализов выполнена в ИГЕМ РАН, СЭМ Jeol JSM-5610LV, аналитик Л.А. Левицкая.

Молибденсодержащий шеелит, в агрегатах которого были установлены вольфенит и штольцит, проанализирован на квадрупольном масс-спектрометре Thermo XSeries 2, оснащенный лазерной абляционной системой New Wave Research UP-213; внешние калибровочные стандарты G-NIST 610 и G-NIST 612; внутренний стандарт (IS) для шеелита — ^{44}Ca ; лаборатория ИГЕМ РАН, аналитик — Е.А. Минервина.

Нумерация анализов на рисунках и в таблицах идентична.

ШТОЛЬЦИТ И ВУЛЬФЕНИТ ГУМБЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О находках вольфрамата и молибдата свинца на Гумбейских месторождениях упоминалось еще К.К. Матвеевым (1929). Штольцит двух Гумбейских месторождений — Балканского и Требиатского — детально охарактеризован в работе (Покровский, 1961). В статье развернуто описана кристалломорфология штольцита, приведен химический состав и результаты рентгенографического анализа.

Гипергенные штольцит и вольфенит Новобуранного месторождения, изученные в настоящей работе, развиты в слабо выветрелых шеелит-полевошпат-кварцевых жилах с оторочками гумбеитов, вдоль трещин в агрегатах молибденсодержащего шеелита. Обычно это подновленные трещины, ранее заполненные кальцитом, железистым доломитом, халькопиритом, теннантитом, галенитом, сульфидами Cu-Pb-Bi (рис. 1–7).

В одних случаях наблюдаются прожилковидные сростания штольцита и вольфенита, заместившие кальцит и железистый доломит и, отчасти, молибденсодержащий шеелит вдоль их контактов (рис. 1, 2). Молибденсодержащий шеелит у контакта со сростаниями штольцита и вольфенита наиболее обогащен молибденом (рис. 8). Прожилковидные сростания представляют собой сложно зональные агрегаты, в которых уплощенные выделения молибденсодержащего штольцита (точки 1–3, рис. 3) и вольфрамсодержащего вольфенита (точки 4–6, рис. 3) окружены вольфенитом, бедным вольфрамом. Размер выделений штольцита — до 45×3 –10 мкм, вольфрамсодержащего вольфенита — до 10×3 –5 мкм (рис. 3). Внешние зоны данных сростаний образованы осцилляционно-зональным вольфенитом. Состав штольцита в этих сростаниях варьирует от $\text{Pb}(\text{W}_{0,78}\text{Mo}_{0,22})\text{O}_4$ до $\text{Pb}(\text{W}_{0,59}\text{Mo}_{0,41})\text{O}_4$ (ан. 1–3, табл. 1) состав вольфенита от $\text{Pb}(\text{W}_{0,09}\text{Mo}_{0,90})\text{O}_4$ до $\text{Pb}(\text{W}_{0,04}\text{Mo}_{0,98})\text{O}_4$ (ан. 4–6, табл. 1). Небольшая часть свинца замещена кальцием и стронцием.

В других случаях наблюдаются прожилковидные агрегаты зонального вольфрамсодержащего вольфенита, развитые вдоль контактов молибденсодержащего шеелита с халькопиритом и тетраэдритом (рис. 4, 5). Ядро этих агрегатов слагает обогащенный вольфрамом вольфенит (точки 7, 8, рис. 6), промежуточные зоны — менее богатый вольфрамом вольфенит (точки 9, 10, рис. 6), внешние зоны — вольфенит с небольшим содержанием вольфрама (точки 11–13, рис. 6). Зональное строение выражено то более, то менее резко. Размер ядерной зоны, сложенной обогащенным вольфрамом вольфенитом, — до 80×20 мкм. Состав вольфенита ядерной зоны этих агрегатов довольно устойчив — $\text{Pb}(\text{W}_{0,36-0,35}\text{Mo}_{0,63-0,65})\text{O}_4$ (ан. 7, 8, табл. 2); состав вольфенита промежуточных зон от $\text{Pb}(\text{W}_{0,19}\text{Mo}_{0,83})\text{O}_4$ до $\text{Pb}(\text{W}_{0,14}\text{Mo}_{0,86})\text{O}_4$ (ан. 9, 10, табл. 2); состав

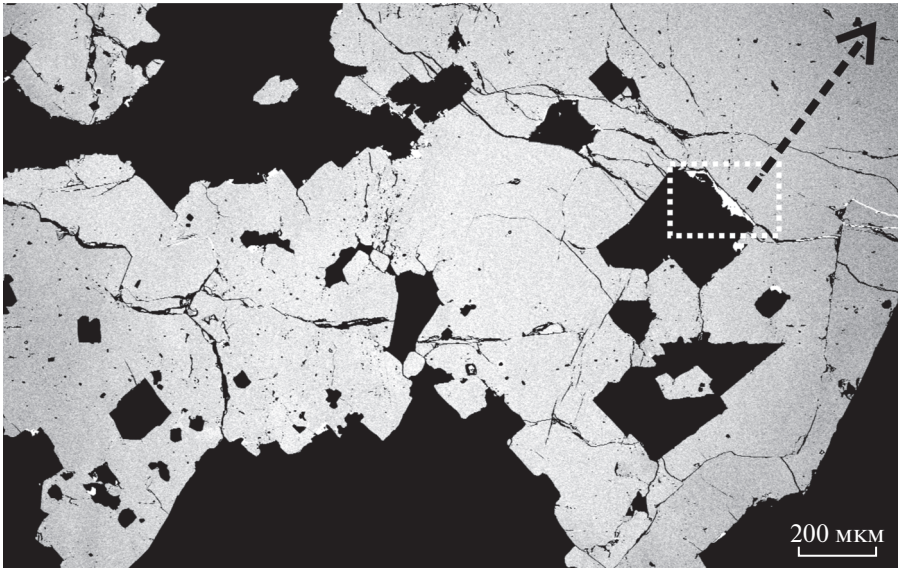


Рис. 1. Агрегат шеелита (светлый) и карбонатов (черные). Вдоль их контакта – микропрожилок штольцита и вольфенита (белый). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 2. Стрелкой обозначен профиль абляции шеелита (рис. 9).

Fig. 1. Aggregate of scheelite (light) and carbonates (black). Novobourannoye (Gumbeyskoye) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 2. The arrow indicates the ablation profile in scheelite (Fig. 9).

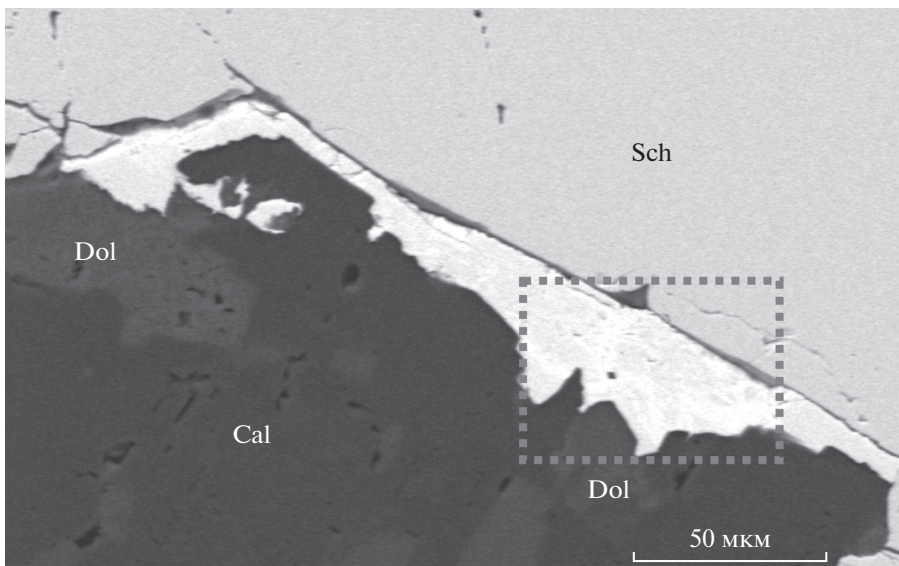


Рис. 2. Деталь рис. 1. Прожилковидное выделение минералов ряда штольцит – вольфенит (белые), которые заместили кальцит (Cal) и железистый доломит (Dol) и отчасти шеелит (Sch) вдоль их контакта. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 3.

Fig. 2. Fragment of Fig. 1. Veinlet of minerals of the stolzite – wulfenite series (white) which replaced calcite (Cal) and ferrian dolomite (Dol) at the contact with scheelite (Sch). Novobourannoye (Gumbeyskoye) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 3.

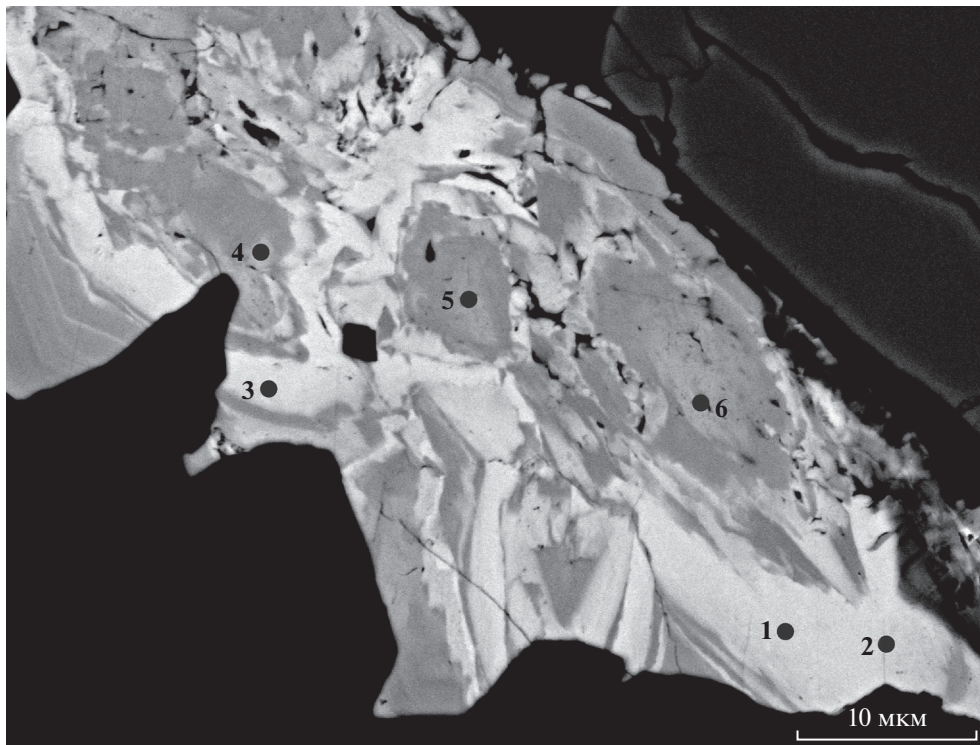


Рис. 3. Деталь рис. 2. Сложно-зональный агрегат. Штольцит (белый, точки 1–3) и вольфрамсодержащий вольфенит (светло-серый разных оттенков, точки 4–6) окружены бедным вольфрамом вольфенитом (несколько более темный). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

Fig. 3. Detail Fig. 2. Complex zonal aggregate. Stolzite (white, an. 1–3, Table 1) and tungstenian wulfenite (light gray in different shades, an. 4–6) surrounded by wulfenite (darker). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.

вольфенита внешних зон от $\text{Pb}(\text{W}_{0.05}\text{Mo}_{0.95})\text{O}_4$ до $\text{Pb}(\text{W}_{0.04}\text{Mo}_{0.96})\text{O}_4$ (ан. 11–13, табл. 2). Небольшая часть свинца замещена кальцием и стронцием.

Продолжение описанного выше зонального агрегата вольфенита рисунка 6 представлено на рис. 7. Центральную зону этого отрезка прожилка вольфенита слагает обогащенный вольфрамом вольфенит (точка 14, рис. 7). Все другие участки прожилка с прямолинейным рисунком зональности слагает бедный вольфрамом вольфенит (точки 15–18, рис. 7). Состав вольфенита центральной зоны этих агрегатов – $\text{Pb}(\text{W}_{0.40}\text{Mo}_{0.57})\text{O}_4$ (ан. 14, табл. 3); состав вольфенита внешних зон – $\text{Pb}(\text{W}_{0.05-0.03}\text{Mo}_{0.95-0.99})\text{O}_4$ (ан. 15–18, табл. 3). Небольшая часть свинца замещена кальцием.

Состав штольцита и вольфенита тонких прожилков в молибденсодержащем шеелите (рис. 5) не изучался.

Вольфенит слагает псевдоморфозы по вроскам молибденита в галените (рис. 9). Вольфрам в составе этого вольфенита не обнаружен.

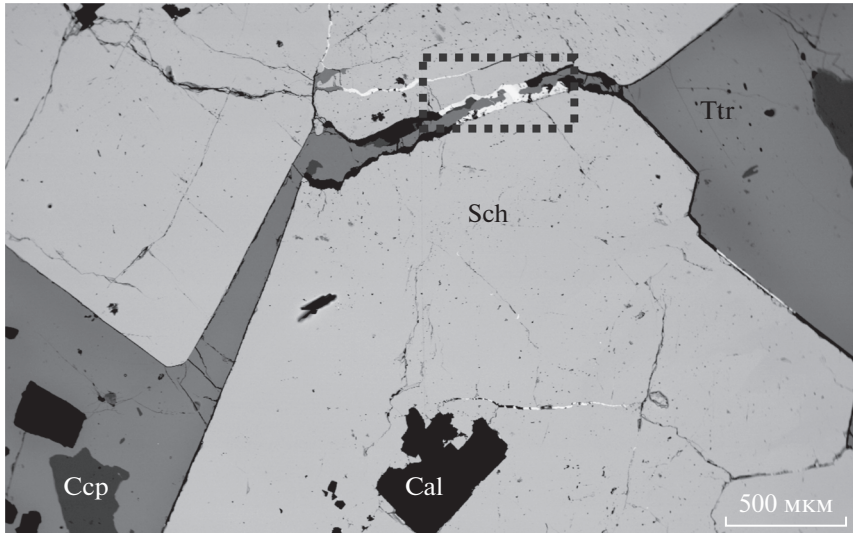


Рис. 4. Агрегаты кристаллов шеелита (Sch) пересечены прожилками и сцементированы халькопиритом (Ccp) и тетраэдритом (Ttr). Белый – прожилок гипергенного вольфрам-содержащего вольфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 5.

Fig. 4. The aggregates of scheelite (Sch) crystals are intersected by veins and cemented with chalcopyrite (Ccp) and tetrahedrite (Ttr). White – streaks of hypergenic wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyskoye) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 5.

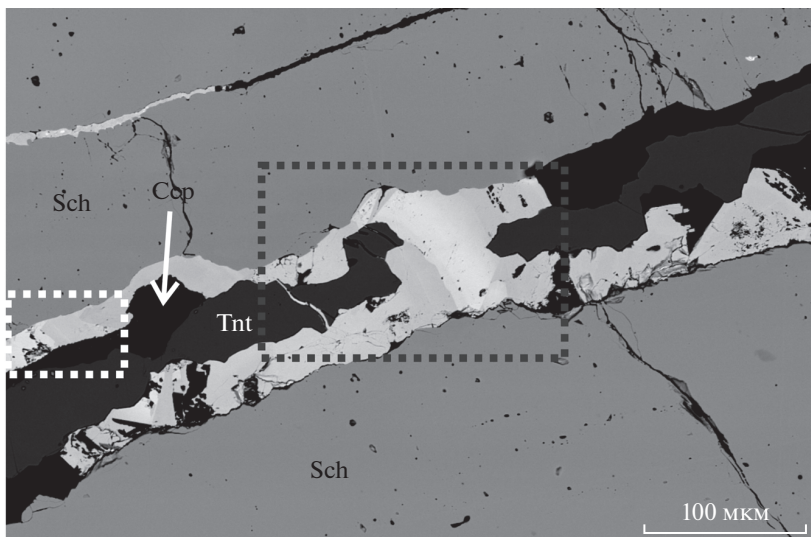


Рис. 5. Прожилки гипергенного вольфрамсодержащего вольфенита (светлый) вдоль контактов молибденосодержащего шеелита с халькопиритом (Ccp) и теннантитом (Tnt). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Черным пунктиром показан контур рис. 6, белым – рис. 7.

Fig. 5. Veins of hypergenic tungstenian wulfenite (light) along the contacts of molybdenum-containing scheelite with chalcopyrite (Ccp) and tennantite (Tnt). Novobourannoye (Gumbeyskoye) scheelite deposit. BSE image. Black dotted line shows the outline of Fig. 6, white dotted line shows the outline of Fig. 7.

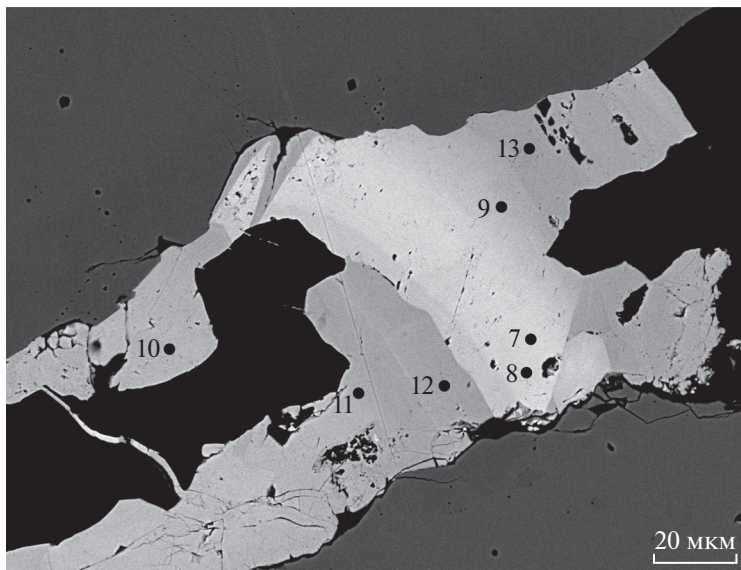


Рис. 6. Деталь рис. 4 и 5. Сложно-зональный агрегат вольфрамсодержащего вольфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

Fig. 6. Detail of Figs. 4 and 5. Complex-zonal aggregate of hypergenic tungstenian wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyское) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.

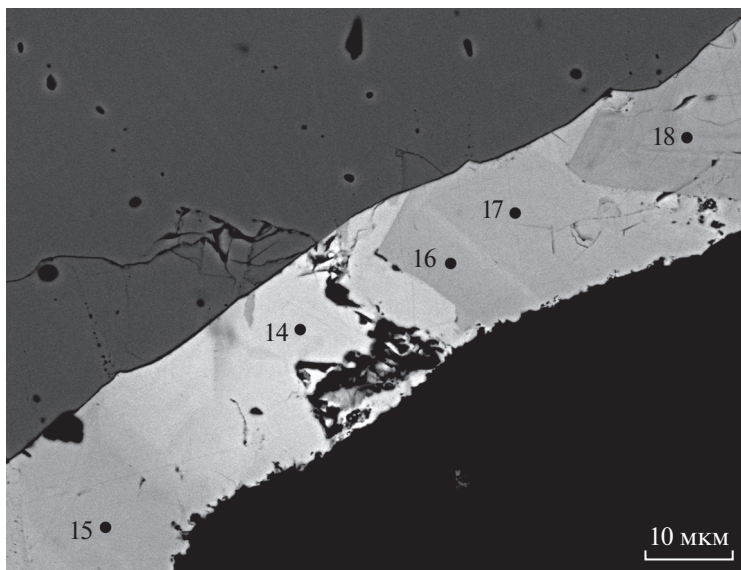


Рис. 7. Деталь рис. 4 и 5. Прожилок зонального вольфрамсодержащего вольфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

Fig. 7. Detail of Figs. 4 and 5. Veinlet with zoned tungstenian wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyское) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.

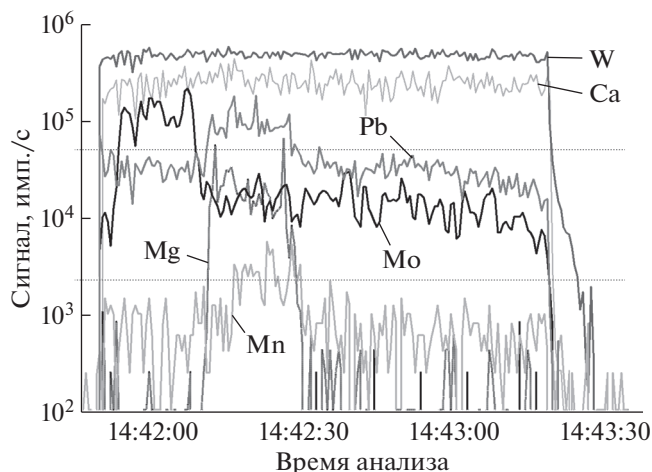


Рис. 8. Концентрационные профили через кристалл шеелита у контакта с вольфенитом по результатам лазерной абляции. Положение профиля дано на рис. 1. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита.
Fig. 8. Concentration profiles across of scheelite in contact with wulfenite according to the results of laser ablation. The position of the profile is given in Fig. 1. Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав изученных вольфрамата и молибдата свинца в выветрелых рудах Новобуранного месторождения варьирует от молибденсодержащего штольцита и богатого

Таблица 1. Химический состав (мас. %) штольцита (1–3) и вольфенита (4–6). Рис. 3. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита

Table 1. Chemical composition (wt %) of stolzite (1–2) and wulfenite (4–6). Fig. 3. Novobourannoye (Gumbeyskoe) deposit

Компоненты	1	2	3	4	5	6
PbO	50.98	51.92	51.11	59.38	59.57	58.93
SrO	нпо	нпо	1.21	нпо	0.64	нпо
CaO	0.26	0.10	0.36	0.38	0.27	0.55
WO ₃	41.63	41.39	33.99	5.66	5.43	2.34
MoO ₃	7.34	7.60	14.41	34.97	35.35	39.16
Сумма	100.22	101.01	101.08	100.39	100.61	100.97
Коэффициенты в формуле						
Pb	0.985	0.999	0.928	0.985	0.978	0.950
Sr	–	–	0.047	–	0.023	–
Ca	0.020	0.008	0.026	0.025	0.013	0.035
Сумма	1.005	1.007	1.001	1.010	1.014	0.985
W	0.775	0.767	0.594	0.090	0.086	0.036
Mo	0.220	0.226	0.405	0.900	0.900	0.979
Сумма	0.995	0.993	0.999	0.990	0.986	1.015

Примечание. Здесь и далее нпо – ниже предела обнаружения. Cu, Zn – не обнаружены.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) вольфрам-содержащего вольфенита (7–13). Рис. 6. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита**Table 2.** Chemical composition (wt %) of tungstenian wulfenite (7–13). Fig. 6. Novobourannoye (Gumbeyское) deposit

Компоненты	7	8	9	10	11	12	13
PbO	55.80	56.19	58.10	57.57	59.59	59.59	60.17
SrO	нпо	нпо	нпо	0.33	нпо	нпо	нпо
CaO	0.10	0.16	0.14	0.10	0.22	0.21	0.37
WO ₃	21.05	20.26	10.66	8.45	2.90	2.78	2.31
MoO ₃	22.89	23.55	31.25	32.49	37.57	37.27	38.11
Сумма	99.84	100.16	100.15	98.94	100.18	99.85	100.96
Коэффициенты в формуле							
Pb	0.997	0.996	0.989	0.982	0.990	0.986	0.981
Sr	—	—	—	0.012	—	—	—
Ca	0.007	0.011	0.010	0.005	0.010	0.014	0.019
Сумма	1.004	1.007	0.999	1.001	1.000	1.000	1.000
W	0.362	0.346	0.175	0.139	0.050	0.044	0.036
Mo	0.634	0.647	0.826	0.860	0.950	0.956	0.964
Сумма	0.996	0.993	1.001	0.999	1.000	1.000	1.000

Примечание. Cu, Zn – не обнаружены.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) вольфрам-содержащего вольфенита (14–18). Рис. 7. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита**Table 3.** Chemical composition (wt %) of tungstenian wulfenite (14–18). Fig. 7. Novobourannoye (Gumbeyское) deposit

Компоненты	14	15	16	17	18
PbO	56.17	60.01	59.95	59.54	58.54
CaO	0.14	0.25	0.16	0.26	0.51
MoO ₃	20.24	36.87	37.54	37.78	39.61
WO ₃	23.01	2.86	2.49	2.24	2.13
Сумма	99.56	99.99	100.14	99.82	100.9
Коэффициенты в формуле					
Pb	1.02	0.992	0.989	0.982	0.944
Ca	0.01	0.016	0.011	0.017	0.033
Сумма	1.03	1.008	1	0.999	0.977
Mo	0.571	0.946	0.96	0.965	0.990
W	0.400	0.046	0.04	0.036	0.033
Сумма	0.971	0.992	1	1.001	1.023

Примечание. Sr, Cu, Zn – не обнаружены.

вольфрамом вольфенита до вольфенита без примеси вольфрама. Количественно преобладает вольфрамсодержащий вольфенит (рис. 10, 11). При этом для богатых молибденом фаз установлен практически непрерывный ряд составов от $Wu_{100}St_0$ до $Wu_{56}St_{44}$, в то время как составы с преобладанием вольфрама представлены только тремя анализами (рис. 10).

В литературе приведен состав двух проб штольцита (рис. 10) из ближайшего к Новобуранному месторождению Гумбейской группы Требиатскому. По данным работы (Покровский, 1961), в составе штольцита Требиатского месторождения установлена примесь MoO_3 до 0.3 мас. %. При этом спектральным анализом в 10 пробах штольцита Балканского и Требиатского месторождений, кроме основных компонентов, были установлены постоянные примеси V, Fe, Mg, а в некоторых – повышенные содержания Mn.

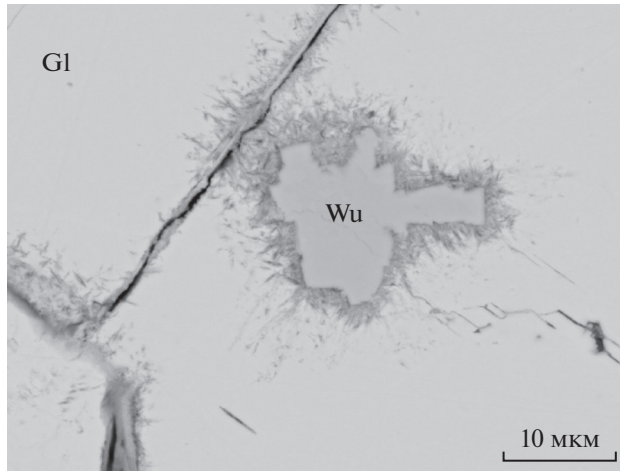


Рис. 9. Псевдоморфоза вольфенита (Wu) по молибдениту в галените (Gl). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 9. Pseudomorph of wulfenite (Wu) after molybdenite in galena (Gl). Novobourannoye (Gumbeyskoye) scheelite deposit. BSE image.

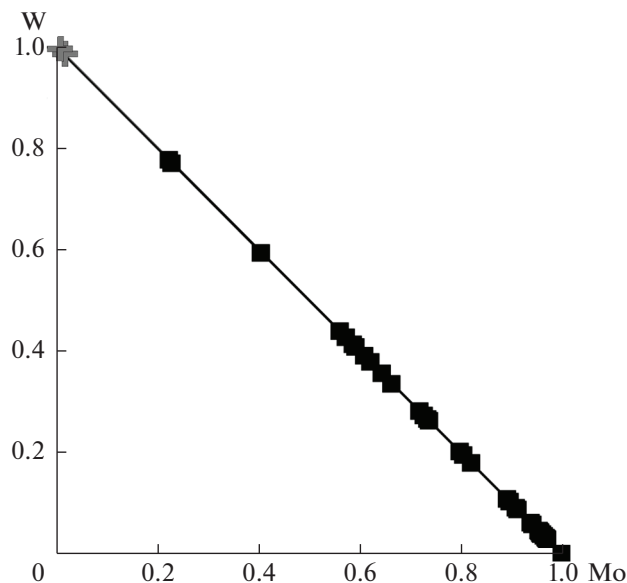


Рис. 10. Вариации состава вольфенита и штольцита (к.ф.) из окисленных руд Новобуранного (черные) и Требиатского (серые) месторождений, Гумбейская группа месторождений.

Fig. 10. Composition of wulfenite and stolzite (apfu) of oxidized ores from Novobourannoye (black symbols) and Trebiatskoye (grey symbols) deposits, the Gumbeyskoye group of deposits.

Состав вольфраматов и молибдатов свинца Новобуранного месторождения близок к стехиометричному. Небольшая часть Pb в этих минералах замещена Ca и Sr. Других примесей в минералах вольфенит-штольцитовый серии не было установлено.

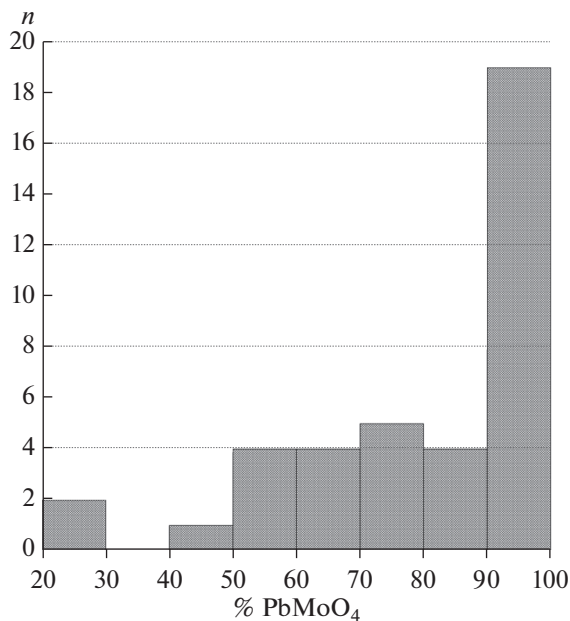


Рис. 11. Частота встречаемости (n – число анализов) вольфенита и штольцита различного состава в окисленных рудах Новобуранного (Гумбейского) месторождения.

Fig. 11. Frequency of occurrence (n is the number of analyses) of wulfenite and stolzite with various compositions from oxidized ores of the Novobourannoye (Gumbeyskoe) deposit.

На концентрационном профиле абляции шеелита (рис. 8) повышенные содержания Pb и Mo согласуются с резкими скачками сигналов Mn и Mg. Обычно такие всплески сигналов элементов появляются при прохождении профиля абляции через трещины в шеелите (как показано пунктирной линией на рис. 1). Можно предположить, что скачки сигналов Pb и Mo связаны с минералами вольфенит-штольцитовый серии, развивающимися по трещинам в шеелите.

Преобладание вольфенита очевидно связано с более высокой подвижностью молибдена в коре выветривания, в сравнении с вольфрамом (Вернадский, 1934; Болдырев и др., 1936; Чухров, 1950; Яхонтова, Грудев, 1978).

Основным источником W и Mo для штольцита и вольфенита был молибденсодержащий шеелит, широко распространенный в Гумбейском месторождении (Спиридонов и др., 1997).

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданович К.И. Рудные месторождения. СПб, 1913. Т. 1. 413 с. Т. 2. 493 с.
 Болдырев А.К., Бетехтин А.Г., Годлевский М.Н., Григорьев Д.П., Киселев А.И., Левицкий О.Д., Разумовский Н.К., Смирнов А.А., Соболев В.С., Соловьев С.П., Успенский Н.М., Черных В.В., Шаталов Е.Т., Шафрановский И.И. Курс минералогии. М.-Л.: ОНТИ, 1936. 1056 с.
 Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии. Петроград, 1914. 780 с.
 Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Гос. научно-техн. горно-геол. нефт. изд., 1934. 380 с.
 Голованов И.М. Гипергенные минералы свинца из Курганшинкана // Зап. Узбек. отд. ВМО. 1959. Вып. 13. С. 80–95.

Киселева Г.Д., Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Борисовский С.Е., Мохов А.В. О находках редких минералов In, Cd, Mo и W в золото-полиметаллических жильных рудах Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Новые данные о минералах. **2008**. Вып. 43. С. 13–22.

Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: изд. АН СССР, **1953**. С. 334–456.

Крейтер В.М. Поиски и разведки полезных ископаемых. М.-Л.: Гостгеолиздат, **1940**. 790 с.

Линдгрен В. Минеральные месторождения. М.-Л. ОНТИ НКТП СССР, Вып. I. **1934**. 194 с. Вып. II. **1934**. 231 с. Вып. III. **1935**. 394 с.

Матвеев К.К. Гумбейские вольфрамовые месторождения // Докл. АН СССР. Сер. А. **1928**. № 8. С. 128–132.

Матвеев К.К. Материалы к минералогии Гумбейского месторождения шеелита // Мат. Уральского отд. Геол. комитета. Свердловск: **1929**. Вып. I. С. 57–66.

Мосейчук В.М., Яркова А.В., Михайлов И.Г. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIV. Объяснительная записка. М.: Московский филиал ФГБУ “ВСЕГЕИ”, 2017. 127 с.

Покровский П.В. Штольцит // Тр. горно-геол. ин-та УрФАН СССР, **1961**. в. 56

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Изд. АН СССР, **1951**. 334 с.

Смолин А.П. Гумбейские месторождения вольфрама // Мат. Уральского отд. Геол. комитета. Свердловск: **1929**. Вып. I. С. 27–55.

Смолин А.П. Структурная документация золоторудных месторождений. М.: Недра, **1975**. 97 с.

Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Куруленко Р.С., Прокофьев В.Ю., Середкин М.В., Устинов В.И., Прибавкин С.В., Филимонов С.В. Гумбейская формация Урала. М.: Изд. МГУ, **1997**. 97 с.

Степанов И.С. Гумбейские месторождения шеелита на Южном Урале. В кн.: Минералогия Урала. М.: Изд. АН СССР, **1954**. Т. I. С. 242–249.

Чухров Ф.В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М.: Изд. АН СССР, **1950**. 272 с.

Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: ИЛ., **1958**. 501 с.

Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. М.-Л.: ОНТИ, **1935**. 479 с.

Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А. Введение в топоминералогии Урала. М.: Наука, **1986**. 294 с.

Яковлев П.Д. Промышленные типы рудных месторождений. М.: Недра, **1986**. 358 с.

Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд. МГУ, **1978**. 229 с.

Stolzite and Wulfenite in the Oxidation Zone of the Novobourannoe (Gumbeyskoe) Deposit (The South Urals)

N. V. Sidorova^{a, b, *}, N. N. Korotaeva^b, E. M. Spiridonov^b, and D. A. Khanin^{b, c}

^a*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b*Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia*

^c*Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

*e-mail: nsidorova989@mail.ru

The article contains new data on the composition and morphology of wulfenite-stolzite series minerals from the oxidized ores of the Novobourannoe (Gumbeyskoe) tungsten deposit at South Urals, Russia. Supergene Mo-bearing stolzite, W-bearing wulfenite and wulfenite are occurred as veinlet-like complex-zonal aggregates along the cracks in the molybdenian scheelite. The composition of minerals varies from Mo-bearing stolzite $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{W}_{0.78}\text{Mo}_{0.22})\text{O}_4$ and W-rich wulfenite $(\text{Pb}_{0.93}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.02})(\text{Mo}_{0.59}\text{W}_{0.41})\text{O}_4$ to pure wulfenite. Tungsten-bearing wulfenite is more distributed in the studied samples. Wulfenite without tungsten admixture forms pseudomorphs after molybdenite inclusions in galena.

Keywords: stolzite, wulfenite, scheelite, oxidation zone, Gumbeyskoe deposit, South Urals

REFERENCES

- Bezing L. von, Bode R., Jahn S. Namibia. Minerals and localities. Bode Verlag GmbH: Haltern: Bode Verlag GmbH, Germany, **2007**. 856 sp.
- Bogdanovich K.I. Ore deposits. Saint Petersburg, **1913**. Vol. 1. 413 p. Vol. 2. 493 p. (in Russian).
- Boldyrev A.K., Betehtin A.G., Godlevsky M.N., Grigoriev D.P., Kisolev A.I., Levitsky O.D., Razu-movsky N.K., Smirnov A.A., Sobolev V.S., Soloviev S.P., Uspensky N.M., Chernyh V.V., Shatalov V.T., Shafranovsky I.I. Mineralogy. Moscow-Leningrad: ONTI, **1936**. 1056 p. (in Russian).
- Breithaupt A. Kurze charakteristik des mineral system. Freiberg, **1820**. Bd. 8. 14 s.
- Chukhrov F.V. Oxidation zone of sulfide deposits in the steppe part of Kazakhstan. Moscow: Pub. AS USSR Acad. Sci., **1950**. 272 p. (in Russian).
- Crane M., Frost R.L., Williams P.A., Klopprogge J.T. Raman spectroscopy of the molybdate minerals: chillagite (tungstenian wulfenite), stolzite, scheelite, wolframite and wulfenite. *J. Raman Spectroscopy*. **2002**. Vol. 33. P. 62–66.
- Emmons W. The supergenic enrichment of ore deposits. Moscow–Leningrad: ONTI, **1935**. 479 p. (in Russian).
- Goldschmidt V. Atlas der kristallformen. **1922**. Bd. 8. 87 s.
- Golovanov I.M. Hypergenic Lead Minerals from Kurganshinkan. Zap. Uzbek. WMO Department. **1959**. Vol. 13. P. 80–95 (in Russian).
- Hagemann F. Die herkunft des Mo, V, As und Cr in wulfenite der alpinen blei-zinklagerstätten. *Heidelberger Beitr. Miner. Petr.* **1949**. Bd. 1. S. 690–715.
- Hagemann F., Albrecht F. Zur geochemie oxydischen eisenerze. *Chemie Erde*. **1954–1955**. Bd. 17. S. 81–103.
- Hlawatsch C. Ueber den stolzite und ein news mineral raspit von Brokenhill. Ann. Kaiser. – König. Naturhistorisch Hefmuseum, **1897**. Bd. 12. S. 33–41.
- Jury C.M., Leverett P., Williams P.A., Plimer I.R., Hibbs D.E. Mineralogical note: The status of “chillagite”. *Austral. J. Mineral.* **2001**. Vol. 7. P. 39.
- Kiseleva G.D., Kovalenker V.A., Trubkin N.V., Borisovsky S.E., Mohov A.V. Rare minerals of In, Cd, Mo, and W in gold in gold-base metal veins of the Bugdaya Au-Mo (W)-porphyry deposit, Eastern Transbaikalia Russia. *New Data on Minerals*. **2008**. Vol. 43. P. 13–22.
- Korzhiinsky D.S. An essay of metasomatic processes. Moscow: Pub. AS USSR Acad. Sci., **1953**. P. 334–456 (in Russian).
- Kreyter V.M. Mineral prospecting and exploration. Moscow: Gosgeolizdat, **1940**. 790 p. (in Russian).
- Lindgren W. Mineral deposits. Moscow: ONTI NKTU USSR, Vol. 1. **1934**. 194 p. Vol. 2. **1934**. 231 p. Vol. 3. **1935**. 394 p. (in Russian).
- Matveev K.K. Gumbesky tungsten deposits. *Dokl. Acad. Sci. USSR*. **1928**. N 8. P. 128–132 (in Russian).
- Matveev K.K. Materials for the mineralogy of the Gumbesky sheelite deposit. *Mat. Ural branch. Geol. committee. Sverdlovsk*. **1929**. Vol. 1. P. 57–90 (in Russian).
- Minerals of Broken Hill (ed. W.D. Birch). Melbourne, **1999**. 289 p.
- Mingay J.C.H. Contributions from the Departmental Laboratory: notes on chillagite. *Rec. Geol. Surv. N. S. Wales*. **1916**. Vol. 9. P. 171–173.
- Newhouse W.H. The source of vanadium, molybdenum, tungsten and chromium in oxidized lead deposits. *Amer. Miner.* **1934**. Vol. 19. P. 209–220.
- Quodling F., Cohen C.B. An X-ray examination of chillagite. *J. Proc. Royal. Soc. N. S. Wales*. **1938**. Vol. 71. P. 543–546.
- Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon, Oxford, England, **1980**. 1207 p.
- Schneiderhöhn H. Ore deposits. Moscow: Inostr. Lit., **1958**. 501 p. (in Russian).
- Secco L., Nestola F., Negro A. The wulfenite – stolzite series: centric or acentric structures. *Miner. Mag.* **2008**. Vol. 72. P. 987–990.
- Smirnov S.S. The oxidation zone of sulfide deposits. Moscow: AS USSR, **1951**. 334 p. (in Russian).
- Smith C.D., Cotton L.A. Some crystal measurements of chillagite. *J. Proc. Royal Soc. New South Wales*. **1912**. Vol. 46. P. 207–219.
- Smolin A.P. Structural documentation of gold deposits. Moscow: Nedra, **1975**. 97 p. (in Russian).
- Spiridonov E.M., Bakshiev I.A., Kurulenko R.S., Prokofev V.Yu., Seryodkin M.V., Ustinov V.I., Pribavkin S.V., Filimonov S.V. Gumbesky formation of the Urals. Moscow: MSU, **1997**. 97 p. (in Russian).
- Stepanov I.S. Gumbesky sheelite deposit in the Southern Urals. In: Mineralogy of the Urals. Moscow: AS USSR, **1954**. Vol. 1. P. 242–249 (in Russian).
- Vernadsky V.I. Essays on geochemistry. Moscow: Gos. Nauchno-Tekhn. Gorno-Geol. Neft. Izd., **1934**. 380 p. (in Russian).
- Vernadsky V.I. Experience in descriptive mineralogy. Petrograd, **1914**. 780 p. (in Russian).
- Wendel W., Markl K.-H., Markl G. Lavrion: mineralogische klassiker und raritäten für sammler. *Lapis*. **1999**. № 6. S. 34–52.
- Xu K., Xue J., Ding Y., Lu G. Discovery of stolzite in China and refinement of the crystal structure. *Acta Geologica Sinica*. **1995**. Vol. 8. P. 111–115.
- Yakhontova L.K., Grudev A.P. The zone of hypergenesis of ore deposits. Moscow: MSU, **1978**. 229 p. (in Russian).
- Yakovlev P.D. Industrial types of ore deposits. Moscow: Nedra, **1986**. 358 p. (in Russian).
- Yushkin N.P., Ivanov O.K., Popov V.A. Introduction to topomineralogy of the Urals. Moscow: Nauka, **1986**. 294 p. (in Russian).

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

КАКОКСЕНИТ – СЛОЖНЫЙ ФОСФАТ С МОДУЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2022 г. Д. чл. М. С. Авдонцева^{1, *}, д. чл. С. В. Кривовичев^{1, 2, **},
д. чл. М. Г. Кржижановская^{1, ***}, В. Н. Бочаров^{3, ****},
Н. С. Власенко^{3, ****}, Д. В. Спиридонова^{4, *****}

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Геомодель”,
ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Рентгенодифракционные
методы исследования”, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: m.avdontceva@spbu.ru

**e-mail: skrivovi@mail.ru

***e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru

****e-mail: spbu.geomodel@gmail.com

*****e-mail: daria.spiridonova@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной рентгенографии, микронзондового анализа, инфракрасной спектроскопии (ИКС) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы кристаллохимические особенности какоксенита из карьера Тешков (Богемия, Чехия). Кристаллическая структура какоксенита (гексагональная сингония, пр. гр. $R\bar{6}_3/m$, $a = 27.5677(4) \text{ \AA}$, $c = 10.5364(3) \text{ \AA}$, $V = 6934.64(16) \text{ \AA}^3$) уточнена до $R_1 = 0.052$ по 4637 независимым рефлексам. В основе кристаллической структуры выделяют два независимых структурных блока, образующих открытый пористый каркас (минимальный свободный диаметр пор равен 15.1 \AA). Кристаллическая структура какоксенита стабильна до $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Эмпирическая формула минерала (расчет по 17 атомам Р) определена как $(\text{Fe}_{19.98}\text{Al}_{4.97})_{\Sigma 24.95}\text{O}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH}_{8.52}\text{Cl}_{3.48})_{\Sigma 12}(\text{H}_2\text{O})_{24} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50$). Наиболее интенсивные полосы в диапазоне от 400 до 1200 см^{-1} в ИК- и КР-спектрах соответствуют деформационным и валентным колебаниям фосфатных групп, а наличие воды в структуре отчетливо подтверждается присутствием интенсивной полосы в ИК-спектре в районе 1642 см^{-1} (колебания O–H связи), а также полосы поглощения с максимумом 3357 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи Fe(Al)–OH и молекул H_2O . Расчет структурной сложности какоксенита, проведенный как отдельно для каркаса, так и с учетом позиций атомов водорода, относящихся к каркасу, показывает, что структура какоксенита является весьма сложной (2312.464 бит/ячейку для полного каркаса).

Ключевые слова: какоксенит, структурная сложность, рентгеноструктурный анализ, открытый пористый каркас

DOI: 10.31857/S0869605522060028

ВВЕДЕНИЕ

Какоксенит $\text{Fe}_{24}^{3+}\text{AlO}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50-75$) – сложный гидратированный фосфат железа и алюминия – неоднократно упоминался и упоминается в материаловедческих работах как пример соединения с уникальным пористым нететраэдрическим каркасом с размером пор, превышающим 15 \AA , т.е. переходящим диапазон микропористых структур и приближающийся к нано- и мезопористым (Anderson et al., 1995; Cooma, 1997; Lu et al., 2006; Natarajan, Mandal, 2008; Wang et al., 2014; Hawthorne et al., 2019). Какоксенит был впервые описан в качестве минерального вида австрийским химиком и фармацевтом Йозефом Иоганном Стейнманном (Steinmann, 1826) в образцах из рудника Хрбек в Центральной Богемии (Чехия) (на этом месторождении также открыт бераунит $\text{Fe}_6^{3+}(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Более точная формула какоксенита – $\text{Fe}_{24}^{3+}\text{AlO}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 51$) – была выведена только в 1983 году после расшифровки кристаллической структуры этого минерала, проведенной П.Б. Муром в Ж. Шеном (Moore, Shen, 1983). Им удалось уточнить структуру до кристаллографического параметра сходимости $R_1 = 0.118$ и выявить основные кристаллохимические особенности минерала. В частности, оказалось, что кристаллическая структура какоксенита представляет собой открытый электронейтральный каркас, образованный координационными полиэдрами железа, алюминия и фосфора, полости в котором заполнены молекулами воды (точную конфигурацию которых установить не удалось). П.Б. Мур и Ж. Шен (Moore, Shen, 1983) представили какоксенитовый каркас как построенный из двух типов фундаментальных блоков, один из которых родственен фрагментам структуры митридатита $\text{Ca}_2\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_3\text{O}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а другой имеет близкие аналоги в кристаллических структурах амарантита $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, лейкофосфита $\text{KFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и мелонжозефита $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$.

Искусственный аналог какоксенита пока не удалось синтезировать, а физико-химические свойства природного образца (в частности, температурная устойчивость и адсорбционная способность) были предметом исследования в работе (Szostak et al., 1989). Образец нагревался до 200, 350 и 750 °С, после чего анализировался фазовый состав полученных продуктов. На дифрактограмме, снятой при 200 °С присутствовало всего два дифракционных пика какоксенита, тогда как на дифракционной картине, полученной при 350 °С, – уже только один. Авторами была отмечена высокая гидрофильность какоксенита, в связи с чем процесс абсорбции углеводородов (гексана и циклогексана) был сильно затруднен. В настоящее время какоксенит по причине своей низкой термической устойчивости не рассматривается в качестве перспективного адсорбента (Cooma, 1995), ввиду наличия более стабильных микропористых материалов (например, титаносиликатов (Kuznicki et al., 2001; Spiridonova et al., 2012)). Однако какоксенит по-прежнему привлекает внимание как пример природного вещества с уникальной структурой с фактически беспрецедентным среди минералов и редким среди синтетических кристаллических материалов диаметром каналов (Hawthorne et al., 2019).

В данной работе представлены результаты уточнения кристаллической структуры какоксенита, данные высокотемпературной терморентгенографии, инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света, а также данные о химическом составе.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материал

Исследованный в данной работе образец какоксенита найден в карьере Тешков (Богемия, Чехия) и приобретен одним из авторов (С.В.К.) на минералогической выставке в г. Яхимов (Чехия). Образец представляет собой сферические радиальные-лучистые агрегаты золотисто-желтых игольчатых кристаллов какоксенита толщиной не более 20 мкм (рис. 1).

ИК- и КР-спектроскопия

Спектры комбинационного рассеяния света для какоксенита получены с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (твердотельный лазер, $\lambda = 532$ нм, мощность 100 мВт). Калибровка прибора выполнялась по Si-эталоны (520.7 см⁻¹). Съемка образца проводилась при комнатной температуре и без заданной ориентировки. Диапазон регистрации спектров составил 50–4000 см⁻¹, мощность на образце 8 мВт, время накопления данных – до 10 с, количество повторов от 2 до 10.

ИК-спектры какоксенита были сняты при помощи ИК Фурье спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры были получены с прессованной таблетки KBr (200 мг) с добавлением 3–5 мг какоксенита. Диапазон регистрации спектров составил 400–4500 см⁻¹.

Химический состав

Исследование химического состава какоксенита выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного спектрометром для энергодисперсионного анализа X-Max 20 (диаметр пучка 5 мкм, напряжение и сила тока 20 кВ, 1.0 нА, соответственно). Данные были получены с полированных срезов кристаллов; в качестве эталонов использовались следующие стандарты: FeS₂(Fe), Al₂O₃ (Al), InP (P) и NaCl (Cl). В связи с сильной разупорядоченностью молекул воды в полостях каркаса какоксенита, содержание внекаркасной воды было определено исходя из суммы анализа приведенной к 100 мас. % и с учетом литературных данных. Вода, входящая в состав каркаса, уточнялась исходя из структурных данных.

Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура какоксенита изучалась с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLab Synergy-S, оснащенного высокостабильным микрофокусным источником излучения PhotonJet-S (CuK_α излучение, 50 кВ и 1.0 мА). Данные собирались при 100 К с помощью высокоскоростного детектора HyPix-6000HE прямого действия. Съемка при низкой температуре проводилась с попыткой более точного определения позиций молекул воды, которая, к сожалению, не увенчалась успехом. Обработка полученных данных, в том числе введение поправки на поглощение, было выполнено с использованием программного обеспечения CrysAlisPro (Agilent, 2014). Структура решена и уточнена с помощью программного комплекса SHELX (Sheldrick, 2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomatoev et al., 2009) до R_1 0.052 по 4637 независимым рефлексам [$I \geq 2\sigma(I)$]. Стоит отметить, что часть позиций атомов кислорода в полостях каркаса была уточнена, но, учитывая сильную разупорядоченность и, как следствие, низкую заселенность позиций, было принято решение не указывать эти данные в таблицах. Кристаллографические данные, а также параметры уточнения структуры какоксенита, представлены в табл. 1, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов, заселенности и суммы валентностей связей отражены в табл. 2, основные межатомные расстояния даны в табл. 3. Расчет структурной сложности для какоксенита проводился с использованием программного комплекса TOPOS (Blatov et al., 2014).

Высокотемпературная терморентгенография

Исследование высокотемпературного поведения какоксенита выполнено с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (CoK_α излучение, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгга-Брентано, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX Ultra). Образец осаждался с помощью гексановой суспензии на платиновую подложку. Съемка проводилась на воздухе в температурном диапазоне 20–750 °С с шагом по температуре 10 до 250 °С и с шагом 25 °С при дальнейшем исследовании. Параметры элементарной ячейки уточнялись при каждой температуре методом Ритвельда с использованием программного комплекса TOPAS 4.2 (Bruker, 2009). Фон был

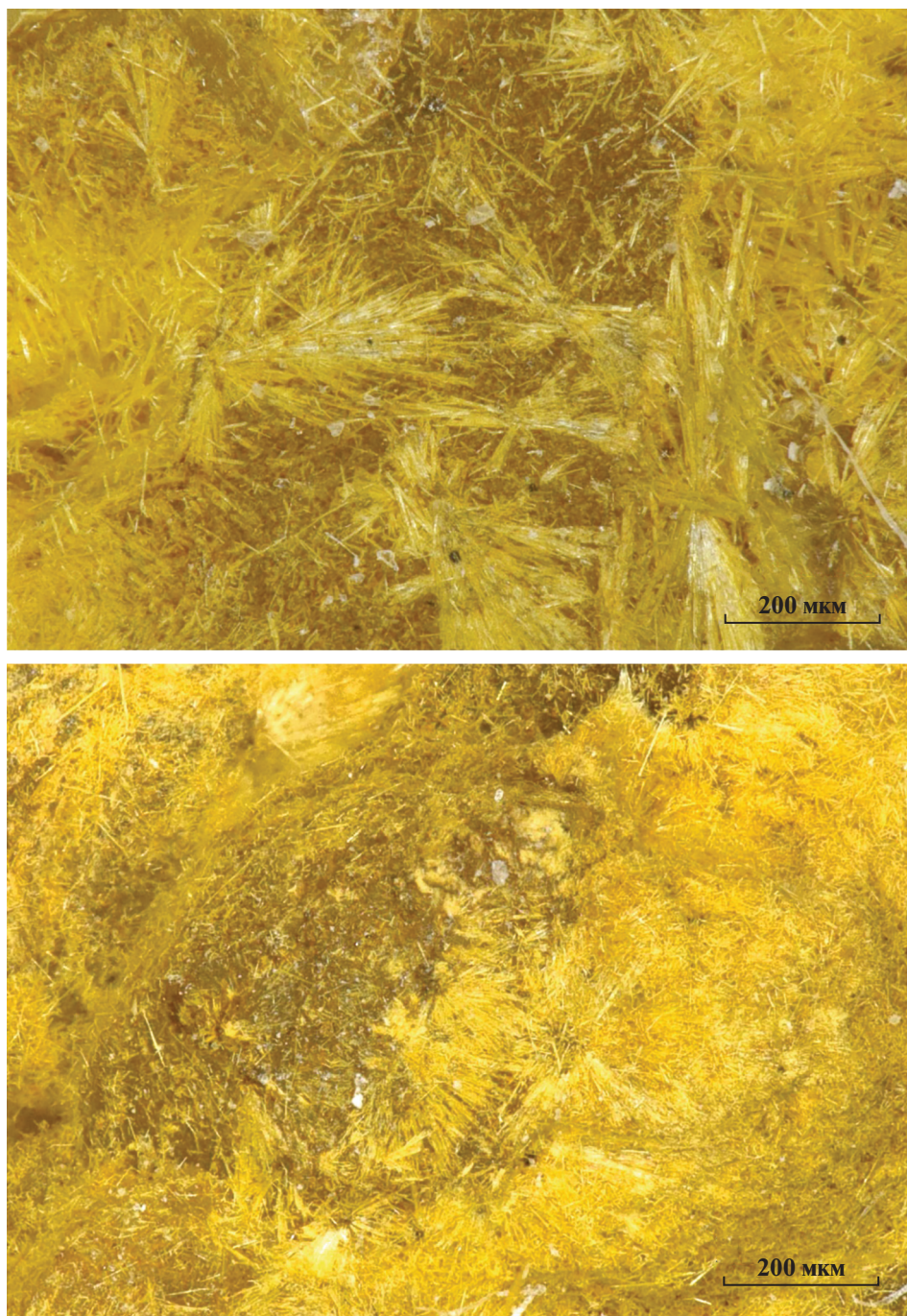


Рис. 1. Желтые кристаллы какохенита.

Fig. 1. Yellow crystals of cacoхenite.

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные параметры для какоксенита
Table 1. Crystallographic data and structure refinement parameters for cacoxenite

Сингония, пр.гр., Z	Гексагональная, $P6_3/m, 2$
Температура, К	100
$a, c, \text{Å}$	27.5677(4), 10.5364(3)
$V, \text{Å}^3$	6934.6(2)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1.840
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{CuK}\alpha$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	19.060
$F(000)$	3745.0
Пределы 2Θ , град	7.406–140.00
Пределы h, k, l	$-30 \leq h \leq 32, -33 \leq k \leq 24, -12 \leq l \leq 4$
Число отражений измеренных (N_1), $R_{\text{int}}/\text{независимых с } I \geq 2\sigma(I)$ (N_2)	26790, 0.0730/4637
R_{sigma}	0.0479
Количество уточняемых параметров	363
R_1/wR_2 по N_1	0.0688/0.1482
R_1/wR_2 по N_2	0.0517/0.1383
S	1.068
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	1.80, -0.49

описан с помощью полинома Чебышева 12 степени. Программа TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2014) использовалась для расчета коэффициентов тензора термического расширения и дальнейшей визуализации фигуры коэффициентов термического расширения и ее главных сечений.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ИК- и КР-спектроскопия

КР- и ИК-спектры какоксенита (рис. 2 и 3) по относительным интенсивностям и положениям полос в целом хорошо согласуются с данными, полученными ранее Р.Л. Фростом с соавторами (Frost et al., 2003) и Н.В. Чукановым (Chukanov, 2014). Наиболее интенсивные полосы в диапазоне от 400 до 1200 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям фосфатных групп. В ИК-спектре интенсивная полоса в районе 1059 см^{-1} , а также плечо при 1101 см^{-1} и малоинтенсивная полоса при 1207 см^{-1} соответствуют асимметричным валентным колебаниям (ν_3) в тетраэдрах PO_4 ; в КР-спектре колебания данного типа отражают полосы при 1081, 1118 и 1153 см^{-1} . К симметричным валентным колебаниям на ИК-спектре можно отнести малоинтенсивную полосу при 975 см^{-1} , а также плечо при 1012 см^{-1} ; в КР-спектре к ν_1 -колебаниям относятся полосы средней интенсивности при 1024 и 961 см^{-1} . К деформационным колебаниям связи Р–О (ν_4) по-видимому относятся полосы с частотами 568 и 587 см^{-1} в ИК-спектре и 467 и 573 см^{-1} в КР-спектре. К деформационным колебаниям ν_2 можно отнести полосы при 347 и 406 см^{-1} в КР-спектре и при 440 см^{-1} в ИК-спектре. Полосы в низкочастотной области КР-спектра связаны с решеточными модами.

Наличие воды в структуре отчетливо подтверждается присутствием интенсивной полосы в ИК спектре в районе 1642 см^{-1} (колебания О–Н связи в молекулах воды), кроме того, интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом при 3357 см^{-1}

Таблица 2. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2), заселенность позиций и суммы валентностей связей (СВС в валентных единицах) для кристаллической структуры какоксенита

Table 2. Atomic coordinates, equivalent displacement parameters (U_{eq}), site occupancies and bond valence sums (BVS, in valence units) in the crystal structure of cacoxenite

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$	Заселенность	СВС*
Al1	2/3	1/3	1/4	0.0166(7)	Al	2.92
Al2	0.38447(8)	0.37277(8)	3/4	0.0135(6)	Al _{0.74} Fe _{0.26}	3.16
Fe1	0.47629(5)	0.36203(5)	1/4	0.0099(4)	Fe _{0.83} Al _{0.17}	3.19
Fe2	0.34611(5)	0.44001(5)	1/4	0.0114(4)	Fe _{0.85} Al _{0.15}	3.06
Fe3	0.57169(5)	0.33819(5)	3/4	0.0081(4)	Fe _{0.89} Al _{0.11}	3.03
Fe4	0.53960(3)	0.48766(3)	0.39758(7)	0.0103(3)	Fe _{0.94} Al _{0.06}	2.89
Fe5	0.67592(3)	0.45288(3)	0.60681(7)	0.0101(3)	Fe _{0.88} Al _{0.12}	2.99
P1	2/3	1/3	0.56240(19)	0.0105(5)	P	4.86
P2	0.34513(8)	0.45662(8)	3/4	0.0157(4)	P	4.77
P3	0.40636(6)	0.39555(5)	0.44951(11)	0.0128(3)	P	4.98
P4	0.55249(6)	0.38672(6)	0.49910(11)	0.0130(3)	P	4.76
O1	2/3	1/3	0.4209(6)	0.0166(7)	O	2.02
O2	0.70220(15)	0.39380(15)	0.6133(3)	0.0125(7)	O	2.07
O3	0.3291(3)	0.3939(2)	3/4	0.0223(12)	O	1.72
O4	0.2933(3)	0.4629(3)	3/4	0.0258(13)	O	1.24
O5	0.37971(16)	0.48325(16)	0.6293(3)	0.0169(8)	O	1.75
O6	0.38469(19)	0.36812(18)	0.5767(4)	0.0260(10)	O	1.97
O7	0.3603(2)	0.39900(19)	0.3799(5)	0.0344(11)	O	1.90
O8	0.42500(19)	0.35955(18)	0.3814(4)	0.0307(11)	O	1.86
O9	0.45635(15)	0.45690(15)	0.4670(3)	0.0131(8)	O	1.91
O10	0.52391(18)	0.35360(17)	0.3794(4)	0.0209(9)	O	1.76
O11	0.52815(16)	0.34676(16)	0.6137(3)	0.0153(8)	O	1.76
O12	0.54101(16)	0.43536(15)	0.5227(3)	0.0146(7)	O	1.75
O13	0.61617(16)	0.40972(16)	0.4860(3)	0.0149(8)	O	1.75
O14	0.6279(2)	0.4132(2)	3/4	0.0127(10)	O	1.92
O _h 15	0.7348(2)	0.4827(2)	3/4	0.0118(10)	OH	1.26
O _h 16	0.4496(2)	0.4526(2)	3/4	0.0136(10)	OH	1.03
O _h 17	0.66773(16)	0.51875(16)	0.6150(3)	0.0159(8)	OH	1.13
O18	0.5154(2)	0.4414(2)	1/4	0.0145(10)	O	1.99
O _w 1	0.4270(3)	0.2738(3)	1/4	0.0346(15)	H ₂ O	0.37
O _w 2	0.4303(2)	0.5082(2)	1/4	0.0152(11)	H ₂ O	0.34
O _w 3	0.3270(3)	0.2933(3)	3/4	0.0285(14)	H ₂ O	0.46
O _w 4	0.2641(2)	0.3770(3)	1/4	0.0251(13)	H ₂ O	0.44
O _w 5	0.4451(3)	0.3511(3)	3/4	0.0238(13)	H ₂ O	0.39
O _w 6	0.73219(17)	0.49075(18)	0.4570(4)	0.0227(9)	H ₂ O	0.40
O _w 7a	0.7458(16)	0.3893(17)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.15}	0.06
O _w 7b	0.7403(8)	0.3694(9)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.30}	0.22
O _w 7c	0.7405(5)	0.3438(6)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.40}	0.20
O _w 7d	0.5772(14)	0.3002(15)	1/4	0.013(2)	H ₂ O _{0.15}	0.04

Примечание. * Для расчета использованы параметры из работы (Brese, O'Keeffe, 1991).

Таблица 3. Избранные межатомные расстояния (Å) в структуре какоксенита
Table 3. Selected interatomic distances (Å) for sacoxenite

Al1–O _w 7B	1.758(18)x3	Fe3–O14	1.863(5)
Al1–O1	1.800(6)x2	Fe3–O11	1.960(4)x2
Al1–O _w 7c	1.907(13)x3	Fe3–O _h 15	2.081(5)
Al1–O _w 7a	1.94(4)x3	Fe3–O2	2.106(4)x2
Al1–O _w 7d	2.16(3)	⟨Fe3–O⟩	2.013
⟨Al1–O⟩	1.881		
		Fe4–O18	1.908(3)
Al2–O6	1.831(4)x2	Fe4–O12	1.969(4)
Al2–O3	1.886(7)	Fe4–O5	1.972(4)
Al2–O _w 3	1.960(7)	Fe4–O9	2.053(4)
Al2–O _h 16	2.030(6)	Fe4–O9	2.139(4)
Al2–O _w 5	2.035(6)	Fe4–O _h 16	2.174(4)
⟨Al2–O⟩	1.929	⟨Fe4–O⟩	2.036
Fe1–O18	1.894(5)	Fe5–O _h 17	1.941(4)
Fe1–O8	1.955(4)x2	Fe5–O14	1.944(3)
Fe1–O10	1.986(4)x2	Fe5–O13	1.947(4)
Fe1–O _w 1	2.110(7)	Fe5–O _h 15	2.062(4)
⟨Fe1–O⟩	1.981	Fe5–O2	2.089(4)
		Fe5–O _w 6	2.090(4)
Fe2–O7	1.936(4)x2	⟨Fe5–O⟩	2.012
Fe2–O _h 17	1.973(4)x2		
Fe2–O _w 4	2.049(6)	P1–O1	1.491(6)
Fe2–O _w 2	2.135(6)	P1–O2	1.547(4)x3
⟨Fe2–O⟩	2.000	⟨P1–O⟩	1.533
P2–O4	1.523(6)	P3–O6	1.507(4)
P2–O5	1.538(4)x2	P3–O8	1.508(4)
P2–O3	1.556(3)	P3–O7	1.510(5)
⟨P2–O⟩	1.539	P3–O9	1.569(4)
		⟨P3–O⟩	1.524
P4–O10	1.525(4)		
P4–O11	1.543(4)		
P4–O12	1.544(4)		
P4–O13	1.546(4)		
⟨P4–O⟩	1.540		

соответствует валентным колебаниям O–H молекул H₂O. КР-спектр в водной области обладает малым отношением сигнал/шум и представлен широкой малоинтенсивной полосой от 3100 до 3650 см⁻¹. Стоит также отметить, что среднеинтенсивная полоса при 1400 см⁻¹ в ИК-спектре, характерная для валентных колебаний NO₃ группы, вероятно, связана с незначительной примесью KNO₃ в KBr (Jastizębski et al., 2011; Frezzotti et al., 2012).

Кристаллическая структура

Кристаллическая структура какоксенита представлена на рис. 4. В структуре можно выделить одну независимую позицию, полностью заселенную Al³⁺, и шесть независимых позиций Al(Fe³⁺) со смешанной заселенностью, в одной из которых преобладает Al в соотношении 0.74Al + 0.26Fe³⁺, а в остальных пяти Fe³⁺ (табл. 3). Тригональная дипирамида AlO₅ сильно разупорядочена, и позиция O_w7 (O_w7a–O_w7d) расщеплена на четыре с факторами заселенности 0.15, 0.3, 0.4 и 0.15. Остальные позиции Fe и Al

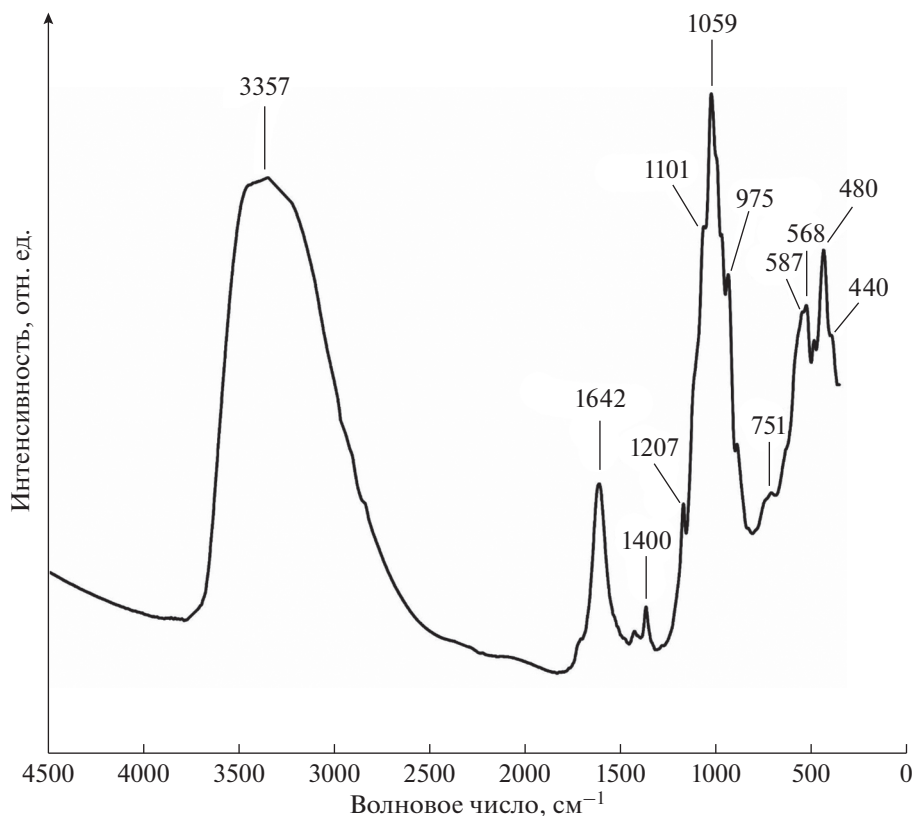


Рис. 2. ИК-спектр какоксенита.

Fig. 2. IR spectrum of caoxenite.

находятся в октаэдрической координации. Тетраэдры PO_4 имеют стандартные геометрические и структурные характеристики, соответствующие фосфатным минералам (Huminicki, Hawthorne, 2002).

Основу кристаллической структуры какоксенита составляет открытый пористый каркас. Минимальный диаметр пор, по нашим данным, составляет 15.1 Å, что практически совпадает с результатами, полученными ранее П.Б. Муром и Ж. Шеном (Moore, Shen, 1983). В каркасе какоксенита выделяют два независимых структурных блока. Первый блок по своему строению схож с остовом молекулы Кеггина: тетраэдр PIO_4 расположен в центре и окружен шестью попарно связанными через общие ребра и вершины октаэдрами $\text{Fe}(3)$ ($\langle\text{Fe}(3)\text{—O}\rangle$ 2.013 Å) и $\text{Fe}(5)$ ($\langle\text{Fe}(5)\text{—O}\rangle$ 2.012 Å) таким образом, что O_2 является общей вершиной, как для тетраэдра, так и для октаэдров $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ и $\text{Fe}(5)\text{O}_6$ (рис. 4, б). Основу второго структурного блока составляют пять тетраэдров PO_4 , которые объединяются через общие вершины с октаэдрами Al_2O_6 ($\langle\text{Al}_2\text{—O}\rangle$ 1.929 Å), Fe_1O_6 ($\langle\text{Fe}_1\text{—O}\rangle$ 1.981 Å) и Fe_4O_6 ($\langle\text{Fe}_4\text{—O}\rangle$ 2.036 Å), образуя тем самым сложный поликатионный комплекс (рис. 4, в). Между собой комплексы объединяются через общие ребра октаэдров в цепочки, вытянутые вдоль оси c . Структурные блоки объединяются в единый каркас через полиэдры Al_1 и Fe_2 .

Расчет локального баланса валентностей для кристаллической структуры какоксенита (табл. 2) не может дать исчерпывающей информации о расположении некоторых позиций атомов водорода в каркасе из-за сильного разупорядочения молекул воды в

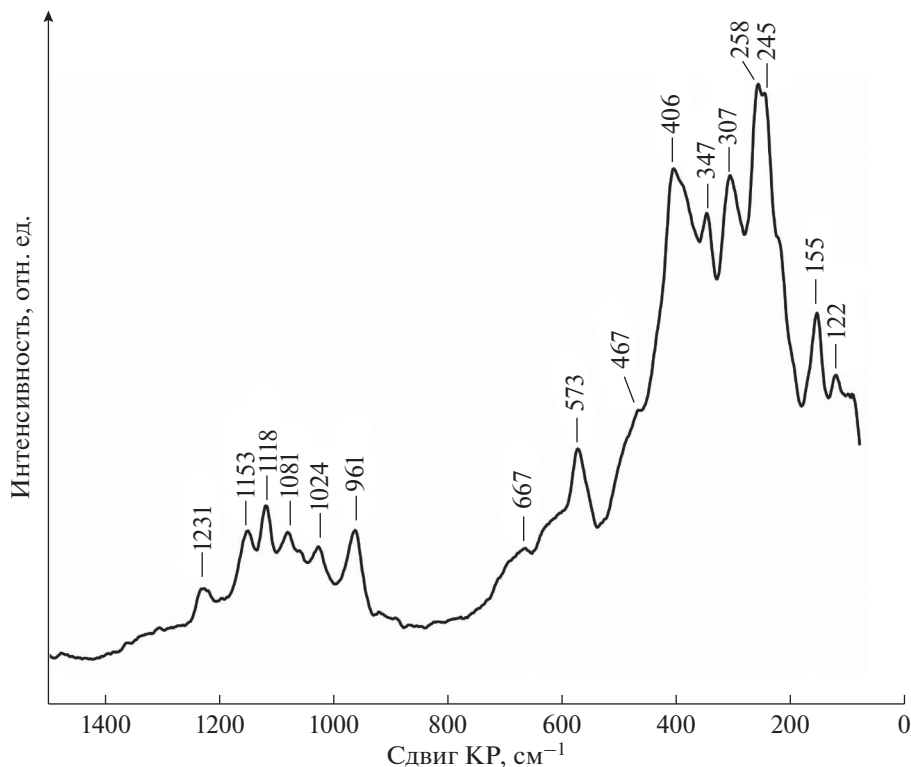


Рис. 3. КР-спектр какоксенита.

Fig. 3. Raman spectrum of sacoxenite.

полостях каркаса и, следовательно, невозможности точного определения схемы донорно-акцепторного взаимодействия. Однако, исходя из расчетов, можно сделать некоторые предположения. Так, все атомы кислорода, связанные с P1–P4, по-видимому, не протонированы. Та часть атомов кислорода, которая образует связь исключительно с одним катионом Al или Fe, является молекулой H₂O. Все атомы кислорода, образующие связь одновременно с двумя или тремя атомами Fe(Al), являются гидроксил-ионами (OH)⁻.

Исходя из всего вышесказанного, кристаллохимическая формула какоксенита может быть представлена как $(Al_{5,6}Fe_{19,4})_{25}O_6(PO_4)_{17}(OH)_{12} \cdot 24H_2O \cdot nH_2O$ ($n \approx 50$), где 24 молекулы воды входят в состав микропористой каркасной постройки.

Химический состав

Усредненный химический состав какоксенита, полученный по нескольким зернам, имеет следующий вид (мас. %): Al₂O₃ 5.46 (5.18–5.67), Fe₂O₃ 34.40 (32.81–35.92), P₂O₅ 26.02 (25.02–27.29), Cl 2.66 (2.46–3.20), H₂O_{calc} 32.06, O=Cl –0.60, сумма 100.06. Эмпирическая формула какоксенита $(Fe_{19,98}^{3+}Al_{4,97})_{\Sigma 24,95}O_6(PO_4)_{17}(OH_{8,52}Cl_{3,48})_{\Sigma 12}(H_2O)_{24} \cdot nH_2O$ ($n \approx 50$) рассчитана по числу атомов P = 17 и хорошо согласуется с полученными нами структурными данными и идеальной формулой минерала. Сравнение с данными химического анализа (мас. %), приведенными в литературе (Moore, Shen, 1983), показывает некоторое отличие в содержаниях Fe и Al, тогда как содержание P практически

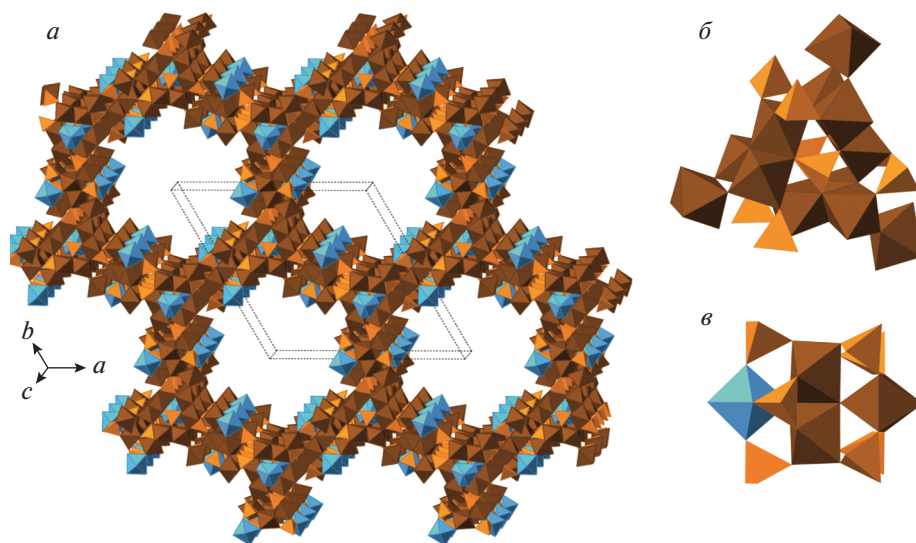


Рис. 4. Пористый каркас в кристаллической структуре какоксенита (а) и изображения двух фундаментальных строительных блоков (б, в). Условные обозначения: координационные полиэдры железа, фосфора и алюминия показаны коричневым, оранжевым и голубым цветами, соответственно.

Fig. 4. The porous framework in the crystal structure of cacoxenite (a) and two fundamental building blocks (б, в). Legend: coordination polyhedral of Fe, P and Al are shown in brown, orange and blue colors, respectively.

такое же. Так, в работе (Moore, Shen, 1983) приведены следующие данные по содержанию элементов (нормировано на 100%, мас. %): Al_2O_3 1.10, Fe_2O_3 41.36, P_2O_5 26.04, $\text{H}_2\text{O}(-)$ 17.5, $\text{H}_2\text{O}(+)$ 14.00. Имеющееся различие отражает смешанную заселенность всех позиций Fe и одной позиции Al. Также в нашем случае в качестве примеси присутствует незначительное количество Cl.

Термическое поведение

Кристаллическая структура какоксенита стабильна до 190 °С. Наблюдаются две различные области термического поведения (рис. 5). Так, первая область от 25 до 100 °С характеризуется положительным термическим расширением, анизотропия которого несколько увеличивается с увеличением температуры: соотношение α_c/α_a находится в диапазоне от 1.1 (25 °С) до 1.6 (100 °С). Максимальное термическое расширение наблюдается в направлении [001]. Между 100 и 120 °С, по-видимому, начинается процесс дегидратации, после чего во второй области наблюдается сильное отрицательное тепловое расширение, также параллельное направлению *c*. В этом диапазоне анизотропия уменьшается, а α_a практически не изменяется (табл. 4). Этот процесс приводит к разрушению кристаллической структуры какоксенита при температуре около 190 °С с дальнейшим образованием аморфной фазы, гематита Fe_2O_3 , берлинита AlPO_4 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$.

Подобное термическое расширение с разделением на две или более области с положительным и отрицательным тепловым расширением в зависимости от заполнения полостей каркаса характерно для кристаллических структур сходного строения (Chen et al., 2017).

Таблица 4. Коэффициенты тензора термического расширения для какоксенита
Table 4. Thermal expansion coefficients for cacoxenite

T °C	$\alpha_a \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	T °C	$\alpha_a \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
1			2		
20	17.4	18.3	120	7.0	-27.2
30	17.7	19.4	130	7.0	-23.4
40	18.4	21.6	140	7.0	-19.7
50	19.1	23.8	150	7.0	-15.9
60	19.7	26.0	160	7.0	-12.1
70	20.4	28.2	170	7.1	-8.4
80	21.1	30.5	180	7.1	-4.6
90	21.8	32.6			
100	22.5	34.9			

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Какоксенит – уникальный природный материал с необычной структурой, разветвленной системой водородных связей и огромными порами, минимальный свободный диаметр которых составляет 15.1 Å. Расчет параметров структурной сложности какоксенита, основанный на использовании шенноновской информации (Krivovichev, 2012, 2013; Krivovichev et al., 2022), дает значения 5.027 бит/атом и 1580.110 бит/ячейку без учета атомов водорода. Введение в расчет мнимых атомов водорода (молекулы воды в полостях каркаса на рассматривались) приводит к величинам 5.454 бит/атом и 2312.464 бит/ячейку, т.е. соответствует увеличению общей структурной информации

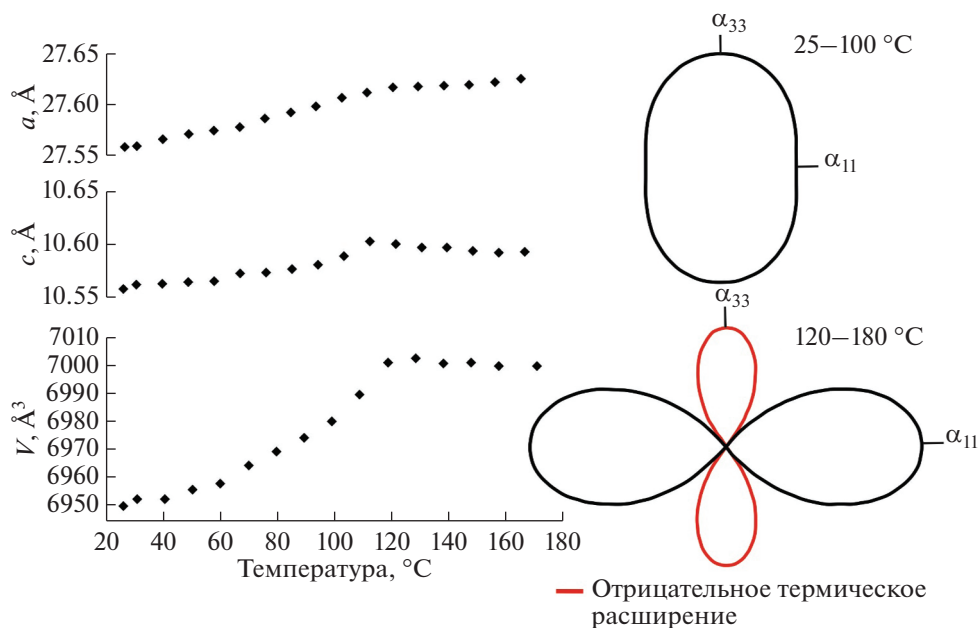


Рис. 5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки какоксенита, а также фигуры коэффициентов тензора термического расширения в двух областях.

Fig. 5. Temperature dependence of unit cell parameters of cacoxenite and the section of the representation surface of the thermal expansion tensor in two regions.

приблизительно в полтора раза. Таким образом, какоксенит имеет весьма сложную структуру с $I_{G, \text{total}} > 1000$ бит/ячейку. В недавней работе (Krivovichev et al., 2022) представлен информационный анализ параметров структурной сложности для 4443 минералов, что позволило сформулировать основные механизмы генерации сложных структурных построек в мире минералов. В случае какоксенита, очевидно, имеют место: (а) присутствие в структуре двух типов крупных многоатомных фундаментальных блоков, связанных в трехмерный каркас; (б) высокая степень гидратации внутренней поверхности полостей пористого каркаса. Можно предположить, что при использовании в расчете структурной сложности не только каркасных позиций, но и молекул воды, расположенных в полостях, сложность кристаллической структуры какоксенита значительно возрастет. Вместе с тем, наличие молекулярного беспорядка в полостях внутри каркаса, несомненно, вносит существенный вклад в общую термодинамическую энтропию минерала и способствует его устойчивости.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.В. Пекову и Д.Ю. Пушаровскому за полезные замечания и рекомендации по тексту работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00038, <https://rscf.ru/project/19-17-00038/>. Экспериментальные данные получены на оборудовании Научного парка СПбГУ в ресурсных центрах “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель”.

Cacoxenite – a Complex Phosphate with Modular Structure

M. S. Avdontceva^{a, *}, S. V. Krivovichev^{a, b, **}, M. G. Krzhizhanovskaya^{a, *},
V. N. Bocharov^{c, ****}, N. S. Vlasenko^{c, ****}, and D. V. Spiridonova^{d, *****}**

^a*Saint-Petersburg State University, Universitetskaya emb., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b*Nanomaterials Research Center, Federal Research Center, Kola Centre, Russian Academy of Sciences, Fersman st., 14, Apatity, 184209 Russia*

^c*Saint-Petersburg State University, Research Center for Geo-Environmental Research and Modelling, Ul'yanovskaya st., 1, St. Petersburg, 198504 Russia*

^d*Saint-Petersburg State University, Research Center for X-ray Diffraction Studies, Dekabristov lane, 16, St. Petersburg, 199155 Russia*

**e-mail: m.avdontceva@spbu.ru*

***e-mail: skrivovi@mail.ru*

****e-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru*

*****e-mail: spbu.geomodel@gmail.com*

******e-mail: daria.spiridonova@spbu.ru*

The crystal chemistry of cacoxenite from the Těškov quarry (Bohemia, Czech Republic) was studied by single crystal X-ray diffraction analysis, thermal X-ray analysis, electron-microprobe analysis, infrared (IR) and Raman spectroscopy. The crystal structure of cacoxenite [hexagonal system, sp. gr. $P6_3/m$, $a = 27.5677(4)$ Å, $c = 10.5364(3)$ Å, $V = 6934.64(16)$ Å³] was refined to $R_1 = 0.052$ by 4637 independent reflections. It is based upon two structural blocks forming an open-framework (minimum free pore diameter is equal to 15.1 Å). The crystal structure of cacoxenite is stable up to 190 °C. The empirical formula (based on P = 17) is determined as $(\text{Fe}_{19.98}\text{Al}_{4.97})_{\Sigma 24.95}\text{O}_6(\text{PO}_4)_{17}(\text{OH}_{8.52}\text{Cl}_{3.48})_{\Sigma 12}(\text{H}_2\text{O})_{24}n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 50$). The most intense bands in the region from 400 to 1200 cm⁻¹ in both IR and Raman spectra correspond to the stretching and bending vibration modes of the phosphate tetrahedra, and the presence of water in the structure is clearly confirmed by the presence of an intense band in the IR spectrum at 1642 cm⁻¹ (O–H vibrations) and the band with maximum at 3357 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibrations of Fe(Al)–OH, H₂O. Calculation of the structural complexity of cacoxenite for the framework without H-correction and with adding of H-positions related to the framework shows that the structure of cacoxenite is very complex (2312.464 bit/cell).

Keywords: cacoxenite, structural complexity, single crystal X-ray diffraction, open-framework compound

REFERENCES

- Anderson M.W., Terasaki O., Ohsuna T., Malley P.J.O., Philippou A., Mackay S.P., Ferreira A., Rocha J., Lidin S. Microporous titanosilicate ETS-10: A structural survey. *Phil. Mag. B.* **1995**. Vol. 71. P. 813–841.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**. Vol. 14. 3576–3586.
- Breese N.E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solids, *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bruker AXS. Topas 4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, **2009**.
- Chen J., Gao Q., Sanson A., Jiang X., Huang Q., Carnera A., Rodriguez G., Olivi L., Wang L., Hu L., Ren Y., Lin K., Ren Y., Lin Z., Wang C., Gu L., Deng J., Atfield P., Xing X. Tunable thermal expansion in framework materials through redox intercalation. *Nat. Comm.* **2017**. Vol. 8. P. 14441.
- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Netherlands: Springer, **2014**. 1109 p.
- Corma A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**. Vol. 97. P. 2373–2420.
- CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.20 (release 27-06-2012).
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea, R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- Frezotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
- Frost R.L., Erickson K.L., Weier M.L., Mills S. Raman spectroscopy of the phosphate minerals: cacoxenite and gormanite. *Asian Chem Lett.* **2003**. Vol. 7. N 4. P. 197–203.
- Hawthorne F.C., Kampf A.R., Hervig R. Memorial of Paul Brian Moore 1940–2019. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1062–1063.
- Huminicki D.M.C., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of phosphate minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**. Vol. 48. P. 123–254.
- Jastzebski W., Sitarz M., Rokita M., Bulat K. Infrared spectroscopy of different phosphates structures. *Spectrochim. Acta A.* **2011**. Vol. 79. P. 722–727.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature.* **1992**. Vol. 359. P. 710–712.
- Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst. A.* **2012**. Vol. 68. P. 392–398.
- Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. P. 277–326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 183–204.
- Kuznicki S.M., Bell V.A., Nair S., Hillhouse H.W., Jacobinas R.M., Braunbarth C.M., Toby B.H., Tsapatsis M.A. Titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules. *Nature.* **2001**. Vol. 412. P. 720–724.
- Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrology, University of Innsbruck, Austria, **2014**.
- Lu A., Huang S., Liu R., Zhao D., Qin S. Environmental effects of micro- and ultra-microchannel structures of natural minerals. *Acta Geol. Sinica.* **2006**. Vol. 80. P. 161–169.
- Moore P.B., Shen J. An X-Ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. *Nature.* **1983**. Vol. 306. P. 355–358.
- Natarajan S., Mandal S. Open-Framework Structures of Transition-Metal Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**. Vol. 47. P. 4798–4828.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2009**. Vol. A42. P. 339–341.
- Spiridonova D.V., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Yakovenchuk V.N. Crystal chemistry of ion-exchanged forms of zorite, a natural analogue of the ETS-4 titanosilicate material. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Heidelberg/Berlin: Springer, **2012**. P. 199–204.
- Steinmann J. Kakoxen. *Handbuch der Oryktognosie.* **1826**. Bd. 2. S. 749–750.
- Szostak R., Kuvadia R., Brown J., Thomas T.L. Ultralarge pore molecular sieves: characterization of the 14 Å pore mineral cacoxenite. In: *Zeolites: Facts, Figures, Future*. Elsevier Science Publishers. Amsterdam. **1989**. P. 439–445.
- Wang G., Valldor M., Mallick B., Mudring A.V. Ionothermal synthesis of open-framework metal phosphates with a Kagomé lattice network exhibiting canted anti-ferromagnetism. *J. Mater. Chem. C. Mater.* **2014**. Vol. 2. P. 7417–7427.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

СУЛЬФИТСОДЕРЖАЩИЙ АНАЛОГ МАРИНЕЛЛИТА

© 2022 г. Н. В. Зубкова^{1, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2}, д. чл. Д. А. Варламов^{2, 3},
М. Ф. Вигасина¹, почетн. чл. И. В. Пеков^{1, 4},
Д. А. Ксенофонов¹, почетн. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН,
пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Институт экспериментальной минералогии РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия

⁴Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Изучена кристаллическая структура минерала группы канкринита с алюмосиликатным каркасом маринеллитового типа и доминированием сульфитной группы SO_3^{2-} в одной из внекаркасных позиций в лиоттитовой полости. Изученный минерал происходит из палеовулкана, расположенного близ Мальяно (Magliano) (Лацио, Италия) и является одним из главных породообразующих фаз лейцит-нефелинового сиенита. Фактор расходимости составил $R = 5.71\%$ для 6819 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Изученный минерал тригональный, пространственная группа $P31c$, параметры элементарной ячейки: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³. Полученная по результатам структурного анализа кристаллохимическая формула $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40} \cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$) хорошо согласуется с данными электронно-зондового анализа. КР-спектр минерала содержит слабую полосу при 682 см^{-1} и плечо при 965 см^{-1} , которые могут относиться к деформационным и валентным колебаниям сульфитных групп SO_3^{2-} .

Ключевые слова: группа канкринита, маринеллит, сульфитный анион, рентгеноструктурный анализ, КР-спектроскопия, щелочная эффузивная порода, Мальяно, Лацио

DOI: 10.31857/S0869605522060107

ВВЕДЕНИЕ

Маринеллит (Bonaccorsi, Orlandi, 2003) – один из наиболее редких минералов группы канкринита. Основой его кристаллической структуры является алюмосиликатный каркас уникального типа, построенный посредством укладки 12 слоев из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 по закону $[ABCBCBACBCBC]_{\infty}$, где буквами *A*, *B* и *C* обозначены три разных способа состыковки соседних слоев (Chukanov et al., 2021b). Маринеллит был впервые описан как аксессуарный минерал щелочной метасоматической породы, содержащей санидин, нефелин, гаюин, кальсилит и джузеппетит, которая образовалась при взаимодействии трахитовой лавы вулкана Сакрофано (Лацио, Италия) с гипс-доломитовой породой эвапоритового генезиса. Идеализированная формула минерала

$(\text{Na}, \text{K})_{42}\text{Ca}_6[\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144}](\text{SO}_4)_8\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Параметры гексагональной элементарной ячейки голотипного образца равны $a = 12.880(2)$, $c = 31.761(6)$ Å, $V = 4563.1(13)$ Å³, пространственная группа $P31c$ или $P\bar{6}2c$. В структуре изученного образца вдоль оси $[0\ 0\ z]$ располагается колонка из лиоттитовых полостей (две полости на элементарную ячейку), а вдоль осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ – колонки из канкринитовых и содалитовых полостей состава $[\text{sod-can-can-sod-can}]_\infty$. Группы SO_4^{2-} распределены между лиоттитовыми и содалитовыми полостями, анионы Cl^- находятся в содалитовых полостях, молекулы воды локализованы в канкринитовых полостях, а крупные катионы распределены по 20 внекаркасным позициям (Bonaccorsi, Orlandi, 2003).

Другие находки маринеллита известны в регионе Кампаньяно (Campanano) в Италии (Bellatreccia et al., 2006) и в продуктах деятельности вулкана Иразу (Irazu) в Коста-Рике (Ulloa et al., 2018), однако стоит отметить, что принадлежность этих образцов к маринеллиту не подтверждена структурными данными.

В настоящей работе изучен аналог маринеллита, в структуре которого имеется SO_3^{2-} -доминантная позиция. Этот минерал происходит из гравийного карьера, расположенного близ Мальяно (Magliano) (Лацио, Италия). Он образует прозрачные бледно-фиолетовые изометричные зерна размером до 1.5 мм в поперечнике в биотитсо-держателем лейцит-нефелиновом сиените. Содержание SO_3^{2-} -содержащего маринеллита в породе достигает 10 об. %. Некоторые зерна минерала содержат ксеноморфные включения нефелина и лейцита (рис. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновское исследование маринеллита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллическая структура уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Кристаллографические характеристики, данные монокристалльных экспериментов и параметры уточнения структуры приведены в табл. 1.

КР-спектроскопическое изучение проведено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Спектр-М, Россия) на кафедре минералогии МГУ имени М.В. Ломоносова. Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча составляла около 9 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение – 6 см^{-1} , диаметр фокального пятна – $10/20$ мкм при увеличении $40\times$. Спектр был получен в геометрии обратного рассеяния в интервале от 100 до 4000 см^{-1} на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 500 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния при 520 см^{-1} .

Исследование химического состава минерала проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощения электронного пучка 110–200 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм. Для контроля потенциальных “потерь” натрия часть точечных анализов продублирована съемкой площадок 30×30 мкм. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и использовавшиеся стандарты: $\text{NaK}\alpha$ – альбит; $\text{AlK}\alpha$ – Al_2O_3 , $\text{SiK}\alpha$ – SiO_2 , $\text{SK}\alpha$ – Fe_2O_3 , $\text{ClK}\alpha$ – NaCl , $\text{KK}\alpha$ – ортоклаз, $\text{CaK}\alpha$ – волластонит, $\text{FeK}\alpha$ – металлическое железо.

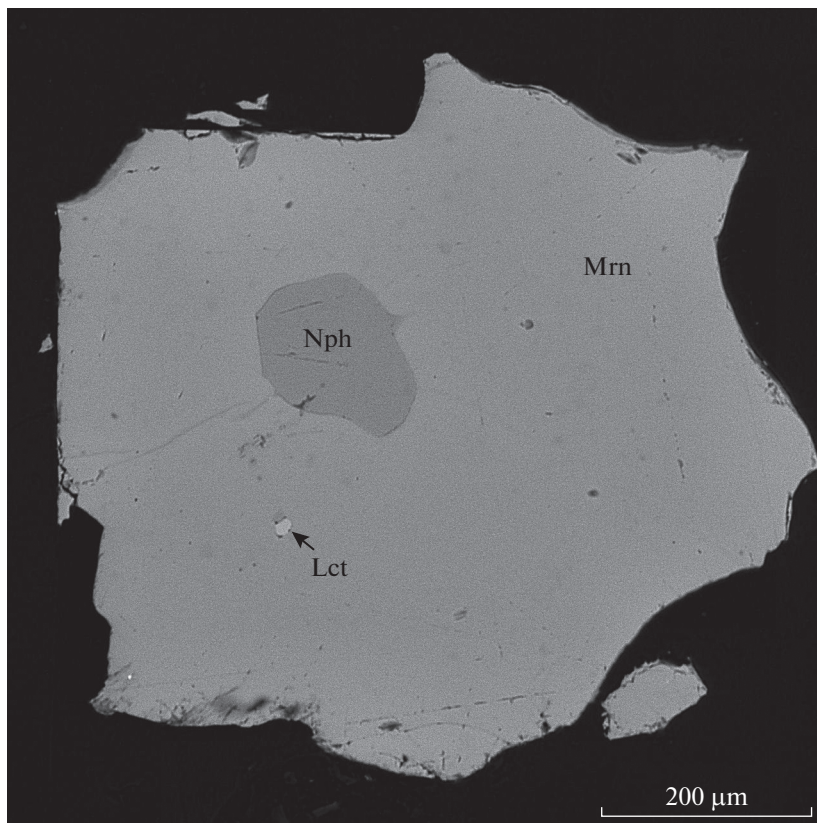


Рис. 1. Зерно сульфитсодержащего маринеллита (Mrn) с включениями нефелина (Nph) и лейцита (Lct). Аншлиф, изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. Sulfite-bearing marinellite (Mrn) grain with inclusions of nepheline (Nph) and leucite (Lct). BSE image of a polished section.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

КР (рамановская) спектроскопия

КР (рамановский) спектр изученного образца приведен на рис. 2. Там же для сравнения приведен КР-спектр францинита – чисто сульфатного многослойного минерала группы канкринита с идеализированной формулой $(\text{Na}, \text{K})_{30}\text{Ca}_{10}(\text{Si}_{30}\text{Al}_{30}\text{O}_{120})(\text{SO}_4)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$). Полосы при 992 см^{-1} и в диапазонах $1100\text{--}1170$ и $610\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к симметричным валентным, асимметричным валентным и деформационным колебаниям групп SO_4^{2-} . Полоса при 682 см^{-1} и плечо при 965 см^{-1} в КР-спектре образца, изученного в настоящей работе, могут относиться к деформационным и валентным колебаниям сульфитных групп SO_3^{2-} . К сожалению, наиболее сильная полоса валентных колебаний SO_3^{2-} не наблюдается в виде самостоятельного пика из-за перекрытия с сильной полосой SO_4^{2-} в области $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$. Остальные полосы в КР-спектрах, приведенных на рис. 2, относятся к колебаниям алюмосиликатного каркаса.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита
Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite

Сингония, пространственная группа	Тригональная, $P31c$
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 12.87267(18), c = 31.7393(5)$
$V, \text{Å}^3$	4554.75(15)
Температура, К	293(2)
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$; 0.71073
$\theta_{\text{мин}}/\text{макс}, ^\circ$	3.151 / 28.279
Интервалы сканирования	$-10 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 16, -41 \leq l \leq 42$
Число рефлексов измеренных/независимых	42925 / 7480 ($R_{\text{int}} = 0.0357$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	6819
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	524
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1004P)^2 + 10.9025P]$
S	1.038
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0571, 0.1601
$R1, wR2 [\text{all data}]$	0.0619, 0.1661
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}, \text{e}/\text{Å}^3$	1.031/−1.987

Таблица 2. Химический состав SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита (по данным шести локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite (based on six analyses, wt %)

Компонент	Содержание	Пределы	Эталоны
Na_2O	14.01	13.67–14.47	Альбит
K_2O	8.44	8.30–8.78	Ортоклаз
CaO	5.52	5.41–5.63	Волластонит
Al_2O_3	27.90	27.31–28.53	Альбит
SiO_2	32.79	32.49–32.93	Кварц
SO_3	9.72	9.43–10.16	BaSO_4
Cl	1.09	0.97–1.20	NaCl
H_2O	0.95	0.95	
–O=Cl	–0.24		
Сумма	100.18		

Примечание. Вся сера дана как SO_3 .

Химический состав

Данные о химическом составе изученного образца приведены в табл. 2. Сбалансированная по зарядам эмпирическая формула минерала ($Z = 1$): $(\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.81}\text{Ca}_{6.49})(\text{Si}_{35.95}\text{Al}_{36.05}\text{O}_{24})(\text{SO}_4, \text{SO}_3)_{8.00}\text{Cl}_{2.03}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}$. По сравнению с голотипным образцом маринеллита, изученный в настоящей работе образец более низконатриевый и более высокохлористый при относительно более высоком содержании кальция.

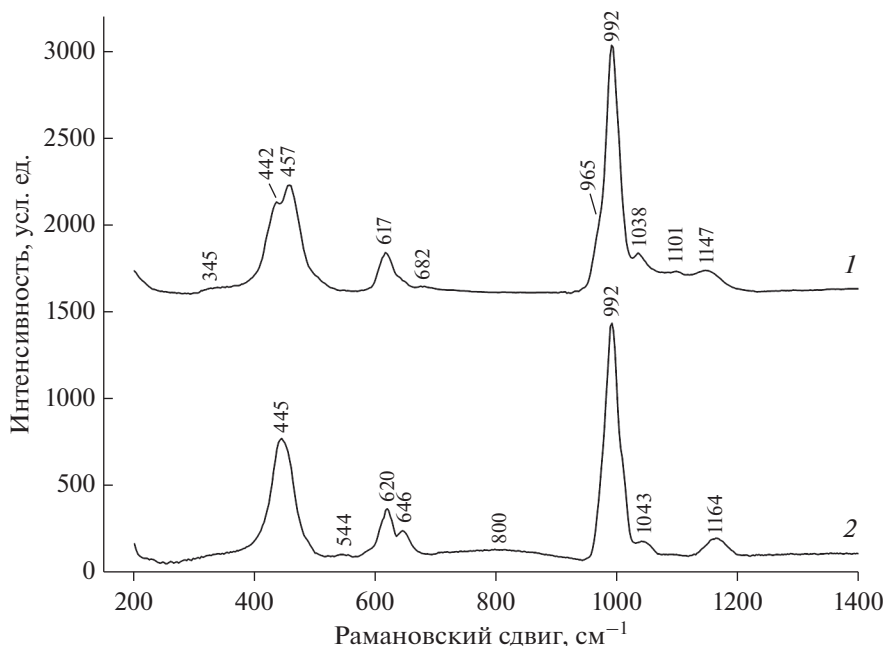


Рис. 2. КР-спектры изученного в настоящей работе образца SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита (1) и франзинита из месторождения пемзы Тоско близ Питильяно, Италия (2).

Fig. 2. Raman spectra of the SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite studied in this work (1) and franzinite from the Tosco pumice deposit, near Pitigliano, Italy (2).

Кристаллическая структура – общая характеристика

Кристаллическая структура изученного образца SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита уточнена в рамках пространственной группы $P31c$ [параметры элементарной ячейки: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³] до заключительного значения $R = 5.71\%$ для 6819 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в табл. 3, межатомные расстояния – в табл. 4. Предполагаемое распределение катионов по позициям дано в табл. 5.

В целом, полученная структура подтверждает модель, предложенную для маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003). Основу структуры составляет алюмосиликатный тетраэдрический каркас с полностью упорядоченным распределением катионов Si и Al в тетраэдрах. В каркасе выделяются два типа каналов: колонки из лиоттитовых полостей, расположенные вдоль оси $[0\ 0\ z]$, и колонки из чередующихся канкринитовых и содалитовых полостей вдоль осей $[1/3\ 2/3\ z]$ и $[2/3\ 1/3\ z]$ (рис. 3). В полостях располагаются внекаркасные компоненты: катионы, анионы и молекулы воды. Распределение катионов по позициям получено с учетом анализа межатомных расстояний и уточнения электронного содержания позиций. В структуре выявлено две позиции, заполненные преимущественно калием, одна позиция кальция, расщепленная на две подпозиции, и девять Na-доминантных позиций, семь из которых характеризуются расщеплением. При расчете катионного наполнения позиций (все Na-доминантные позиции уточнены как двухкомпонентные, содержащие Na и Ca) получен следующий состав катионной части: $\text{Na}_{29.96}\text{K}_{10.56}\text{Ca}_{7.48}$, что несколько отличается от данных хими-

Таблица 3. Координаты, эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , Å²) атомов, заселенности позиций (s.o.f.)* и позиции Уайкова в структуре SO₃²⁻-содержащего аналога маринеллита
Table 3. Coordinates, equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å²) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.) and Wyckoff positions in the structure of SO₃²⁻-bearing analogue of marinellite

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
Si1	0.25141(3)	0.00043(5)	0.01279(2)	0.00890(14)	Si _{1.00}	6c
Si2	0.91580(5)	0.58341(4)	0.09607(2)	0.00855(14)	Si _{1.00}	6c
Si3	0.91884(5)	0.58263(5)	0.42901(2)	0.00922(15)	Si _{1.00}	6c
Si4	0.58580(5)	0.67063(5)	0.18037(2)	0.00899(15)	Si _{1.00}	6c
Si5	0.58653(5)	0.66985(5)	0.34645(2)	0.00927(16)	Si _{1.00}	6c
Si6	0.58510(4)	0.91709(4)	0.76338(2)	0.00728(11)	Si _{1.00}	6c
Al1	0.74655(5)	-0.00087(7)	0.01271(3)	0.01187(17)	Al _{1.00}	6c
Al2	0.41579(5)	0.08149(5)	0.09666(2)	0.00946(17)	Al _{1.00}	6c
Al3	0.41157(5)	0.08193(5)	0.42925(2)	0.00977(17)	Al _{1.00}	6c
Al4	0.57974(5)	0.92306(5)	0.18004(2)	0.01126(17)	Al _{1.00}	6c
Al5	0.58147(5)	0.92282(5)	0.34585(2)	0.00931(16)	Al _{1.00}	6c
Al6	0.41427(4)	0.07670(4)	0.26235(3)	0.00848(14)	Al _{1.00}	6c
K1	0.23093(5)	0.11505(7)	0.18683(2)	0.03530(16)	K _{0.9650(16)}	6c
K2	0.22902(6)	0.11642(8)	0.34724(3)	0.0484(2)	K _{0.9240(18)}	6c
Ca1a	0.0	0.0	0.50149(4)	0.0289(2)	Ca _{0.7389(5)} **	2a
Ca1b	0.0	0.0	0.52743(11)	0.0289(2)	Ca _{0.2608(5)} **	2a
Na1	0.15683(10)	0.31191(8)	0.10066(2)	0.0270(2)	Na _{1.093(2)}	6c
Na2	0.68817(8)	0.84645(11)	0.26677(4)	0.0302(3)	Na _{1.00}	6c
Na3a	0.15730(13)	0.84103(13)	0.42694(4)	0.0223(4)	Na _{0.633(2)}	6c
Na3b	0.20069(18)	0.7960(2)	0.44043(5)	0.0347(6)	Na _{0.546(3)}	6c
Na4a	1/3	2/3	0.14902(12)	0.0375(10)	Na _{0.602(5)}	2b
Na4b	1/3	2/3	0.16859(18)	0.0375(10)	Na _{0.398(5)}	2b
Na5a	1/3	2/3	0.34121(10)	0.0453(8)	Na _{0.855(5)}	2b
Na5b	1/3	2/3	0.36652(15)	0.0278(11)	Na _{0.406(5)}	2b
Na6a	2/3	1/3	0.05908(7)	0.0216(5)	Na _{0.704(4)}	2b
Na6b	2/3	1/3	0.0950(8)	0.224(10)	Na _{0.339(7)}	2b
Na7a	2/3	1/3	0.24590(10)	0.0491(8)	Na _{0.8165(5)}	2b
Na7b	2/3	1/3	0.2834(2)	0.0132(16)	Na _{0.1834(5)}	2b
Na8a	2/3	1/3	0.41486(19)	0.0591(8)	Na _{0.481(6)}	2b
Na8b	2/3	1/3	0.45466(12)	0.0591(8)	Na _{0.819(6)}	2b
Na9a	-0.0058(3)	0.4956(2)	0.01168(7)	0.0378(4)	Na _{0.531(2)}	6c
Na9b	0.07991(19)	0.5374(2)	0.02400(6)	0.0378(4)	Na _{0.548(3)}	6c
Na9c	0.2196(6)	0.5928(5)	0.0298(2)	0.0378(4)	Na _{0.166(3)}	6c
O1	0.56608(14)	0.11817(11)	0.26082(6)	0.0190(4)	O _{1.00}	6c
O2	0.42767(15)	0.87363(14)	0.17848(5)	0.0182(4)	O _{1.00}	6c
O3	0.4321(2)	0.87656(14)	0.34314(5)	0.0206(3)	O _{1.00}	6c
O4	0.98666(18)	0.64446(16)	0.13906(7)	0.0421(6)	O _{1.00}	6c
O5	0.97846(17)	0.6518(2)	0.47301(6)	0.0423(6)	O _{1.00}	6c
O6	0.6826(3)	0.0097(2)	0.05853(7)	0.0546(9)	O _{1.00}	6c
O7	0.64805(17)	0.98780(18)	0.39300(7)	0.0399(6)	O _{1.00}	6c

Таблица 3. Окончание

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова
O8	0.44422(18)	0.2228(2)	0.09898(6)	0.0378(5)	O _{1.00}	6c
O9	0.30808(13)	1.00418(15)	0.05954(6)	0.0214(5)	O _{1.00}	6c
O10	0.64427(15)	0.67291(15)	0.39311(6)	0.0213(3)	O _{1.00}	6c
O11	0.88334(16)	0.12751(16)	0.00285(7)	0.0353(6)	O _{1.00}	6c
O12	0.6627(2)	0.0058(2)	0.72586(7)	0.0528(8)	O _{1.00}	6c
O13	0.32455(13)	0.02951(13)	0.22624(5)	0.0099(4)	O _{1.00}	6c
O14	0.66426(17)	0.01245(19)	0.30621(6)	0.0321(5)	O _{1.00}	6c
O15	0.59570(14)	0.79713(19)	0.17165(5)	0.0205(4)	O _{1.00}	6c
O16	0.66629(17)	0.65176(16)	0.31161(6)	0.0259(3)	O _{1.00}	6c
O17	0.59422(13)	0.79785(18)	0.75543(5)	0.0240(5)	O _{1.00}	6c
O18	0.5562(2)	0.10906(17)	0.43255(7)	0.0408(5)	O _{1.00}	6c
O19	0.33174(5)	0.98250(7)	0.02169(2)	0.0225(6)	O _{1.00}	6c
O20	0.7942(2)	0.5761(3)	0.42025(6)	0.0612(8)	O _{1.00}	6c
O21	0.66197(18)	0.65244(17)	0.14443(6)	0.0262(5)	O _{1.00}	6c
O22	0.59194(15)	0.79624(19)	0.33956(5)	0.0261(5)	O _{1.00}	6c
O23	0.91824(19)	0.4649(2)	0.08514(6)	0.0372(6)	O _{1.00}	6c
O24	0.11352(17)	0.89187(18)	0.01681(7)	0.0355(6)	O _{1.00}	6c
S1	0.0	0.0	0.11768(3)	0.0303(3)	S _{1.00}	2a
OS1a	0.0602(3)	0.1223(3)	0.13399(15)	0.1190(15)	O _{1.00}	6c
OS1b	0.0	0.0	0.07094(15)	0.083(2)	O _{0.7389(5)**}	2a
S2	0.0	0.0	0.26768(6)	0.0556(4)	S _{1.00}	2a
OS2a	0.0477(5)	0.1190(4)	0.24660(18)	0.0556(4)	O _{0.5}	6c
OS2b	0.0716(5)	0.1159(4)	0.29068(19)	0.0556(4)	O _{0.5}	6c
OS2c	0.0	0.0	0.22244(13)	0.0556(4)	O _{0.5}	2a
OS2d	0.0	0.0	0.31423(13)	0.0556(4)	O _{0.5}	2a
S3	0.0	0.0	0.41151(8)	0.0812(6)	S _{1.00}	2a
OS3a	0.0815(3)	0.1230(3)	0.39238(12)	0.0812(6)	O _{1.00}	6c
OS3b	0.0	0.0	0.4531(7)	0.0812(6)	O _{0.2608(5)**}	2a
S4	1/3	2/3	0.46181(7)	0.1409(13)	S _{1.00}	2b
OS4a	0.2106(3)	0.6401(7)	0.47704(14)	0.1409(13)	O _{0.5}	6c
OS4b	0.2738(14)	0.5427(2)	0.4432(2)	0.1409(13)	O _{0.5}	6c
OS4c	1/3	2/3	0.41664(11)	0.1409(13)	O _{0.5}	2b
OS4d	1/3	2/3	0.51224(14)	0.1409(13)	O _{0.5}	2b
Cl _a	0.2774(4)	0.7529(4)	0.07938(14)	0.0455(11)	Cl _{0.167}	6c
Cl _b	0.3673(4)	0.6925(5)	0.05721(12)	0.0455(11)	Cl _{0.167}	6c
Ow ₁	0.3204(17)	0.6311(6)	0.2571(2)	0.0434(16)	O _{0.23}	6c
Ow ₂	0.6545(12)	0.3526(16)	0.3353(3)	0.119(8)	O _{0.27}	6c
Ow ₃	2/3	1/3	0.16904(19)	0.077(3)	O _{0.69}	2b

* Заселенность ряда катионных позиций Na уточнена с использованием кривой рассеяния Na как доминирующего катиона, что привело к заселенности >1.00 для позиций, где Na статистически замещается катионами Ca (см. табл. 5).

** На заселенность подпозиций Ca и атомов кислорода в вершинах SO₄ тетраэдров наложены ограничения таким образом, чтобы эти значения были равными для атомов, которые могут присутствовать в структуре одновременно (см. текст).

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита**Table 4.** Selected interatomic distances (Å) in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite

Si1–O11	1.5769(17)	Si2–O23	1.580(3)	Si3–O20	1.588(3)
Si1–O19	1.5997(8)	Si2–O6	1.601(3)	Si3–O18	1.596(3)
Si1–O24	1.6246(17)	Si2–O4	1.611(2)	Si3–O7	1.599(2)
Si1–O9	1.6434(19)	Si2–O8	1.621(3)	Si3–O5	1.6274(19)
⟨Si1–O⟩	1.611	⟨Si2–O⟩	1.603	⟨Si3–O⟩	1.603
Si4–O15	1.593(3)	Si5–O16	1.603(2)	Si6–O1	1.590(2)
Si4–O21	1.596(2)	Si5–O22	1.608(3)	Si6–O12	1.606(2)
Si4–O2	1.602(2)	Si5–O3	1.636(3)	Si6–O17	1.617(2)
Si4–O13	1.6356(17)	Si5–O10	1.649(2)	Si6–O14	1.621(2)
⟨Si4–O⟩	1.607	⟨Si5–O⟩	1.624	⟨Si6–O⟩	1.609
Al1–O5	1.680(2)	Al2–O8	1.668(3)	Al3–O20	1.704(4)
Al1–O24	1.6973(19)	Al2–O9	1.7092(17)	Al3–O18	1.717(3)
Al1–O6	1.709(3)	Al2–O23	1.722(3)	Al3–O10	1.725(2)
Al1–O11	1.7378(16)	Al2–O21	1.765(2)	Al3–O19	1.7579(9)
⟨Al1–O⟩	1.706	⟨Al2–O⟩	1.716	⟨Al3–O⟩	1.726
Al4–O4	1.698(2)	Al5–O14	1.6796(18)	Al6–O17	1.705(2)
Al4–O2	1.730(2)	Al5–O3	1.707(3)	Al6–O13	1.7140(15)
Al4–O12	1.741(3)	Al5–O22	1.713(3)	Al6–O1	1.7502(18)
Al4–O15	1.753(3)	Al5–O7	1.719(2)	Al6–O16	1.769(2)
⟨Al4–O⟩	1.731	⟨Al5–O⟩	1.705	⟨Al6–O⟩	1.735
K1–OS1a	2.779(5)	K2–OS3a	2.414(4)	Ca1a–OS1b	2.204(5)
K1–OS1a	2.803(5)	K2–OS2b	2.705(6)	Ca1a–O24	2.519(3) × 3
K1–OS2c	2.8116(18)	K2–O16	2.714(2)	Ca1a–O11	2.723(2) × 3
K1–OS2a	2.812(6)	K2–OS2d	2.7598(18)	Ca1b–OS3b	2.36(2)
K1–O21	2.819(2)	K2–O14	2.773(2)	Ca1b–O24	2.494(3) × 3
K1–O12	2.829(3)	K2–OS3a	2.867(4)	Ca1b–O11	2.833(3) × 3
K1–O17	2.9224(17)	K2–OS2b	2.996(6)		
K1–O13	2.953(2)	K2–O7	3.002(2)		
K1–O4	2.955(3)	K2–O10	3.092(2)		
K1–OS2a	3.047(6)	K2–O20	3.177(3)		
Na1–OS1a	2.364(4)	Na2–OS2a	2.250(4)	Na3a–O10	2.253(2)
Na1–O9	2.407(2)	Na2–OS2b	2.316(5)	Na3a–O7	2.391(3)
Na1–Cl _a	2.473(6)	Na2–O13	2.3662(19)	Na3a–OS3a	2.430(4)
Na1–O15	2.4776(17)	Na2–O12	2.496(3)	Na3a–O11	2.541(3)
Na1–O6	2.538(3)	Na2–O22	2.548(2)	Na3a–OS4b	2.576(3)
Na1–O4	2.680(2)	Na2–O14	2.624(3)	Na3a–O5	2.786(2)
Na1–O21	2.711(3)	Na2–O16	2.771(3)	Na3a–O19	2.8829(16)
Na1–O24	2.846(2)			Na3a–O22	2.956(2)
Na3b–OS4a	2.377(9)	Na4a–O2	2.492(2) × 3	Na4b–O2	2.3315(18) × 3
Na3b–O10	2.515(3)	Na4a–Cl _a	2.727(6) × 3	Na4b–Ow1	2.838(9) × 3
Na3b–O7	2.639(3)	Na4a–Cl _b	2.941(5) × 3	Na4b–O15	2.9265(16) × 3
Na3b–O11	2.672(3)	Na4a–O15	3.0118(18) × 3	Na4b–Cl _a	3.21(7) × 3
Na3b–O5	2.718(3)				
Na3b–O19	2.790(2)				
Na5a–O3	2.3421(17) × 3	Na5b–O3	2.456(2) × 3	Na6a O8	2.784(2) × 3
Na5a–OS4c	2.394(5)	Na5b–OS4b	2.799(8) × 3	Na6a O23	2.925(2) × 3
Na5a–Ow1	2.700(8) × 3	Na5b–O22	3.007(2) × 3	Na6a OS4a	2.975(5) × 3
Na5a–O22	2.8835(17) × 3				

Таблица 4. Окончание

Na6b—Ow3	2.35(3)	Na7a—Ow3	2.440(7)	Na7b—O1	2.505(2) × 3
Na6b—O8	2.483(2) × 3	Na7a—O1	2.4467(14) × 3	Na7b—O17	3.041(3) × 3
Na6b—OS4d	2.63(3)	Na7a—Ow2	2.860(9) × 3		
Na6b—O23	2.823(4) × 3	Na7a—O17	2.9241(15) × 3		
Na8a—Ow2	2.549(11) × 3	Na8b—O18	2.597(2) × 3	Na9c—Cla	2.397(8)
Na8a—O18	2.563(2) × 3	Na8b—O20	2.920(3) × 3	Na9c—Cla	3.258(9)
Na8a—O20	2.713(3) × 3	Na8b—Clb	3.279(5) × 3	Na9c—O18	3.332(7)
				Na9c—O19	3.333(6)
				Na9c—O9	3.508(6)
Na9a—O19	2.308(3)	Na9b—O19	2.583(3)	S1—OS1a	1.458(4) × 3
Na9a—O5	2.462(4)	Na9b—O23	2.651(3)	S1—OS1b	1.483(5)
Na9a—O23	2.483(3)	Na9b—O5	2.749(4)		
Na9a—OS4a	2.577(5)	Na9b—O6	2.754(4)	S2—OS2a	1.493(5) × 3
Na9a—O6	2.746(5)	Na9b—Clb	2.764(6)	S2—OS2d	1.477(4)
Na9a—O18	2.819(3)	Na9b—Cla	2.847(5)	<S2—O>	1.489
Na9a—O9	2.907(4)	Na9b—O9	2.868(3)		
		Na9b—O18	2.921(3)	S2—OS2b	1.495(5) × 3
		Na9b—Clb	2.952(7)	S2—OS2c	1.436(4)
		Na9b—Cla	3.193(4)	<S2—O>	1.480
		Na9b—Clb	3.376(4)		
S3—OS3a	1.522(3) × 3	S4—OS4a	1.519(5) × 3	S4—OS4b	1.503(4) × 3
S3—OS3b	1.32(2)	S4—OS4c	1.434(4)	S4—OS4d	1.601(5)
<S3—O>	1.47	<S4—O>	1.498	<S4—O>	1.528

Таблица 5. Распределение катионов по внекаркасным позициям в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллитаTable 5. Cation arrangement in extra-framework sites in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marionellite

Позиция	Заселенность позиций*	e_{ref} **	Катионное содержание	e_{calc} **
K1	$\text{K}_{0.965}$	18.34	$\text{K}_{0.93}\text{Na}_{0.07}$	18.44
K2	$\text{K}_{0.924}$	17.56	$\text{K}_{0.83}\text{Na}_{0.17}$	17.64
Ca1	$\text{Ca}_{1.00}$ ***	20.00	$\text{Ca}_{1.00}$	20.00
Na1	$\text{Na}_{1.093}$	12.02	$\text{Na}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}$	12.17
Na2	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na3	$\text{Na}_{1.179}$	12.97	$\text{Na}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}$	13.07
Na4	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na5	$\text{Na}_{1.261}$	13.87	$\text{Na}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}$	13.97
Na6	$\text{Na}_{1.043}$	11.47	$\text{Na}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}$	11.54
Na7	$\text{Na}_{1.00}$ ***	11.00	$\text{Na}_{1.00}$	11.00
Na8	$\text{Na}_{1.300}$	14.30	$\text{Na}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}$	14.33
Na9	$\text{Na}_{1.245}$	13.70	$\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.21}\text{Ca}_{0.12}$ ****	13.76

* Заселенность позиций рассчитана как сумма заселенностей всех подпозиций в случае расщепляющихся катионных позиций.

** e_{ref} и e_{calc} — уточненное и рассчитанное электронное содержание позиции.

*** Для позиции Na2 уточнение заселенности показало полную заселенность и было зафиксировано, для расщепленных позиций Ca1, Na4 и Na7 уточнение заселенности подпозиций проведено таким образом, что суммарная заселенность позиций равна 1.00.

**** Избыточный (не вошедший в позиции K1 и K2) калий отнесен к крупной Na-доминантной позиции Na9 для удобства расчетов.

ческого состава. Это позволило предположить, что небольшое количество К распределено по Na-доминантным позициям. Для удобства расчетов часть калия, не вошедшая в позиции K1 и K2 (в количестве 1.26 атомов на формулу, которых не хватает для соответствия между структурными данными и данными химического анализа), помещена в позицию Na9 (табл. 5). Состав катионной части в таком случае оказывается $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}$, что хорошо соответствует электронно-зондовым данным.

Для удобства сравнения с литературными данными уточнение кристаллической структуры нашего минерала было также проведено в той же пространственной группе *P-62c*, что и в первом структурном исследовании маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003). Это максимально высокосимметричная неизоморфная подгруппа гексагональной пространственной группы *P6₃/mmc*, характерная для тетраэдрического каркаса и позволяющая упорядоченное распределение катионов Si и Al по тетраэдрическим позициям. Полученное значение $R = 9.07\%$ для 3666 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ в гексагональной пространственной группе выше фактора расходимости в тригональной группе *P31c* (табл. 1). Анализ межатомных расстояний в тетраэдрических позициях для модели в тригональной пространственной группе показал, что средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ варьируют от 1.603 до 1.624 Å, $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ – от 1.705 до 1.735 Å, для структуры в гексагональной группе $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ варьируют от 1.568 до 1.600 Å, $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ – от 1.707 до 1.725 Å. Таким образом, в изученном образце средние расстояния в тетраэдрическом каркасе в группе *P31c* составляют 1.610 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и 1.720 Å для $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$, а в группе *P-62c* – 1.592 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и 1.716 Å для $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$. Это несколько отличается от значений, полученных для голотипного маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003): для группы *P31c* средние расстояния составили 1.63 и 1.71 Å, а для группы *P-62c* – 1.65 и 1.68 Å для $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ соответственно. Таким образом, для гексагональной группы в первом структурном исследовании маринеллита средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ оказались очень близки, что также послужило авторам аргументом для понижения симметрии. В изученном нами образце средние расстояния $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{Al}-\text{O}\rangle$ существенно различаются как в тригональной, так и в гексагональной группах. Одним из основных аргументов для понижения симметрии в работе (Bonaccorsi, Orlandi, 2003) являлось упорядоченное расположение анионов Cl^- и SO_4^{2-} в содалитовых полостях. В изученном нами образце также зафиксировано упорядоченное расположение этих анионов, однако в отличие от структуры оригинального маринеллита (Bonaccorsi, Orlandi, 2003), нами выявлено дополнительное расщепление позиций Cl и присутствие слабозаселенной позиции Na9c. Расположение этих дополнительных позиций (Cl_a и Na9c) близко к возможным позициям атомов кислорода сульфатного тетраэдра в случае полностью разупорядоченного расположения атомов Cl и тетраэдров SO_4 . В то же время, дополнительные позиции атома хлора, замещающего сульфатный тетраэдр, и атома S, замещающего Cl, выявить не удалось. Кроме того, зафиксировано некоторое различие в расположении и заполнении катионных позиций, которые в гексагональной группе были бы эквивалентны. Таким образом, предпочтение было отдано модели в тригональной симметрии, однако изученный нами образец SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита отличается существенно более высокой степенью разупорядоченности внекаркасных компонентов, что приближает этот образец к более высокосимметричной структурной модели. Как и в работе (Bonaccorsi, Orlandi, 2003), при уточнении структуры в ходе настоящей работы возникли сложности с уточнением позиционных и тепловых параметров некоторых атомов кислорода сульфатных тетраэдров, что привело к необходимости наложения ряда ограничений для расстояний S–O и тепловых параметров в сульфатных тетраэдрах в процессе уточнения: для S2-, S3- и S4-центрированных полиэдров значения параметров смещений для катионов S и связанных с ними атомов O были уточнены как одинаковые для каждого полиэдра (табл. 3).

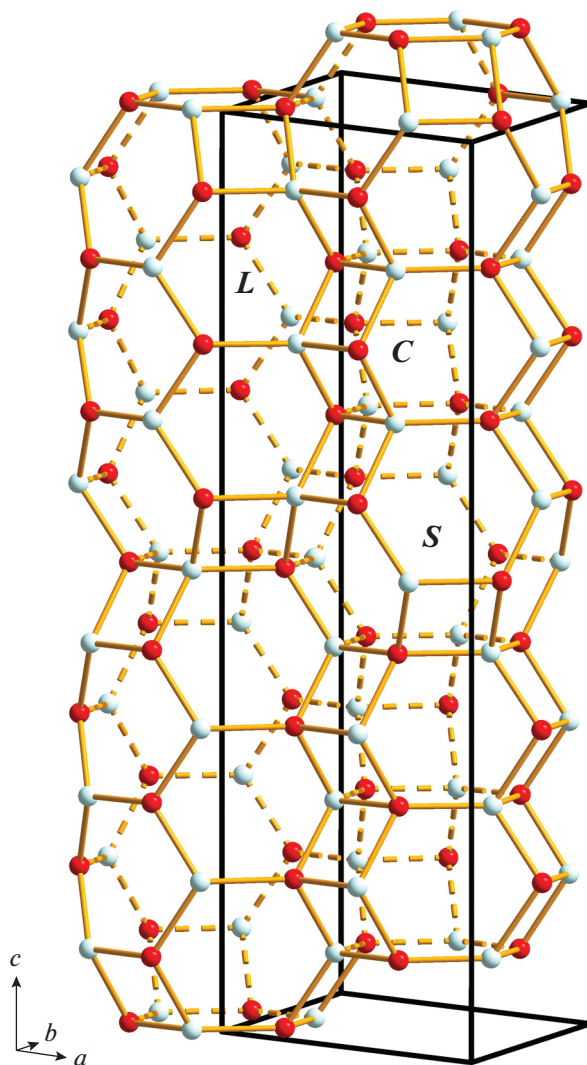


Рис. 3. Колонки из лиоттитовых (L) полостей и чередующихся полостей двух типов – канкринитовых (C) и содалитовых (S) в структуре маринеллита. Красными и белыми шариками показаны узлы $AlSiO$ -каркаса, а черными линиями – элементарная ячейка.

Fig. 3. Columns consisting of liottite cages (L) and alternating cages of two kinds (cancrinite cages C and sodalite cages S) in marinellite. Knots of $AlSiO$ framework are shown by red and white spheres. The unit cell is outlined.

Лиоттитовые полости

В структуре изученного образца каждая лиоттитовая полость содержит три атома серы ($S1-3$), расположенные на оси 3-го порядка, совпадающей с центральной осью полости. Также на оси 3-го порядка находится расщепленная позиция Ca (подпозиции $Ca1a$ и $Ca1b$, заполненные катионами кальция статистически с заселенностями 74 и 26% соответственно). Первая из этих подпозиций попадает в одну лиоттитовую полость, а вторая – в соседнюю. Вокруг расщепленной позиции Ca располагаются поли-

эдры, центрированные атомами S1 и S3. Одна из вершин каждого S1-, S3-тетраэдра, локализованная на оси 3, располагается слишком близко к одной из подпозиций Ca, то есть их одновременное существование невозможно, и полиэдры атомов S1 и S3 представляют собой статистически замещающие друг друга сульфатные и сульфитные группы. В результате получены следующие соотношения сульфатных и сульфитных групп: $[(\text{SiO}_4)_{0.74}(\text{SiO}_3)_{0.26}]$ и $[(\text{S}_3\text{O}_4)_{0.26}(\text{S}_3\text{O}_3)_{0.74}]$. Таким образом, изученный минерал следует считать скорее не маринеллитом, а его аналогом, SO_3^{2-} -доминантным в позиции S3. Атом S2, располагающийся в центре лиоттитовой полости, имеет тетраэдрическую координацию, причем для тетраэдра S_2O_4 характерны две возможные ориентации. На уровне атомов S (вдоль оси *c*) располагаются по три катионные позиции: Na1, Na2 и Na3a. Между этими позициями локализованы катионные позиции K1 и K2. На рис. 4 показаны две лиоттитовые полости, заполненные внекаркасными катионами и анионными группами.

Канкринитовые полости

В структуре изученного минерала выделяются три кристаллографически неэквивалентные канкринитовые полости (рис. 5). Две из них имеют общие основания, а оба основания третьей совпадают с основаниями соседних содалитовых полостей. Канкринитовые полости вмещают катионные позиции Na8a, Na7a, Na7b, Na6b и Na5a и три позиции молекул воды. Все позиции располагаются вдоль центральной оси полостей (рис. 5) и являются фрагментами цепочек $(\text{Na}\cdots\text{H}_2\text{O})_\infty$, характерных для представителей группы канкринита, содержащих колонки из канкринитовых полостей. Необходимо отметить, что все катионные позиции в канкринитовых полостях содержат, помимо Na, примесь Ca (и, возможно, K), однако только позиции Na5a и Na8a, локализованные на границах канкринитовых и содалитовых полостей, характеризуются значительными примесями Ca (K), в то время как в Na7a и Na7b катионов Ca (K) нет, а в позиции Na6b их содержание не превышает 6%.

Содалитовые полости

В структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита выделяются две независимые содалитовые полости с различным заполнением. В одной из этих полостей располагается тетраэдр S_4O_4 , характеризующийся двумя возможными ориентациями, и катионные позиции Na6a, Na5b и Na3b. В изученном минерале в этой полости небольшая часть сульфатных групп может быть замещена сульфитными, как это описано выше для тетраэдров, центрированных атомами S1 и S3, в лиоттитовых полостях. Основанием для такого предположения является слишком короткое расстояние между позициями Na6a и OS_4d , характеризующихся заселенностями 70 и 50% соответственно. Однако в позицию Na6a входит небольшое количество Ca, а также может входить и K, что существенно затрудняет расчет количества сульфитных групп, находящихся в этой полости (в таблицах и при расчете формулы изученного маринеллита некоторое количество сульфитных групп в содалитовой полости не учитывалось). В другой полости локализованы позиции аниона Cl^- и катионные позиции Na4a, Na4b, Na8b, Na9a, Na9b и Na9c (рис. 6). Как было сказано выше, позиции Cl a и Na9c близки к гипотетическим положениям атомов кислорода возможного сульфатного тетраэдра, нахождение которого в этой содалитовой полости приблизило бы симметрию изученного образца к гексагональной.

Таким образом, результаты структурного анализа приводят к кристаллохимической формуле $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40}\cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$), которая хорошо согласуется с данными электронно-зондового анализа. Присутствие суль-

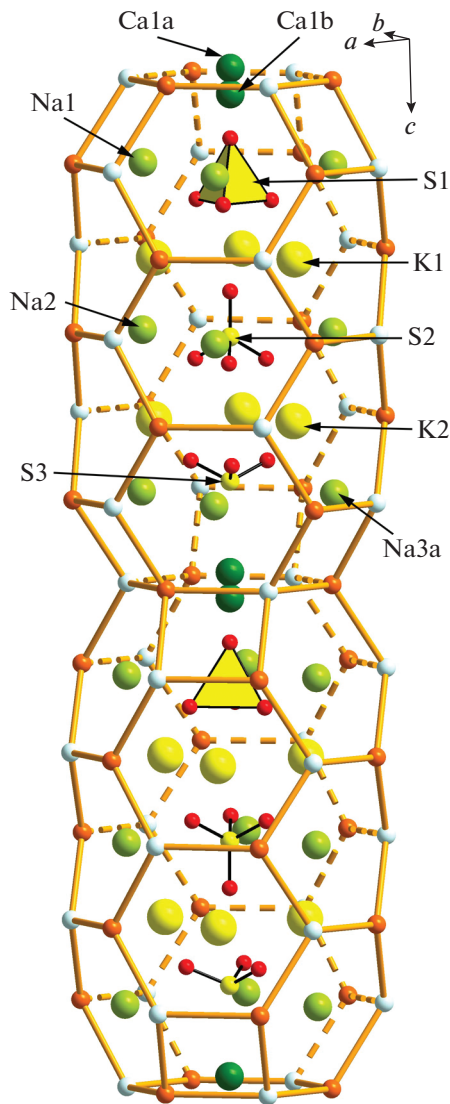


Рис. 4. Заполнение колонок из лиоттитовых полостей в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита. Атомы S1 показаны в тетраэдрическом окружении, а S3 – как пирамидальная сульфитная группа; тетраэдры S_2O_4 в двух возможных ориентациях представлены в соседних полостях.

Fig. 4. The content of liottite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marionellite. The S1 atoms are shown in tetrahedral coordination and S3 as a pyramidal sulfite group; S_2O_4 tetrahedra in two possible orientations are shown in neighboring cages.

фитных групп согласуется и с данными КР-спектроскопии. Небольшое количество ОН-групп (размещающихся, вероятно, в позициях молекул воды) добавлено в формулу для соблюдения электронейтральности.

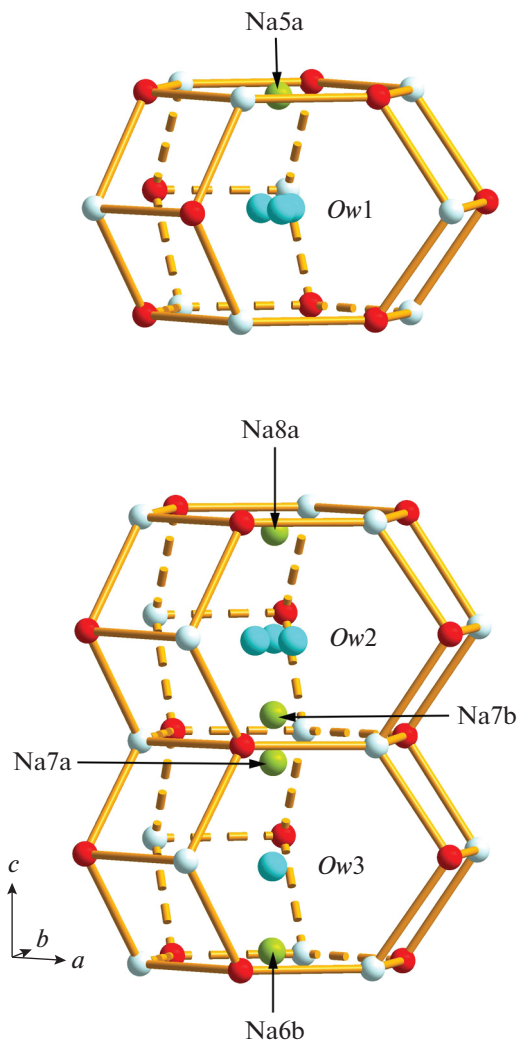


Рис. 5. Канкринитовые полости в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита.

Fig. 5. Cancrinite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite.

Роль сульфитных анионов в минералах группы канкринита

Изученный в настоящей работе член группы канкринита является потенциально новым минеральным видом – аналогом маринеллита с доминированием сульфитных анионов в одной из внекаркасных позиций. Нахождение ионов SO_3^{2-} в многослойных минералах группы канкринита отмечалось неоднократно.

Так, детальное изучение кристаллической структуры аллориита (Расцветаева и др., 2007) позволило выявить присутствие в этом минерале сульфитных групп, которые, в отличие от минерала, изученного в настоящей работе, занимают позицию в центральной части лиоттитовой полости.

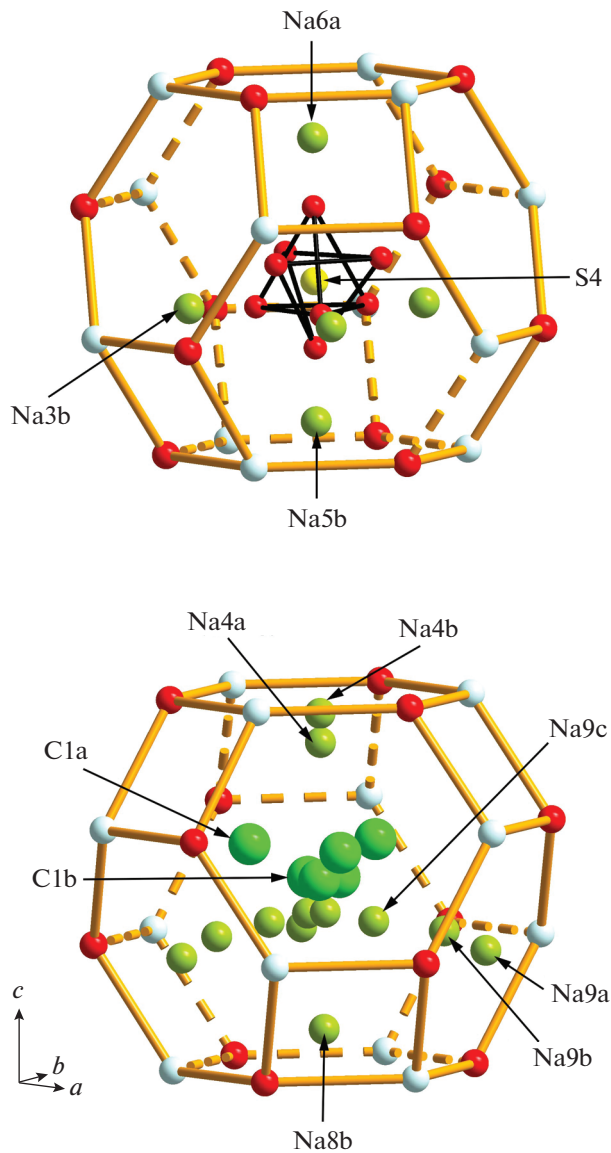


Рис. 6. Содалитовые полости в структуре SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита. Показаны две возможные ориентации тетраэдра S4O_4 .

Fig. 6. Sodalite cages in the structure of SO_3^{2-} -bearing analogue of marinellite. Two possible orientations of the S4O_4 tetrahedron are shown.

Схожее с тем, что установлено для SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита, заполнение лиоттитовых полостей (с замещением сульфатных тетраэдров сульфитными группами в периферических частях полости) описано недавно для сульфитного анало-

га аллориита $\text{Na}_{2.53}\text{K}_2\text{Ca}_{2.73}(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_3)_{0.5}[(\text{SO}_4)_{0.53}(\text{SO}_3)_{0.47}](\text{OH})_{0.99}\text{Cl}_{0.30}\cdot 0.85\text{H}_2\text{O}$ (Чуканов и др., 2021), однако атом серы в центральной части полости в этом минерале, в отличие от SO_3^{2-} -содержащего аналога маринеллита, полностью принадлежит сульфитной группе, имеющей две статистически чередующиеся ориентации.

Открытый недавно новый фтор-сульфитный минерал группы канкринита штойделит с каркасом того же, что и у аллориита, афганитового типа и идеализированной формулой $(\text{Na}_3\Box)[(\text{K}, \text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Chukanov et al., 2022a)

содержит SO_3^{2-} -доминантную позицию, располагающуюся в центральной части лиоттитовой полости и примесные сульфитные группы в ее периферических частях.

Все перечисленные минералы происходят из щелочных эффузивных пород палеовулканов Италии. Кроме того, частичное замещение сульфатной группы на сульфитную в лиоттитовой полости зафиксировано в структуре тункитоподобного минерала $[\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144}][\text{Na}_{31.1}\text{Ca}_{3.94}\text{K}_{0.96}(\text{SO}_4)_{9.3}(\text{SO}_3)_{0.7}][\text{Ca}_{12}\text{Cl}_8]$ из Тултуйского лазуритового месторождения в Прибайкалье (Розенберг и др., 2004).

Мы предполагаем, что присутствие в минерале группы канкринита сульфитных анионов может свидетельствовать об относительно восстановительных условиях минералообразования. Еще более низкая фугитивность кислорода в минералообразующей системе может приводить к появлению в составе минералов групп канкринита и содалита серы уже в сульфидной форме – в виде анионов HS^- [в сапожниковите $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$] или различных полисульфидных анионов и молекул (в минералах ряда быстрил – сульфгидрилбыстрил в группе канкринита и членах группы содалита из лазуритовых месторождений). В первом случае дополнительным маркером восстановительных условий является тесно ассоциирующий с сапожниковитом оксалатный член группы канкринита кианоксалит $\text{Na}_7(\text{Al}_{5-6}\text{Si}_{6-7}\text{O}_{24})(\text{C}_2\text{O}_4)_{0.5-1.0}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Chukanov et al., 2022b), а во втором – самородная сера (Иванов, Сапожников, 1985).

Все SO_3^{2-} -содержащие члены группы канкринита из щелочных пород палеовулканов Италии характеризуются очень высоким, необычным для минералов этой группы содержанием калия. Скорее всего, эта закономерность имеет геохимическую, а не кристаллохимическую природу, т.к. изученные высококалийевые образцы минералов группы канкринита из других объектов (Пушаровский и др., 1989; Олысыч, 2010) группу SO_3^{2-} не содержат.

Минералогическое и структурное исследование сульфитсодержащего аналога маринеллита выполнено при поддержке РФФ, грант № 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006/> (НВЗ, НВЧ, МФВ, ИВП). Диагностика ассоциирующих минералов и интерпретация КР-спектра выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванов В.Г., Сапожников А.Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 172 с.
- Олысыч Л.В. Структурная и генетическая минералогия группы канкринита в интрузивных щелочных комплексах. Дис. канд. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 2010. 307 с.
- Пушаровский Д.Ю., Ямнова Н.А., Хомяков А.П. Кристаллическая структура высококалийевого вишневета // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 1. С. 67–70.
- Расцветаева Р.К., Иванов А.Г., Чуканов Н.В., Верин И.А. Кристаллическая структура аллориита // Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. № 2. С. 815–819.
- Розенберг К.А., Сапожников А.Н., Расцветаева Р.К., Болотина Н.Б., Кашаев А.А. Кристаллическая структура нового представителя группы канкринита с 12-слойной упаковкой тетраэдрических колец // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 714–721.
- Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Пушаровский Д.Ю. Сульфитный аналог аллориита из палеовулкана Сакрофано (Лацио, Италия): кристаллохимия и генетические особенности // Записки РМО. 2021. Ч. 150. № 1. С. 48–62.

Sulfite-Bearing Analogue of Marinellite

N. V. Zubkova^{a, *}, N. V. Chukanov^{a, b}, D. A. Varlamov^{b, c}, M. F. Vigasina^a, I. V. Pekov^{a, d},
D. A. Ksenofontov^a, and D. Yu. Pushcharovskiy^a

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

^cInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^dVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Abstract—The crystal structure of a cancrinite-group mineral with a marinellite-type aluminosilicate framework and dominance of the sulfite group SO_3^{2-} at one of the extra-framework sites situated in the liottite cavity has been studied. The mineral originates from a paleovolcano located near Magliano (Latium, Italy) and is one of the main rock-forming components of a leucite-nepheline syenite. The divergence factor is equal to $R = 5.71\%$ for 6819 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$. The mineral is trigonal, space group $P31c$, the unit cell parameters are: $a = 12.87267(18)$, $c = 31.7393(5)$ Å, $V = 4554.75(15)$ Å³. The crystal chemical formula $\text{Na}_{29.78}\text{K}_{11.82}\text{Ca}_{6.40}(\text{Si}_{36}\text{Al}_{36}\text{O}_{144})(\text{SO}_4)_6(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{0.40} \cdot 3.98\text{H}_2\text{O}$ ($Z = 1$) obtained based on XRD structure analysis agrees well with the electron probe data. The Raman spectrum of the mineral contains a weak band at 682 cm^{-1} and a shoulder at 965 cm^{-1} , which can be attributed to bending and stretching vibrations of SO_3^{2-} sulfite groups.

Keywords: cancrinite group, marinellite, sulfite anion, X-ray structure analysis, Raman spectroscopy, alkaline volcanic rock, Magliano, Latium

REFERENCES

- Bellatreccia F., Pucci R., Della Ventura G., Mattei L. Secondo ritrovamento di marinellite nel Lazio. *Il Cercapietre*. **2006**. P. 4–13 (in Italian).
- Bonaccorsi E., Orlandi P. Marinellite, a new feldspathoid of the cancrinite-sodalite group. *Eur. J. Miner.* **2003**. Vol. 15. P. 1019–1027.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovskiy D.Yu. Sulfite analogue of alloriite from Sacrofano, Latium, Italy: crystal chemistry and specific features of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021a**. N 1. P.48–62 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2021**. Vol. 63. No. 8. P. 793–804).
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2021b**. Vol. 323. Article N. 111098.
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., V. Van K.V., Ermolaeva V.N., Vozchikova S.A., Pushcharovskiy D.Yu. Steudelite, $(\text{Na}_3\text{□})[(\text{K},\text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new cancrinite-group mineral with afghanite-type framework topology. *Phys. Chem. Miner.* **2022a**. Vol. 49. N 1. <https://doi.org/10.1007/s00269-021-01172-4>
- Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovskiy D.Yu. Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2022b**. Vol. 86. N 1. P. 49–59.
- Ivanov V.G., Sapozhnikov A.N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 172 p. (in Russian).
- Olysykh L.V. Structural and genetic mineralogy of the cancrinite group in intrusive alkaline complexes. Ph.D. thesis. Moscow: MSU, **2010**. 307 p. (in Russian).
- Pushcharovskiy D.Yu., Yamnova N.A., Khomyakov A.P. Crystal structure of high-potassium vishnevite. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1989**. Vol. 34. P. 37–39
- Rastsvetaeva R.K., Ivanova A.G., Chukanov N.V., Verin I.A. Crystal structure of alloriite. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 415. N 5. P. 815–819.
- Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. **2018**.
- Rozenberg K.A., Sapozhnikov A.N., Rastsvetaeva R.K., Bolotina N.B., Kashaev A.A. Crystal structure of a new representative of the cancrinite group with a 12-layer stacking sequence of tetrahedral rings. *Cryst. Rep.* **2004**. Vol. 49. N 4. P. 635–642.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Ulloa A., Gázquez F., Sanz-Arraz A., Medina J., Rull F., Calaforra J.M., Alvarado G., Martínez M., Avaró G., De Moor J., De Waele J. Extremely high diversity of sulfate minerals in caves of the Irazú Volcano (Costa Rica) related to crater lake and fumarolic activity. *Int. J. Speleol.* **2018**. Vol. 47. P. 229–246.

ИСТОРИЯ НАУКИ

МИНЕРАЛЬНЫЙ АГРЕГАТ: К ИСТОРИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОНЯТИЯ

© 2022 г. Почетный член Ю. Л. Войтеховский*

Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

**e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru*

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 05.10.2022 г.

Принята к публикации 12.10.2022 г.

Статья посвящена понятию “минеральный агрегат”. Тема важна потому, что минеральный индивид всегда встречается в составе агрегата, а земная кора сложена минеральными агрегатами, образующими единое пространство. Отсутствие его общей структурной теории – упрек в адрес минералогии и петрографии, подрывающий их статус как фундаментальных дисциплин в системе наук о Земле. Понятие “минеральный агрегат” требует формализации, позволяющей строить математическую теорию. Предложена математическая концепция минерального агрегата (в том числе кристаллической горной породы) как топологического, толерантного, измеримого, метрического, вероятностного и коррелированного пространств. Дано определение структуры, построены классификация и номенклатура структур, намечена теория их перестроек.

Ключевые слова: минеральный агрегат, горная порода, пространство, структура, классификация, номенклатура

DOI: 10.31857/S0869605522060089

ВВЕДЕНИЕ

“Современная биология поражает своей безыдейностью. <...> Все так называемые “биологические правила” (нередко по недоразумению возводимые в статус закона) пестрят исключениями, и смысл этих правил неясен. Прогнозов они делать не позволяют, запомнить их невозможно. Дальнейшего поля деятельности они не открывают. <...> Биологические сводки неполны и утомительны. Однако, если подойти к делу иначе, весь накопленный в биологии материал может предстать в ином свете, может дать пищу для нетривиальных обобщений и лечь в основу номотетизации биологии. Для этого надо найти дорогу к правилам без исключений. <...> Правило без исключения – это какая-то инварианта, а раз так, мы должны обратиться к проблеме сходства и различия <...>. Иными словами, надо попытаться искать нетривиальные сходства и нетривиальные различия” (Мейен, 2007, с. 306–307).

Минералогия многое позаимствовала у биологии, главным образом “онтогению минералов” как современную методологическую концепцию, стиль последовательного и непротиворечивого мышления о минеральных индивидах и агрегатах – рождающихся, растущих, изменяющихся, записывающих в анатомии информацию о среде и событиях жизни, наконец, умирающих... И если в приведенной цитате заменить “биологию” на “минералогия”, то получим столь же верное описание ситуации. Разработка методологических проблем минералогии и смежных дисциплин в рамках “онтогении минералов” почти прекратилась после ухода из жизни Д.П. Григорьева (1909–

2003), А.Г. Жабина (1934–2007) и Н.П. Юшкина (1936–2012). Укажем пять проблем, на которые следует обратить внимание в первую очередь.

О минеральном индивиде. Важно согласовать в базовых определениях фундаментальную неоднородность минерального индивида, схваченную в пяти (!) “законах анатомии кристаллов” (Григорьев, 1984), и фундаментальную однородность термодинамической фазы. Противоречие между минералогами и физиками показывает статья (Ракин, 2022). Согласование возможно, если в дифференциальных термодинамических уравнениях роста обосновать верхнюю границу приращения объема, отвечающего однородной фазе, а неоднородный минеральный индивид рассмотреть как “интеграл” вдоль его онтогенической P , T , S траектории.

О минеральном виде. Необходимо отменить “удобные” правила 50, 33, 25%, “умножающие сущности без надобности”, опустившие “минеральный вид” с фундаментального уровня до операционального, сделавшие его определение противоречивым. Если мы не считаем минералами их синтетические аналоги по причине неестественного происхождения (хотя законы физики и химии в автоклаве – те же, что и в природе), почему признаем их неестественные, не данные природой границы химических составов? (Помню, как Д.П. Григорьев на лекции уподоблял правило 50% “резанью дождевых червей” и риторически вопрошал: “И вот половинки поползли... так вы взяли на себя роль Творца?”). Эти правила поддерживают азарт первооткрывателей и бизнес, но не фундаментальную науку. Выход из ситуации давно указали Дж. Дэна и др. (1837, 1844, рус. 1951, 1953): минеральные серии следует рассматривать как минеральные виды с естественными границами – разрывами смесимости. Этот подход открывает обширное поле деятельности – анализ изменения конфигураций таких минеральных видов в меняющихся P , T , S условиях. Ссылка на сложность описания обширных серий (карбонаты, шпинели – Ibid.) не актуальна. Проблема снята современной математикой (теорией графов).

О системе минералогии. Какую систему минералогии мы строим? Постановка вопроса может показаться странной. Строим то, что получается – классификацию, пополняемую минеральными видами, большей частью – кусками минеральных серий (Бонштедт-Куплетская, 1975, с. 15). Отдавая должное виртуозам расшифровки сложных структур и химических составов минералов, заметим, что классификация – простейший способ логического представления системы. По сути, классификация (вслушаемся в слово) – деление целого на части, а не создание целого из частей. Границы классификации непроницаемы по определению, у представителей разных классов – ничего общего. Но ведь после Я. Берцелиуса, приписавшего минералам химические формулы, и “Системы минералогии” Дж. Дэна и др., с 1920-х (широкого применения рентгеновских методов) классификации минералов стоят на двух основаниях – кристаллической структуре и химическом составе. И это открыло возможность представления системы минералогии как пространства толерантности (т. е. частичного сходства), в котором классы пересекаются по предклассам. Теория доступно изложена в книге (Шрейдер, 1971), возможность минералогического приложения – в статье (Смирнова, 1979). А ведь еще есть структуры с отношениями порядка (строгое, не-строгое, квази-). Удержание в сознании минералогического многообразия в форме таких систем требует усилия. Но кто сказал, что оно должно быть легким? Может быть, что-то важное кроется в самой возможности разных представлений системы минералогии? Справедливости ради заметим, что большая часть систем в ботанике, зоологии и минералогии – именно классификации (Linnaei, 1735; Дэна и др., 1950, 1953; Берг, 1955). Редкие исключения: система химических элементов Д.И. Менделеева (1958), сочетающая в себе структуру (строгое упорядочение по заряду ядра, наличие первого H и последнего Og элементов) и классификацию (на периоды и группы по числу оболочек и особенностям строения валентных), и две системы химических составов минералов и горных пород в форме структур (Петров, Краснова, 2010; Криво-

вичев, Чарыкова, 2013), хотя авторы второй и называют ее классификацией. Появление двух последних работ подряд не говорит ли о новом понимании?

О филогении. Кроме онтогении, в минералогии говорят о филогении (Григорьев, 1961, с. 17; Жабин, 1980). Представляется, что в минералогии ее нет. “Но нет ее и выше”, в учении о месторождениях полезных ископаемых (Рундквист, 1968). Понятийная и терминологическая аналогии с биологией здесь проведены формально. Чтобы осознать это, вспомним геккелевское “онтогенез повторяет филогенез” и попытаемся представить, как кристалл кварца в онтогенезе повторяет эволюцию кварцевых формаций в истории Земли. Не получается... Из каких исчезнувших минеральных видов образовались алмаз, мусковит, альмандин, любой другой минеральный вид? Все проще: геологические тела — это совокупности минеральных парагенезисов, устойчивых или неустойчивых в тех или иных Р, Т, С условиях. Логика образования минерального парагенезиса — кристаллизация из расплава, раствора, газа... по законам термодинамики и физической химии. Логика метаморфизма — приведение парагенезисов к новому устойчивому состоянию. Логика эволюции земной коры в целом — круговорот вещества, не более того. Биологический филогенез необратим. Ничего подобного с минералами, парагенезисами и геологическими формациями в истории Земли не было. Полиморфы превращаются друг в друга туда и обратно. Изменчивость минералов по составу и структуре в некотором диапазоне Р, Т, С условий скорее сродни экологической приспособляемости биологических видов. В вопросе о филогении минералогии и геологи переусердствовали, не желая уступать биологам в глубине своего учения.

О минеральном агрегате. В университетских курсах кристаллографии и минералогии сначала преподают знание об индивидах (кристалле и минерале) и только потом — об их агрегатах (закономерных и незакономерных). Но в природе минеральный индивид всегда извлекается из агрегата. Геологические тела разного масштаба и вся земная кора сложены минеральными агрегатами, образующими единое пространство. Не следует ли из этого приоритет “минерального агрегата” перед “минеральным индивидом”? Остановиться на (очевидном, тривиальном, примитивном) представлении о горных породах как агрегатах большого числа минеральных зерен — то же самое, что определить кристалл как скопление большого числа атомов химических элементов, забыть про решетки, правильные системы точек, пространственные и точечные группы симметрии... О минеральных агрегатах (в том числе о горных породах) написано огромное количество текстов. Далее нас в основном интересуют те, в которых сделана попытка определить минеральный агрегат фундаментально, как “замысел природы”. По-видимому, это возможно лишь на границе естественных наук (в нашем случае минералогии и петрографии), математики и философии. Смысловые переключки с последней вынесены в подстрочные примечания.¹

XIX ВЕК

“Агрегация и неопределенный размер индивидов. Индивиды минерального царства отличаются от таковых органической природы среди многих прочих свойств в особенности тем, что свободное и полное образование форм является для них редчайшим

¹ “Некоторые высказывания античной философии удивительно близки высказываниям современного естествознания. А это показывает, как можно далеко пойти, если связать наш обычный опыт, не подкрепленный экспериментом, с неустанным усилием создать логический порядок в опыте и попытаться, исходя из общих принципов, понять его” (Гейзенберг, 1989, с. 39). Это лучший текст о пользе философии, написанный представителем естественных наук. Интересна следующая мысль, показывающая трудность определения понятий в естественных науках: “Позитивистская схема мышления (...) слишком ограничена для описания природы, в котором все же необходимо употреблять слова и понятия, не всегда строго и точно определенные. (...) Абсолютное выполнение требования строгой логической ясности, вероятно, не имеет места ни в одной науке” (там же, с. 46). И все же, о необходимой строгой форме описания природы: “Для физика “вещь в себе”, поскольку он применяет это понятие, в конечном счете есть математическая структура. Однако в противоположность Канту эта структура косвенно выводится из опыта” (там же, с. 50).

случаем, в то время как они подчиняются господствующему закону агрегации и потому обычно образуются в большом количестве друг около друга, друг на друге и один сквозь другого. (...) Отдельные индивиды появляются только в более или менее угнетенных или искалеченных формах, контуры которых определяются совершенно случайными и незакономерными контактными поверхностями, которые большей частью не имеют никакого отношения к тем кристаллическим формам, над созданием которых природа все же, в сущности, трудилась в каждом индивиде. (...) Еще одно отличие полностью образованных индивидов одного и того же минерала от индивидов органического мира состоит в том, что их абсолютный размер не связан ни с каким определенным средним нормальным размером, а колеблется в очень широких границах” (Naumann, 1859, S. 3, здесь и далее пер. авт.).

“Различная степень агрегации. В результате схождения многих индивидов образуются своеобразные агрегационные формы, которые, хотя и отличаются от кристаллических форм, но иногда еще позволяют распознать некоторую закономерность. Первые формы, образованные непосредственно благодаря срастанию индивидов, мы называем агрегационными формами 1-й степени. Но агрегация очень часто повторяется, в результате чего около или на ранее образованном агрегате формируются 2-й, 3-й, 4-й и т. д., при повторном составлении которых возникают агрегационные формы 2-й степени, ближайшими элементами которых являются не индивиды, а агрегаты 1-й степени. В результате еще одного повторения агрегации агрегаты 2-й степени могут быть снова объединены в агрегаты, которые, следовательно, могли бы быть названы таковыми 3-й степени” (Ibid., S. 170). Эти рассуждения принял и привел в своем учебнике Н.И. Кокшаров (1863, с. 6–7). Уже в наше время отечественному читателю их возвратил из небытия Н.П. Юшкин (1984).

“Классификация и номенклатура горных пород. Петрология до сих пор не выработала никакой философской классификации горных пород. Далее, легко видеть, что не может быть создана никакая классификация, которая обладала бы определенностью и точностью, найденными в некоторых других областях науки. Математически точные законы химии и физики, которые придают индивидуальность минеральным видам, не помогают нам в работе со сложными минеральными агрегатами и какой-то фундаментальный принцип (...) еще должен быть найден в петрологии. Горные породы различных типов часто связаны непрерывными переходами, так что никакая искусственная классификация с резкими разделительными границами не может истинно представлять факты природы (фраза лукавая: все классификации по определению имеют резкие разделительные границы; надо искать естественные, а не строить искусственные классификации; бессмысленно говорить о непрерывных переходах между типами горных пород, не определив для них математически категорию структуры – Ю.В.). На сегодня, следовательно, наилучшей систематикой является та, которая объединяет, насколько это возможно ради удобства описания, горные породы с общими свойствами, в первую очередь имея в виду те свойства, которые наиболее прямо зависят от важных генетических условий. Используемая ниже систематика должна рассматриваться как одно из соглашений, а не как принцип” (Harker, 1908, p. 20). Заметим, что далее излагается вполне современная классификация горных пород на абиссальные, гипабиссальные, вулканические, осадочные – с дальнейшим делением по химическому и минеральному составу и структуре, и метаморфические – с делением по типу метаморфизма.

Из приведенных цитат ясно, что классики минералогии и петрографии XIX века настойчиво искали общую структурную (до-генетическую) концепцию минерального агрегата, в том числе горной породы, на границе натурфилософии и точного знания. К.Ф. Науманн и Н.И. Кокшаров видели нетривиальное содержание в “законе агрегации”. Для минеральных индивидов это своего рода “закон тяготения”, недостает лишь подобающего математического выражения. Об этом сожалеет и А. Харкер, ведь

генетическая систематика — лишь удобное соглашение, а не желаемая “философская классификация”. Для непрерывного многообразия горных пород (сложных минеральных агрегатов) он утверждает невозможность естественной классификации, которая только и может “истинно представлять факты природы”. Далее мы решим эту “проблему Харкера”, корректно определив “непрерывность многообразия” и “структуры”, адекватные “типам” горных пород.

Заметим важную историческую деталь. В середине XIX века минералогия и петрография в идейных поисках не отставали от кристаллографии. Но перечисления 14 решеток М.Л. Франкенгеймом в 1835 г. (нестрогое) и О. Браве в 1850 г. (строгое), 32 точечных групп симметрии О. Браве в 1849 г. (неполное) и А.В. Гадолиным в 1867 г. (полное), 65 пространственных групп симметрии (без плоскостей скользящего отражения и инверсий) Л. Зонке в 1879 г. вывели ее вперед. А вывод 230 пространственных групп симметрии Е.С. Федоровым в 1890 г. и А. Шенфлисом в 1891 г., открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах М. Лауэ в 1912 г., расшифровки У.Г. и У.Л. Брэггами в 1913 г. лучей кристаллических структур и введение рентгеновских методов в повседневную практику вывели кристаллографию на принципиально новый уровень понимания кристаллического пространства.

А что же минералогия и петрография? Очарование структурной кристаллографии, поиски аналогичной периодичности в горных породах с тех пор и доныне (Плюшев, 1976; Бродская, Марин, 1979; Бродская и др., 1991) при невозможности заглянуть в них (отсутствие неразрушающих физических методов и проблема стереологической реконструкции²) мешают поиску иных теоретических концепций минерального агрегата. В связи с этим заметим, что природа, найдя оптимальную форму, может использовать ее в разных масштабах (спирали в структурах ДНК и РНК, кристаллов, растений; полиэдрические формы в структурах икосаэдрических вирусов, углеродных фуллеренов, скелетов радиолярий, пыльцы растений...). Но в общем плане строения вещества на разных уровнях иерархии она не повторяется. Для минеральных агрегатов (в т. ч. и главным образом для горных пород) следует искать свои фундаментальные принципы и иную математику.

XX ВЕК

Констатируем, что представления Д.П. Григорьева и А.Г. Жабина о минеральных агрегатах оторваны от предшественников и отталкиваются от очевидного. “Объектами генетической минералогии следует считать как виды и их совокупности — парагенезисы минералов, так и индивиды минералов и их совокупности — агрегаты минералов” (Григорьев, 1961, с. 17). В главе “О деформации индивидов при деформации агрегатов” находим замечание о масштабах минеральных агрегатов: “Составляемые минералами агрегаты являются самостоятельными геологическими объектами разно-

² Не следует думать, что проблема стереологической реконструкции сугубо математическая. Вот что пишет философ, как будто специально для петрографов о наблюдении горных пород в прозрачных шлифах: “На свете есть многое, из чего нам дано ровно столько, сколько необходимо, чтобы мы догадались: это, по сути, надежно укрыто от наших глаз. Чтобы это понять, не надо прибегать к каким-то высоким абстракциям. Все, чему свойственна глубина, имеет единую основу. Так, материальные предметы, которые мы можем явственно наблюдать, осязать, обладают третьим измерением, иначе говоря, глубиной, неким внутренним пространством. Но как раз это третье измерение — и невидимо, и неосязуемо. Конечно, на поверхности подобных предметов мы можем распознать кое-какие слабые, робкие намеки на то, что находится внутри, но это “внутри” никогда не сможет выбраться наружу, стать явным точно в такой же мере, как чисто внешние стороны предметов. Напрасный труд — пытаться нарезать третье измерение на тонкие слои поверхностей. Как бы тонко мы ни резали — слои всегда будут сохранять некоторую толщину, иначе говоря, глубину, невидимое, неосязуемое внутреннее пространство. Если же мы получим абсолютно прозрачные для взгляда — мы просто-напросто вообще перестанем видеть что бы то ни было и не заметим ни глубины, ни поверхности. Перед нами предстанет прозрачность как таковая, или ничто. Ибо если глубина нуждается в поверхности, за которой можно было бы укрыться, спрятаться, то и поверхность, в свою очередь, также нуждается в глубине, чтобы можно было над чем-либо простираться, что-либо собой прикрывать” (Ортега-и-Гассет, 2016, с. 60).

го масштаба (конкреции, жилы, дайки, пласты, батолиты и т. п.)” (там же, с. 159). В главе “Генезис минеральных агрегатов” находим еще один акцент: “Формирование непосредственно агрегатов происходит лишь с того момента, когда растущие индивиды приходят в соприкосновение друг с другом, что уже отвечает групповому росту – образованию агрегата ⟨...⟩. Для обозначения агрегатов донныне используются старинные термины времен А.Г. Вернера и В.М. Севергина” (там же, с. 222). Итак, минеральный агрегат – срастание минеральных зерен.

Во “Введении” к монографии (Григорьев, Жабин, 1975) о минеральном агрегате повторены те же мысли. Более строгие определения находим в книге (Жабин, 1979, с. 12–13): “Агрегат минеральный – ⟨...⟩ скопление индивидов, не обладающее при идеальном развитии четкими признаками симметричных фигур. ⟨...⟩. Структура минерального агрегата – характеристика объемного строения, обусловленная формой, размерами и способом соединения минеральных индивидов. ⟨...⟩ Текстура минерального агрегата – характеристика объемного строения, обусловленная формой, размерами и способом соединения различающихся по составу или какому-либо структурному признаку более простых агрегатов”. (Здесь была бы уместна ссылка на “агрегационные формы” К.Ф. Науманна.) Достигнутая строгость Д.П. Григорьева не устроила, что и побудило к написанию специальной статьи. Действительно, что значит “идеальное развитие скопления индивидов”? Это нонсенс, ведь контактные поверхности индивидов в агрегате отрицают их идеальную форму (перечтем К.Ф. Науманна). А если речь идет о макроформе минерального агрегата, то ее идеал не определен. “Минеральный агрегат – природное тело, сложенное из минералов, т.е. кристаллов, получившее естественно форму и величину, состав и строение в ходе единого процесса кристаллизации от момента зарождения тела и до завершения роста при сопутствующих и последующих явлениях частичного его преобразования, но с сохранением непрерывности тела. Образование агрегата начинается, когда растущие по отдельности минералы приходят в соприкосновение друг с другом” (Григорьев, 1985, с. 506).

Е.П. Макагонов (1979, 1988) внес в систему определений иерархию “минеральный индивид – сросток минеральных индивидов – минеральный агрегат”: “Сростки минеральных индивидов составляют вполне определенный автономный уровень в единой иерархии геологических образований. В этой иерархии они занимают такое же место между минералами и горными породами, как молекулы между атомами и кристаллами” (Макагонов, 1988, с. 4). “Отметим также (по поводу определения Д.П. Григорьева – Ю.В.), что и песок относится к агрегатам, но термин “срастание” в этом случае неприменим. ⟨...⟩ Агрегат определим как совокупность минеральных индивидов, обладающую признаками сред ⟨...⟩, т.е. по отношению к отдельным минералам бесконечные, делимые на отдельные минеральные индивиды, однородные и не имеющие определенной формы материальные образования. Наиболее характерными агрегатами будут горные породы. Сростки минеральных индивидов составляют область перехода между минеральными индивидами и агрегатами минеральных индивидов. Сростки будем отличать от минеральных индивидов, как только сможем выделить по крайней мере два индивида. Агрегаты от сростков будем отличать, как только сможем выделить трансляционные компоненты по трем некомпланарным направлениям с каким-либо подобием, т.е. установим признаки сред в этой тройке направлений” (там же, с. 7–8).

Важный нюанс добавляет рассмотрение “структуры Коксетера”. В мономинеральных агрегатах (горных породах) требование минимизации свободной энергии межзерновых контактов в результате перекристаллизации приводит к тому, что минеральные зерна приобретают криволинейные грани и ребра ради достижения странных средних характеристик: 13.56... граней, 34.69... ребер, 23.13... вершин (Сохетер, 1958; Жабин, 1979, с. 40–61). Здесь системное требование минерального агрегата преобладает над стремлением каждого минерального индивида принять форму плоскогранного много-

гранника. В полиминеральных агрегатах структура Коксетера невозможна. По-видимому, здесь возможны лишь локальные кубооктаэдрические (14 граней, 36 ребер, 24 вершины) координации минеральных зерен.

Высокая энергетика межзерновых границ оправдывает подход Р.Л. Бродской (1988) к анализу горных пород с физической точки зрения. Действительно, структура горной породы формируется в физическом процессе. Контактное взаимодействие минеральных зерен можно было бы даже уподобить столкновению молекул в расплаве или жидкости с энергией, равной свободной энергии контакта. С той “лишь” разницей, что в горной породе минеральный индивид “сталкивается” сразу с несколькими соседями, причем с каждым — со своей энергией взаимодействия. Ее сложная и многопараметрическая зависимость от видов срастающихся минеральных индивидов, взаимных ориентаций кристаллических решеток, наличия или отсутствия третьей фазы (жидкости, газа) в зоне контакта и т. д. приведут к характеристике типа средней удельной энергии контакта двух индивидов таких-то минеральных видов. А далее возникнет проблема стереологической реконструкции площади контакта по его наблюдениям в петрографическом шлифе. Даже если этот подход в перспективе войдет в практику, он приведет к еще одному непрерывному многообразию горных пород без естественных разделительных границ (о чем говорил А. Харкер), на этот раз — в отношении энергетике межзерновых контактов. Так или иначе, рассуждение идет в рамках представлений об идиоморфизме—ксеноморфизме (по Г. Розенбушу) и не ведет к понятию минерального агрегата как “замысла природы”, а также к строгому определению и классификации “петрографических структур”.

В приведенных определениях схвачены обобщенные представления авторов о весьма разных минеральных агрегатах, но не понятие “минеральный агрегат”. Оно еще должно вырасти из эмпирических представлений. Попробуем вынести за скобки методологические трюизмы и приблизиться к нему. Начнем с определения Д.П. Григорьева (1985). “Агрегат” (лат. *aggregatus* — соединенный, собранный) — емкое слово. “Минеральный агрегат — (...) тело, сложенное из минералов” — это не более, чем перевод с латыни на русский, ничего не добавляющий в определение по сути. “Природное тело” указывает на то, что синтетических аналогов (как и для минеральных индивидов) мы не подразумеваем. Этот нюанс мы как раз можем иметь в виду и вынести за скобки. “Тело, сложенное из минералов, т.е. кристаллов”. Эта фраза неудачна. Лучше сказать “сложенное из минеральных индивидов”, т.к. ранее в “онтогении минералов” определено, что минеральные индивиды по структуре кристалличны, а по внешней форме могут быть ограниченными (кристаллами) или неограниченными (зернами). “Тело, (...) получившее естественно форму и величину, состав и строение (...) с сохранением непрерывности”. Слово “естественно” лишнее, т. к. еще раз указывает на природность минерального агрегата. Далее — тоже лишнее, но по другой причине. В любой материалистической философии природное является человеку в атрибутах протяжения или мышления. Если в первом, то форма и величина, состав и строение приданы телу по определению и говорить о них без конкретизации незачем.³ Окончание фразы “с сохранением непрерывности” важно. Но “непрерывность” лучше заменить на “связность” (имея в виду естественную пористость горных пород), а ее погрузить в термин “агрегат”.

Наконец, фраза “в ходе единого процесса кристаллизации от момента зарождения тела и до завершения роста при сопутствующих и последующих явлениях частичного его преобразования” определяет генетические моменты и неуместна в определении минерального агрегата как такового, по сути наличных элементов и отношений. Рас-

³ “Протяжение и составляет один из двух атрибутов бесконечной субстанции, потому что без этого свойства нельзя мыслить, нельзя представить себе ни одной конечной вещи, ни одного предмета окружающей природы” (Спиноза, 1957, с. 27). “... Из всех этих бесконечных субстанций до сих пор нам известны лишь две по их собственной сущности, а именно: мышление и протяжение” (там же, с. 104).

шифровка истории (что за чем), эволюции (что из чего), причин и следствий (что из-за чего), генезиса (механизмов образования) и т.д. — самостоятельные методологии, опирающиеся на структурную, но начинающиеся на шаг позднее.⁴ Добавление их в первое определение феномена уже привело к засорению петрографии многими “кентаврами” типа “лепидогранобластовой” структуры.

Определение Е.П. Макагонова (1988) привносит ценное представление о минеральном агрегате как потенциально бесконечной среде без определенной (внутренним императивом) формы. Как будет показано, это естественное и нужное представление. Важно указание, что “песок относится к агрегатам”, т. е. минеральный агрегат не обязательно литифицирован, достаточно топологической связности. Требование однородности и трехмерной упорядоченности не обосновано, это рецидив кристаллографии. А наличие трансляций, строго говоря, сразу делает минеральный агрегат (как и минеральный индивид в теории) бесконечным. И тогда остается отнести все конечные (суб)агрегаты к сросткам. Неудачно уподобление минерального сростка молекуле. Как известно, она — минимальный носитель физических свойств вещества. А развес сросток двух–трех минеральных зерен передает модальный состав и строение (структуру и текстуру — как бы их ни понимать) полиминеральной горной породы? В иерархию “минеральный индивид — сросток минеральных индивидов — минеральный агрегат” Е.П. Макагонов не вносит генезиса, что правильно.

Что же осталось от рассмотренных определений? Лишь то, что “минеральный агрегат — это агрегат минеральных индивидов”. На первый взгляд — тавтология. Да, но “тавтология существования и понимания”,⁵ которая указывает на фундаментальные элементы (минеральные индивиды разных видов, коих в системе минералогии почти 6 тысяч) и отношения агрегации (в пространственном и межвидовом аспектах). Далее мы укажем математическую конструкцию, которая позволит перейти от этого определения к содержательному понятию.

МАЛЫЕ И БОЛЬШИЕ, ДИНАМИЧНЫЕ И СТАТИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АГРЕГАТЫ

Следует задуматься о пространстве и времени минерального агрегата, но не в смысле телесного выражения его онтогенеза (Жабин и др., 1994)⁶ и не ради поиска естественных границ в огромном пространственно–временном масштабе (Ракин, 2022), а чтобы осознать, какого понимания минерального агрегата мы хотим.⁷

⁴ “Смысл и дух процесса составляет внутренняя связь, необходимое соотношение этих образований, к которому последовательность ничего не прибавляет. Требуется познать всеобщий закон этой последовательности формаций, не прибегая к форме истории, — вот что существенно, вот что разумно и единственно интересно для понятия; надо познать в данной последовательности черты понятия. (...) Внутренняя связь существует в настоящем как рядоположность; и она должна зависеть от свойств, от содержания самих этих образований. (...) Весь интерес заключается в том, что существует налицо в этой системе различных образований” (Гегель, 1975, с. 372–373). М. Бунге (2010) замечает, что по мере становления физической теории в сознании ученого разные методологии сложно переплетаются.

⁵ “Со времен Декарта и Канта это называется тавтологиями существования и понимания. Они логикоподобны и в то же время не являются в точности тем, что в логике называется тавтологиями, потому что в них имплицитно содержится некоторый материальный принцип. Содержится потому, что всегда оставлено место для существования” (Мамардашвили, 2002, с. 116).

⁶ В вопросе о квантовании авторы не ссылаются на древних атомистов. А ведь Аристотель говорит: “Взгляд, что и величина, и время, и движение состоят из неделимых единиц, принадлежит одному и тому же учению” (Материалисты..., 1955, с. 71).

⁷ По И. Канту, мы понимаем в природе ровно то, что допускаем в свое понимание. “Что законы явлений в природе должны сообразоваться с рассудком и его априорной формой, т. е. с его способностью соединять многообразие вообще, — это не более странно, чем то, что сами явления должны сообразоваться с априорной формой чувственного наглядного представления. В самом деле, законы существуют не в явлениях, а только в отношении к субъекту, которому принадлежат явления, точно так же, как и сами явления существуют не в себе, а только в отношении к тому же субъекту...” (Кант, 1999, с. 169).

Минеральный агрегат начинается с контактирования двух минеральных индивидов, для которых обоснован нижний предел в 10 нм (там же). Еще Архимед установил верхний предел, мысленно засыпав мир песком до сферы неподвижных звезд.⁸ Сегодня мы легко отодвигаем эту сферу в актуальную бесконечность. Чтобы засыпать ее песком, понадобится счетная бесконечность числа песчинок. Впрочем, это наименьшая из бесконечностей, алеф-0 по Г. Кантору (1985). И это очень важное представление. Пока оно выглядит как возможность, далее мы покажем его необходимость. Заметим, что столько же ячеек О. Браве нужно, чтобы заполнить ими кристаллическое пространство грань к грани по Р.Ж. Гаюи. Но здесь бесконечность следует из наличия трансляций в фундаментальной теории Е.С. Федорова–А. Шенфлиса.

Некоторая сложность состоит в том, как понимать контакт минеральных индивидов в минеральном агрегате. Чаще всего в определениях и рассуждениях под минеральным агрегатом понимается минеральный сросток. И профессиональное мышление тут же подсказывает вопросы: закономерный или незакономерный, есть ли индукционные поверхности, каковы символы ступенек по У. Миллеру? Особенности малых (по числу индивидов) агрегатов схвачены терминами: друзы, щетки, жеоды, секретиции, конкреции, оолиты, сферолиты, сталактиты, сталагмиты... При этом мы понимаем, что друзы – разные, жеоды – тоже разные... Это “сумеречная зона” в иерархии минеральных агрегатов на переходе от минеральных индивидов к горным породам.

В кристаллических горных породах кристаллографическое содержание межзерновых контактов уходит на второй план, а для рыхлых (песка) говорить о нем вообще не приходится. (Замечание Е.П. Макагонова для общего представления важно.) На первый план здесь выходит степень идиоморфизма минералов, обычно обращаемая в последовательность кристаллизации по Г. Розенбушу. И постепенно вступает в права статистический взгляд: шуф надо отбирать “достаточно большой”, “в общем” один минерал более идиоморфен, чем другой или “в целом” оба идиоморфны (хотя ясно, что в этом случае пространство не заполнить – вспомним о параллелоэдрах Е. С. Федорова) и т.д. То есть, термины “структура и текстура” отражают статистические инварианты горной породы. Рисунок межзерновых границ информативен как ее системная характеристика.

Говоря о времени, воспользуемся примером из кристаллографии. Атомы колеблются около точек равновесия, образующих правильные системы и решетки – фундаментальные математические концепты кристаллографии. Периоды колебаний и расстояния между узлами решеток столь удачно согласованы природой с длиной волны рентгеновского излучения, что последнее стало методом изучения кристаллов. В горной породе межзерновые границы тоже совершают колебания, но в течение сотен тысяч и миллионов лет, минимизируя ее свободную энергию после достижения химического равновесия. Буквальная аналогия с кристаллом нас не устроит. Нам некогда ждать термодинамически равновесной конфигурации межзерновых границ. Для любого минерального агрегата описание структуры должно быть дано “здесь и сейчас”,⁹ а не в гипотетическом равновесном состоянии (если оно вообще достижимо, ведь условия пребывания минерального агрегата в естественном залегания постепенно меняются). Алгоритм ее определения должен быть правилом без исключений, а результат – воспроизводимым инвариантом. Заметим, что мгновенная картина электронной плотности в кристалле была бы столь неупорядоченной, что не дала бы оснований для струк-

⁸ “Есть люди, думающие, что число песчинок бесконечно. Я не говорю о песке в окрестностях Сиракуз и других местах Сицилии, но о всем его количестве как в странах населенных, так и необитаемых. (...) Есть числа, превышающие число песчинок, которые можно вместить не только в пространстве, равном объему Земли. (...) Число песчинок, заключающихся в шаре неподвижных звезд, предполагаемом Аристархом, будет меньше тысячи мириад чисел “восьмых” (10^{63} – Ю.В.). (...) Сказанное мною покажется, конечно, невероятным многим из тех, кто не изучал математики” (Архимед, 1932).

⁹ Нам видится здесь Da–Sein, т. е. активно обсуждаемое здесь–бытие (Хайдеггер, Финк, 2010, и др.).

турной кристаллографии. То есть, структурный анализ минеральных агрегатов (в том числе и в особенности горных пород) и кристаллов – совершенно разные темы.

МИНЕРАЛЬНЫЙ АГРЕГАТ КАК МНОЖЕСТВО И ПРОСТРАНСТВО

После рассмотрения определений минерального агрегата можно сделать вывод: все они суть эмпирические обобщения, не выходящие за пределы зримого восприятия действительности. И здесь нам снова поможет аналогия. Теория кристаллографии стала быстро развиваться благодаря Г. Делафоссу, М.Л. Франкенгейму (1835) и О. Браве (1850), заменившим физические “полиэдрические молекулы” (спайные выколки) Р.Ж. Гаюи математическими точками, образовавшими решетки.¹⁰ Фактически это увело кристаллографию в мир геометрических абстракций. Но сегодня они прекрасно сочетаются с физикой, т.е. реальными химическими элементами, заселяющими в кристаллах свои позиции. В описании минеральных агрегатов наступил момент, когда нужно ввести в рассмотрение математические конструкции, на языке которых только и можно перейти от зримого минералогического представления к понятию. Далее приводится цепочка таких конструкций “от абстрактного к конкретному”. За строгими определениями отсылаем читателя к учебникам или нашей работе (Войтеховский, 2011).

Множество. Это самый абстрактный уровень рассмотрения минерального агрегата. Здесь следует определить, что мы считаем его “атомами”. По общему мнению, это минеральные зерна (т.е. не их части и не субагрегаты).¹¹ Но как быть с замкнутыми порами, фосс依лиями в осадочных горных породах? Кроме того, при больших увеличениях микроскопа на контактах двух, чаще трех минеральных зерен видны мелкие новообразования. Так соприкасаются ли минеральные зерна в агрегате?¹² Этот вопрос лучше изучен металлургами в перекристаллизованных металлах и сплавах. Итак, в самом начале описания минерального агрегата мы должны позволить себе установить: то, что мы видим – это и есть минеральный агрегат в его полноте, с однозначно определяемыми видовой принадлежностью каждого зерна и межзерновыми контактами. Сказанное почти очевидно, но его важно акцентировать. Множество с определенными межэлементными отношениями – это пространство.

Топологическое пространство. Эта конструкция была придумана математиками, чтобы обосновать понятие непрерывности и понять устройство прямой, плоскости, пространства... Но общее определение применимо к любому множеству. На этом уровне важно определить, какие теоретико-множественные манипуляции с минеральными зёрнами разрешены в пределах минерального агрегата.¹³ Важно, что на любом множестве можно задать две крайние топологии – примитивную (тривиальную) и дискретную. Первая – когда множество (минеральный агрегат) берется целиком, без выделе-

¹⁰ Р. Ж. Гаюи не мог объяснить сжимаемость кристаллов, сложенных из жестких кирпичей. Переход к пространственным решеткам, около узлов которых колеблются атомы, сразу все объяснил. Это очень напоминает смену парадигм о строении материи, когда Левкипп, Демокрит и Эпикур предложили жесткие атомы и пустоту после Протагора и Ксенофана, пустоту отрицавших.

¹¹ Об “атомах” Левкиппа и Демокрита нам сообщает Тит Лукреций Кар, изложивший философию их последователя Эпикура в поэме “О природе вещей”. “Существуют такие тела, что и плотны и вечны: // Это – вещей семена и начала в учении нашем” (Лукреций, с. 43).

¹² “Слово “соприкосновение” Демокрит употреблял не в собственном смысле, когда он говорил, что атомы соприкасаются друг с другом. Но атомы лишь находятся вблизи друг от друга и незначительно отстоят друг от друга, и вот это он называет соприкосновением. Ибо он учит, что пустотою атомы разделяются совершенно” (Материалисты..., 1955, с. 57).

¹³ Греческие атомисты подумали и об этом. “Анаксагора теперь мы рассмотрим “гомеомерию”... // Как ее греки зовут; а нам передать это слово // Не позволяет язык и наречия нашего скудость, // Но тем не менее суть его выразить вовсе не трудно. // Прежде всего, говоря о гомеомерии предметов, // Он разумеет под ней, что из крошечных и из мельчайших (...) крупниц золотых, полагает он, вырасти может // Золото, да и земля из земель небольших получиться. (...) Но пустоты никакой допускать он в вещах не согласен, // Да и дроблению тел никакого предела не ставит” (Лукреций, с. 55). Гомеомерии – способы образования огня, земли, воды и воздуха из элементов по преимуществу одного вида. Лукреций критикует Анаксагора, т.к. Левкипп, Демокрит и Эпикур пошли дальше, допустив бесконечно разнообразные (по форме, ориентации и порядку) сочетания атомов. Им “оставалось” строже определить принципы сочетаний – и вот вам современная концепция топологического пространства...

ния каких-либо частей. Это именно то, что геолог называет терминами “штуф”, “образец”, “проба”... Вторая — множество всех подмножеств исходного множества (булеан). В этом случае минеральные индивиды образуют “базу топологии”. Булеан является “алгеброй”, она встретится нам далее. Замечательно, что эти конструкции минералоги уже используют, того не подозревая. Когда определяют минералы под микроскопом — работают в базе топологии. Если объединяют минеральные зерна в ассоциации (парагенетические, мономинеральные — любые) — работают в топологии. Заметим, что булеан счетного множества имеет мощность континуума (алеф-1 по Г. Кантору). Вот какая мощная структура лежит в основании теоретической (математической) петрографии. Но остается вопрос: можно ли определить для минеральных агрегатов содержательную топологию в зазоре между примитивной и дискретной?

Нам известны три автора, искавших в этом направлении. “Сущность проблемы, по-видимому, состоит в том, чтобы обнаружить такие математические структуры и алгебры, которые были бы изоморфны геологическим системам, т. е. позволили бы их описывать на математическом языке” (Косыгин, Соловьев, 1969, с. 16). “Фактом является отсутствие в настоящее время достаточно мотивированного и конструктивного общего определения понятия горной породы. <...> Классическая трактовка горной породы как природного минерального агрегата <...> может считаться системно состоятельной. (Увы, не может. Не ясно, как из минеральных зерен формируется горная порода — система со структурой. Ведь последняя еще не определена. — Ю.В.) Но без дополнительной расшифровки она мало конструктивна... <...> Формулировку общей модели происхождения горной породы, по-видимому, будет целесообразно связать прямо с выяснением стержневого вопроса о том, что же в принципе необходимо и достаточно, чтобы могла появиться горная порода любого существующего типа (не в смысле механизмов и условий образования, а как феномен — Ю.В.). Весьма конструктивной в этом смысле представляется обобщенная модель воспроизведения” (Белосов, 1987, с. 2, 3, 7).

Если мы верно угадали конструкцию “пространство с дискретной топологией”, то она позволяет объяснить отсутствие правильных форм для геологических тел. Из 230 пространственных групп симметрии для кристаллических структур строго выводятся 32 точечные группы для внешних форм кристаллов. Для горных пород такой строгой определенности нет. Их дискретная топология лабильна и допускает любую внешнюю форму, предоставляемую средой (трещины для жил и даек, зоны отслоения для силлов и лакколитов, и т. д.).

Пространство толерантности. В любой системе первичны элементы. Но в общей теории систем обосновано, что при данном множестве элементов специфику и сложность системы определяют межэлементные отношения. В минеральных агрегатах фундаментальных отношений два (с отрицаниями — четыре): логическое (принадлежать/не принадлежать одному виду) и пространственное (контактировать/не контактировать). С точки зрения логических свойств (рефлексивности, симметричности, транзитивности, их отрицаний и композиций) отношение “принадлежать к одному виду” — эквивалентность и разбивает (классифицирует) минеральный агрегат на мономинеральные ассоциации. Это очевидно. Отношение “не контактировать” — толерантность и определяет минеральный агрегат как пространство толерантности. Это не очевидно и не тривиально (Шрейдер, 1971). В отечественной геологии об этом писал только Ф.А. Усманов (1977).

Строго говоря, отношение “не контактировать” содержит две возможности: “не контактировать разным зернам” и “не контактировать с собой”. Первое определено выше как толерантность. Второе — эквивалентность (рефлексивно, симметрично и транзитивно) и ведет к классификации (разбиению) минерального агрегата на минеральные зерна. В пространстве толерантности пряталась классификация как ее частный случай! Эти нюансы понимания были важны греческим атомистам, затем И. Канту и Г. Гегелю, некоторым минерологам XIX в. С XX в. естественные науки оставили такого рода понимание предметов и устремились к научному (приборному) знанию.

Измеримое пространство. Меры как вещественные, неотрицательные, монотонные и аддитивные функции задаются на элементах множества. В основании меры лежит

конструкция, обозначенная выше как алгебра. Уже поэтому нам без нее не обойтись. Для минеральных агрегатов меры применялись всегда: объемные и весовые доли разных минералов в штуфах, площади сечений разных минералов в шлифах. Возможны не столь очевидные меры, а также полумеры (например, статистическая энтропия со свойством полуаддитивности, при этом термодинамическая энтропия – мера). Не всякая характеристика есть мера вопреки употреблению слова “измерять”. Температура тела – не мера, хотя мы ее измеряем (не соблюдена аддитивность).

Метрическое пространство. Метрика – синоним расстояния. Три аксиомы метрики (неразрывность, симметричность и “неравенство треугольника”) известны из школьного курса. Но определять расстояния между минеральными индивидами в агрегате – совсем не то, что определять евклидово расстояние между точками. Между тем, подтасовка имеет место во всех автоматических анализаторах структур – зерно заменяется некоторой точкой внутри него (центром тяжести, точкой начала роста). Пример корректной метрики – минимальное число бинарных границ на непрерывном пути из одного зерна в другое. Легко видеть, что кратчайшее расстояние бывает не единственным. Эта метрика использована автором при поисках периодичности минеральных зерен в норитах и габбро-норитах Федорово-Панских тундр на Кольском п-ове, показавших ее (в строгом смысле) отсутствие. Минимаксная метрика Ф. Хаусдорфа позволяет определять расстояния между субагрегатами и даже несвязными ассоциациями минеральных индивидов. Метрики можно задать через меры, например, мера объединения минус мера пересечения субагрегатов (здесь под мерой можно понимать число зерен в субагрегате, его объем, площадь в шлифе...). В этом случае метрика определена, а кратчайший путь из одного субагрегата в другой указать нельзя.¹⁴ Геометрия минерального агрегата с разными метриками – огромное поле исследований. Заметим, что минеральные зерна в агрегатах контактируют вполне определенно: по два (по поверхности), три (по ребру) и четыре (в точке) (Салтыков, 1970; Вернон, 1980). Только для них все кратчайшие пути между индивидами лежат в агрегате. В комбинаторной геометрии они называются выпуклыми (Грюнбаум, 1971). Ими исчерпывается список элементарных (с диаметром 1) сростков. Пожалуй, они претендуют на статус фундаментальных по Е.П. Макагонову.

Вероятностное пространство. Когда мы смотрим на минеральный агрегат (особенно на горную породу) в естественном залегании, то вполне понимаем, что в его формировании на фоне закономерностей разного порядка сыграл свою роль и случай.¹⁵ И тогда все в этой системе – наличие минерального зерна данного вида в этой точке пространства, минеральных зерен именно этих видов на данном контакте – можно рассматривать с некоторой вероятностью. Здесь работает “пространственно распределенная случайная функция”, также известная в статистике под именем “индикаторов”.

Коррелированное пространство. Взяв ту или иную метрику и воспользовавшись индикаторами, можно рассчитать пространственные ковариограммы минеральных индивидов или их субагрегатов в минеральном агрегате (горной породе), тем самым скоррелировав их пространственное положение. А теория индикаторного кригинга позволяет рассчитать апостериорные вероятности возможных исходов в границах данного индивида (субагрегата) по его окружению и сравнить с априорной вероятностью, рассчитанной из модального состава агрегата. Теория изложена в работах (Rivoirard, 1994; Armstrong, 1998). С помощью этого математического аппарата автором показана частичная упорядоченность норитов и габбро–норитов (т. е. коррелиру-

¹⁴ Вспоминается хайдеггеровский вопрос: “Я смотрю на часы и вижу: без трех минут семь. Где тут время? Отыщите-ка его” (Хайдеггер, Финк, 2010, с. 141). От понимания ускользает не только время, но и, казалось бы, неотъемлемый атрибут пространства – кратчайший путь. И так, расстояние от одного зерна (субагрегата, ассоциата) до другого в минеральном агрегате можно определить по-разному. При этом кратчайший путь может логически отсутствовать, быть определенным и единственным, определенным и не единственным. Минеральный агрегат – в строгом смысле неевклидово пространство!

¹⁵ “Весь интерес заключается в том, что существует налично в этой системе различных образований. Это очень обширная эмпирическая наука. Все в этом труппе не может быть охвачено понятием, ибо свою роль сыграл здесь случай” (Гегель, 1975, с. 373).

емость пироксенов и полевых шпатов в них на расстояниях не более, чем две оболочечки зерен) Федорово-Панских тундр, Кольский п-ов (Voytekhovsky, Fishman, 2003).

Причина таких корреляций в магматических горных породах понятна. “Рассмотрим теперь кристаллизацию участка гомогенного расплава, близкого по составу к эвтектике и удаленного от контактов с вмещающей полостью. При этом пусть кристаллизация идет так, что выделяющиеся кристаллы не претерпевают взаимного смещения. Поскольку кристаллизация носит эвтектический характер, естественно допустить, что кристаллы всех состояний растут примерно одновременно. В этом случае соотношение “кристалл состава I и его сосед — кристалл состава J” таково, что при росте I происходит в окрестности I обеднение расплава веществом, формирующим I. (...) Вследствие этого рядом с I скорее всего появится зерно минерала не I. (...) В таких условиях естественно предположить возникновение простой марковской цепи, обладающей обратимостью и стационарным начальным распределением” (Вистелиус, 1980, с. 241). По-видимому, рассуждение в целом верно, если и не предполагать эвтектическую кристаллизацию. Выше показано, что логическое отношение “не контактировать” выявляет в минеральном агрегате пространство толерантности. В схеме А.Б. Вистелиуса оно проявляется физически для минеральных зерен одного вида.¹⁶

МИНЕРАЛЬНЫЙ АГРЕГАТ КАК АВТОМОРФИЗМ

Сказанное о множестве и пространствах в полной мере применимо к любому минеральному агрегату. Но, создав необходимый базис на пути от абстрактного к конкретному, мы только подошли к определению, отталкиваемому от эмпирических представлений о минеральном агрегате и претендующему на статус понятия. “Понятие есть, собственно, только там, где в многообразных абстрактных определениях найдено необходимое их единство. Понятие и есть реальное бытие конкретного целого в сознании” (Ильенков, 2017, с. 210).

Определение: минеральный агрегат — автоморфизм минеральных видов, реализованный через контакты минеральных индивидов. Представляется, что это и есть “замысел природы”:

$$\{m_i\}_1^n \xrightarrow{P_{ijkl}} \{m_i\}_1^n.$$

Понятие автоморфизма знакомо всем, изучавшим кристаллографию. Повороты и отражения переводят элементы кристалла (вершины, ребра, грани) в другие или оставляют их на месте. Это — автоморфизмы, переводящие кристалл в себя. Преобразования симметрии — автоморфизмы, сохраняющие расстояния между точками (по А. Мебиусу). В минеральном агрегате контактируют минеральные индивиды, принадлежащие разным видам. Через межзерновые контакты минеральные виды тоже отображаются друг в друга, а весь минеральный агрегат — в себя. Этот автоморфизм многозначный и цветной, т. к. зерна одного вида могут контактировать с зернами разных видов, а каждый межзерновой контакт — “поверхность цветной симметрии”. Это под-сказывает идею, что корректно определенная “структура минерального агрегата” должна быть инвариантом относительно цветных преобразований (перестановок, переименований) минеральных зерен в агрегате. Ранее автоморфизмы использованы (в форме графов) на уровне минеральных видов для описания текстур гранитоидов Восточного Забайкалья (Миронов, 1975, с. 161–201) и на уровне минеральных индивидов для описания небольших друз (Маликов, 1985, 1987) и выборгского гранита рапакиви (Кобзева, 2002).

В нашем определении соединены оба уровня, причем геометрия n -минерального агрегата и разнообразие контактов схвачены статистикой P_{ijkl} куотернарных (в точках)

¹⁶ Греческие атомисты случайностей в природе не допускали. “Левкипп: и как у мира есть рождение, так у него есть и рост, гибель и уничтожение в силу некоторой необходимости, а какова последняя, он не разъясняет. (...) Левкипп, Демокрит и Эпикур: мир неодушевлен и не управляется провидением, но, будучи образован из атомов, он управляется некоторой неразумной природой” (Материалисты..., 1955, с. 67). Вероятностный взгляд на мир — продукт нового времени (Борель, 1961).

контактов. Проблема состоит в том, что никакими физическими методами сегодня мы не можем получить статистику P_{ijkl} , а также P_{ijk} тернарных и P_{ij} бинарных контактов для реальной горной породы. В петрографическом шлифе можно получить статистики P_{ijk} и P_{ij} , но совершить стереологическую реконструкцию из 2D в 3D мы тоже не можем. Дальнейшее рассуждение оправдано тем, что описание структур кристаллических горных пород исторически сложилось именно по наблюдениям в петрографических шлифах. Особый случай – рыхлые горные породы, например, песок. В них есть лишь бинарные межзерновые контакты, в случайное сечение не попадающие. Строго говоря, для них нельзя получить в шлифе даже статистику P_{ij} .

Для частот p_{ij} биминеральных контактов $m_i m_j$ запишем “уравнение состояния” минерального агрегата, суть которого проста – сумма всех частот равна 1. В матричной форме видно, что особенности его организации (автоморфизма) содержатся в симметрической матрице P_{ij} . В ней легко угадать матрицу коэффициентов квадратичной формы, а уравнение состояния задает центральную квадратичную поверхность в n -мерном пространстве координат $\{m_i\}$. Эта аналогия далее приведет к определению структуры минерального агрегата.

$$\left[\sum_{i,j=1}^n p_{ij} m_i m_j \right] = [m_1 \ m_2 \ \dots \ m_n] \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ p_{n1} & p_{n2} & \dots & p_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_1 \\ m_2 \\ \dots \\ m_n \end{bmatrix} = [E].$$

Аналогичные “уравнения состояния” могут быть записаны (кроме их матричных форм) для статистик P_{ijkl} и P_{ijk} . (М. Кюри (1924) сообщает, что П. Кюри в молодости безуспешно пытался построить алгебру трехмерных матриц. Она была бы кстати для работы со статистиками P_{ijk} .) Для первой сегодня нет алгебраической теории форм 4-го порядка. Для второй есть классификация И. Ньютона кубических кривых на плоскости, т.е. для $n = 2$, что отвечает биминеральным агрегатам (Савелов, 2002, с. 44–90). При описании минеральных агрегатов симметрические матрицы ранее использованы в статье (Amstutz, Giger, 1970). У этих авторов в координационных числах (на месте p_{ij}) смешаны статистики минеральных зерен и их контактов, что и не позволило развить теорию.

СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Уравнение состояния однозначно сопоставляет каждому минеральному агрегату центральную квадратичную поверхность. Для $n = 2$ это линии на плоскости: эллипс и гипербола; для $n = 3$ – эллипсоид, одно- и двуполостный гиперboloиды; для $n > 3$ – эллипсоид и гиперboloиды, различающиеся числом полостей. Они названы нами структурными индикатрисами. Естественно отнести к одному классу минеральные агрегаты с индикатрисами одного типа.¹⁷ Тип квадратичной поверхности устанавливается по канонической диагональной форме матрицы P_{ij} (по числу + и –). Классификация структур минеральных агрегатов изоморфна (устроена так же) таковой центральных квадратичных поверхностей. Согласованная номенклатура проста. Символ S_n^m означает структуру n -минерального агрегата, у которого в диагональной форме матрицы P_{ij} ровно m ($m = 1, \dots, n$) положительных чисел. Для n -минеральных агрегатов возможны n структур, с учетом цветных преобразований – $2^n - 1$ разновидностей (Вой-

¹⁷ Уместно вспомнить, как оптические индикатрисы позволяют разделить минералы на одно- и двусные (+ и –). Световой луч статистически взаимодействует с решеткой кристалла, а система линз преобразует статистику в индикатрису. За отсутствием подходящих приборов подсчет частот p_{ij} мы сегодня делаем вручную. Но ведь между открытием пространственных групп симметрии и внедрением в практику рентгеновских методов анализа кристаллов, подтвердивших теорию, прошла четверть века.

теховский, 1995, 2000). Поэтому в структурном анализе минеральных агрегатов не следует пренебрегать аксессуориями.

Интерпретация диагональной формы матрицы P_{ij} неочевидна. Ясно, что исходная квадратичная форма представлена здесь через линейные комбинации исходных переменных (как в методе главных компонент). Возможно, в минеральном агрегате они соответствуют граничащим (знак +) и перекрывающимся (знак –) субагрегатам или даже ассоциатам минеральных зерен. По вероятностям p_{ij} минеральные агрегаты образуют непрерывное многообразие. В этом А. Харкер был прав. Их фигуративные точки заполняют $n(n + 1)/2$ –вершинный барицентрический симплекс (треугольник, ...). Но это не мешает тому, что на вполне определенных классификационных границах их структура (тип индикатрисы) меняется скачком. Тут А. Харкер был неправ. Так, для биминеральных агрегатов границей служит равновесие Харди–Вайнберга, отвечающее идеальному перемешиванию минеральных зерен разных видов для любых модальных составов. В петрографии эти статистически равновесные структуры ошибочно называют массивными текстурами. Но текстура подразумевает наличие более простых агрегатов (Григорьев, Жабин, 1975). Здесь же горная порода предельно однородна.

ПЕРЕСТРОЙКИ МИНЕРАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Петрограф, изучающий метаморфические горные породы, реконструирует вещественный состав, но не может восстановить структуру исходной породы. Между тем, легко построить теорию ее структурных преобразований. Укажем принципы такой теории. Возможны два вида преобразований горных пород – в пределах структурного типа и между ними. В первом случае это преобразования подобия матриц P_{ij} , в алгебраическом смысле образующие группу, в геометрическом – соответствующие деформации, переводящие эллипсоид в другой эллипсоид, гиперboloид – в другой гиперboloид того же типа... Гораздо интереснее преобразования между структурными типами. Казалось бы, очень трудно преобразовать эллипс в гиперболу (разорвать и вывернуть ветви, как это имеет место при пересечении линии Харди–Вайнберга на пути из поля S_2^2 в S_2^1 в барицентрическом треугольнике для биминеральных агрегатов). В матрицах все сводится к переходу от одной диагональной формы к другой умножением на подходящие (+ –) матрицы, тоже образующие алгебраическую группу. А далее – дополнительное преобразование подобия. Теория позволяет даже описать структурные преобразования с увеличением или уменьшением числа минералов в горной породе, что очень важно для петрографа.

По сути, выше показан частный случай того, что называется матричным представлением групп. Это важная теория в алгебре, но она важна и геологам. Некоммутативность произведения матриц напоминает некоммутативность геологических процессов, которая только и позволяет реконструировать историю земной коры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше рассмотрены эмпирические обобщения того, что такое “минеральный агрегат”, и дано определение соответствующего понятия, завершающее цепь математических конструкций “от абстрактного к конкретному”. Неоднократные отсылки к древним и современным философам имели целью показать, что при определении фундаментальных понятий в естественных науках мы всегда граничим с философией.

В статье названы далеко не все математические конструкции, приложимые к минеральным агрегатам. Даже их перечисление, не говоря о детальном обосновании, вывело бы нас за формат журнальной статьи. Предложенная концепция вырывается в триизмы и не должна применяться к мономинеральным или малым (по числу индивидов) агрегатам. Здесь работают традиционные методы кристаллографии и минералогии: обнаружение структуры Коксера, отыскание закономерных сростаний (Мокиевский, 1983), индукционных поверхностей, идиоморфизмов и ксеноморфизмов... В статье не рассматривались многопараметрические классификации минеральных агре-

готов, идущие от традиционного определения и ориентированные на быстрые генетические интерпретации признаков (Руденко и др., 1975; Попов, 1985). В части классификации наш подход показывает свои достоинства для полиминеральных и больших агрегатов (горных пород).

Автор не утверждает, что предложенный абрис теории — наилучший, хотя определение “минеральный агрегат — автоморфизм минеральных видов, реализуемый через контакты минеральных индивидов” не теряет ничего из того, что мы знаем о минеральных агрегатах в понятии, безотносительно к их онтогении. В исторической ретроспективе по-прежнему интересен вопрос, почему минералогия и (особенно) петрография отстали от кристаллографии в разработке фундаментальной теории более чем на столетие. Ведь вот огромное обнажение горной породы (легко домысливаемое в бесконечность) и ее элемент (минеральное зерно). Чего не хватало до понимания? Осмысливая биографию Е.С. Федорова, увенчавшего кристаллографию теорией пространственных групп симметрии, написавшего ряд статей по аналитической и проективной геометрии, но при этом издавшего весьма традиционные “Основания петрографии” (Федоров, 1897), приходим к выводу: среди математических концепций своего времени его оригинальный ум не видел той, которую можно было бы положить в основания петрографии. Сегодня на эту роль подходит именно концепция топологического пространства с дискретной топологией.

Теорию необходимо развивать в разных направлениях, в первую очередь исследовать аналитическими и компьютерными методами структурные индикатрисы, задаваемые статистиками p_{ijkl} для биминеральных и p_{ijk} для триминеральных агрегатов.¹⁸ Замечательно, что теория ставит задачу перед практикой — нужен физический метод проникновения в горную породу для получения этих статистик. И еще нужно применение теории на практике. Если в рисунке межзерновых границ (и в их статистике) содержится информация о генезисе, то надо научиться ее оттуда извлекать. Феноменологические теории кристаллизации, у истоков которых стоял А.Н. Колмогоров (Беленький, 1980), позволяют из исходных допущений получать статистические характеристики рисунка межзерновых границ. По-видимому, возможен и обратный ход, от статистик p_{ijk} и p_{ij} к механизмам кристаллизации. Это — дело будущего.

Наконец, об иллюстрациях. Говорить о минеральных агрегатах без них кажется странным. Но концепции топологического пространства, пространства толерантности, пространственно распределенной случайной функции, устанавливающие стиль видения минерального агрегата, не допускают метафор и иллюстраций. Их надо понять из математических определений. Что касается метрик и пространственных корреляций, то их можно показать на примерах. Автор надеется сделать это в следующих публикациях.

¹⁸ Нам известен скепсис по поводу сложности описания структур горных пород индикатрисами 3-го и 4-го порядков. Но вот квалифицированное мнение. “Аналитическая геометрия устанавливает различные виды сингулярностей: точки узловые, возврата, уединенные, точки прекращения, угловые. Из них для химических диаграмм наибольший интерес представляют: а) узловые точки, которые могут встречаться как в алгебраических, так и в трансцендентных кривых; б) точки возврата представляют частный случай двойных узловых точек, когда обе касательные совпадают друг с другом; в) угловые точки, наблюдаемые только в трансцендентных, например, в логарифмических и показательных кривых. (...) Рассмотрим сначала узловые точки, свойственные алгебраическим кривым 3-го и высших порядков... Кривые 3-го порядка дают примеры различных форм вещественного узла. Кроме замкнутого в конечном расстоянии от сингулярной точки эллиптического узла имеются также параболическая и гиперболическая формы, в которых замыкание ветвей совершается в бесконечно удаленных точках. Последние при гиперболическом узле лежат на двух пересекающихся под углом асимптот, которые следует считать относящимися к одной непрерывной кривой. (...) Приведенные данные показывают, что геометрическое и химическое понятия о сингулярностях покоятся на одних и тех же основаниях. (...) Соответствие между геометрическими инвариантами положения или сингулярными точками кривых и химическими инвариантами превращений или определенными соединениями является в высшей степени замечательным соотношением, которое лежит в основе химической диаграммы и определяет весь ее строй. (...) Тесная связь между геометрическими и химическими инвариантами уже теперь дает возможность сделать ряд выводов, которые намечают новые пути для химического исследования. Общие свойства геометрических инвариантов должны быть перенесены также и на химические инварианты” (Курнаков, 1925, с. 65–85). Это — детальное описание особенностей топологии физико-химических диаграмм, широко и успешно применяемых сегодня в минералогии и петрологии. Так почему бы не воспользоваться той же математикой при описании структур горных пород?

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит рецензентов за рекомендации, сделавшие изложение более полным и понятным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архимед*. Исчисление песчинок. Псаммит. М.—Л.: Гостехиздат, **1932**. 104 с.
- Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход. М.: Наука, **1980**. 88 с.
- Белоусов А.Ф.* К общей концепции горной породы. Препринт. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, **1987**. 52 с.
- Берг Л.С.* Система рыбообразных и рыб, ныне живущих и ископаемых. М.—Л.: АН СССР, **1955**. 286 с.
- Бошшедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы — члены изоморфных рядов, структурные аналоги известных минералов / Изоморфизм в минералах. М.: Наука, **1975**. С. 14—25.
- Борель Э.* Вероятность и достоверность. М.: Физматлит, **1961**. 120 с.
- Бродская Р.Л.* Термодинамические (кинетические) критерии формирования и эволюции структуры минеральных агрегатов // ЗВМО. **1988**. № 5. С. 623—633.
- Бродская Р.Л., Виноградов Е.А., Голованов В.И., Ирисова Н.А., Черепанов В.А.* Обнаружение пространственной периодичности в структуре горных пород методами дифракции и радиовидения. Препринт. М.: ИОФ АН СССР, **1991**. 7 с.
- Бродская Р.Л., Марин Ю.Б.* Использование стереометрических методов в онтогенетическом анализе горных пород // ЗВМО. **1979**. № 2. С. 141—153.
- Бунге М.* Причинность. М.: УРСС, **2010**. 512 с.
- Вернон Р.Х.* Метаморфические процессы. Реакции и развитие микроструктуры. М.: Недра, **1980**. 227 с.
- Вистелиус А.Б.* Основы математической геологии. Л.: Наука, **1980**. 389 с.
- Войтеховский Ю.Л.* Приложение теории квадратичных форм к проблеме классификации структур полиминеральных горных пород // Изв. ВУЗов. Геол. и разведка. **1995**. № 1. С. 32—42.
- Войтеховский Ю.Л.* Количественный анализ петрографических структур: метод структурной индикатрисы и метод вычитания аксессуариев // Изв. вузов. Сер. Геол. и разведка. **2000**. № 1. С. 50—54.
- Войтеховский Ю.Л.* 12 этюдов на темы кристалломорфологии, минералогии и петрографии. Апатиты: К & М, **2011**. 204 с.
- Гегель Г.В.Ф.* Энциклопедия философских наук. Т. 2. Философия природы. М.: Мысль, **1975**. 695 с.
- Гейзенберг В.* Квантовая теория и истоки учения об атоме. Развитие философских идей после Декарта в сравнении с современным положением в квантовой теории // Физика и философия. Часть и целое. М.: Физматлит, **1989**. С. 28—51.
- Григорьев Д.П.* Онтогенез минералов. Львов: Изд-во Львов. Ун-та, **1961**. 284 с.
- Григорьев Д.П.* Анатомия минералов // ЗВМО. **1984**. № 3. С. 262—272.
- Григорьев Д.П.* Уточнение понятия “минеральный агрегат” // ЗВМО. **1985**. № 4. С. 506—509.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г.* Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, **1975**. 340 с.
- Грюнбаум Б.* Этюды по комбинаторной геометрии и теории выпуклых тел. М.: Наука, **1971**. 96 с.
- Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии. Т. I, п/том 1. Элементы, сульфиды, сульфосоли. М.: Изд-во иностр. лит., **1950**. 608 с.
- Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К.* Система минералогии. Т. II, п/том 1. Галоиды, карбонаты, нитраты, йодаты, бораты, сульфаты. М.: Изд-во иностр. лит., **1953**. 773 с.
- Жабин А.Г.* Онтогенез минералов. Агрегаты. М.: Наука, **1979**. 276 с.
- Жабин А.Г.* Проблемы филогении минералов // Генетическая информация в минералах. Сыктывкар: ИГ КФ АН СССР, **1980**. С. 10—12.
- Жабин А.Г., Юшкин Н.П., Маликов А.В.* Простремия и его квантование в процессах природного минералообразования // ЗВМО. **1994**. № 4. С. 104—110.
- Ильенков Э.* К вопросу о понятии // От абстрактного к конкретному. М.: Канон+, **2017**. С. 208—223.
- Кант И.* Критика чистого разума. М.: Наука, **1999**. 655 с.
- Кантор Г.* Труды по теории множеств. М.: Наука, **1985**. 431 с.
- Кобзева Ю.В.* Количественное изучение строения минеральных агрегатов на основе анализа их комбинаторно-топологического подобия // ЗВМО. **2002**. № 6. С. 96—110.
- Кокшаров Н.И.* Лекции минералогии. СПб.: Имп. Акад. наук, **1863**. 226 с.
- Косыгин Ю.А., Соловьев В.А.* Статические динамические и ретроспективные системы в геологических исследованиях // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1969**. № 6. С. 9—17.
- Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Классификация минеральных систем. СПб.: СПбГУ, **2013**. 196 с.

Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. Три речи. Соединение и химический индивид. Непрерывность химических превращений вещества. Сингулярные точки химических диаграмм. Л.: Науч. хим.-тех. изд-во, **1925**. 88 с.

Кюри М. Пьер Кюри. Л.: Науч. хим.-тех. изд-во, **1924**. 78 с.

Лукреций. О природе вещей. М.: Мир книги, **2006**. 336 с.

Макагонов Е.П. Симметрия сростков. Препринт. Свердловск: УНЦ АН СССР, **1979**. 52 с.

Макагонов Е.П. К теории строения сростков минеральных индивидов // Матер. к минералогии рудных районов Урала. Свердловск: Урал. горный ин-т, **1988**. С. 4–11.

Маликов А.В. О моделировании закономерностей соприкосновения зерен в минеральных сростаниях // ДАН СССР. **1985**. Т. 280. № 4. С. 878–880.

Маликов А.В. Эффект понижения комбинаторно-топологической симметрии в агрегатах кристаллов // ДАН СССР. **1987**. Т. 293. № 4. С. 868–871.

Мамардашвили М.К. Кантзианские вариации. М.: Аграф, **2002**. 320 с.

Материалисты Древней Греции. Собрание текстов Гераклита, Демокрита и Эпикура. М.: Госполитиздат, **1955**. 238 с.

Мейен С.В. Заметки о теоретической биологии // In memogiam. С.В. Мейен: палеоботаник, эволюционист, мыслитель. М.: ГЕОС, **2007**. С. 294–318.

Менделеев Д.И. Периодический закон. М.: Изд-во АН СССР, **1958**. 831 с.

Миронов Ю.П. Теоретико-множественные модели гранитоидов. М.: Наука, **1975**. 228 с.

Мокиевский В.А. Морфология кристаллов. Л.: Недра, **1983**. 295 с.

Ортега-и-Гассет Н. Размышления о Дон Кихоте. М.: Грюндриссе, **2016**. 196 с.

Петров Т.Г., Краснова Н.И. Р-словарь-каталог химических составов минералов. СПб.: Наука, **2010**. 150 с.

Плющев Е.В. Об элементарных ячейках горных пород // Симметрия структур геологических тел. Л.: ВСЕГЕИ, **1976**. С. 123–125.

Попов В.А. К морфологическому анализу структур минеральных агрегатов // Проблемы онтогенеза минералов. Л.: Наука, **1985**. С. 46–60.

Ракин В.И. О термодинамике кристаллогенезиса // ЗРМО. **2022**. № 2. С. 110–125.

Руденко С.А., Руденко С.С., Иванов М.А. Опыт генетико-геометрической классификации минеральных агрегатов // ЗРМО. **1975**. № 2. С. 129–144.

Рундквист Д.В. Вопросы изучения филогенеза месторождений полезных ископаемых // ЗВМО. **1968**. № 2. С. 191–209.

Савелов А.А. Плоские кривые. Систематика, свойства, применения. Москва–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, **2002**. 294 с.

Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, **1970**. 375 с.

Смирнова Н.Л. О системе минералов. Уровни // Вестник МГУ. Сер. геол. **1979**. № 2. С. 59–63.

Спиноза Б. Избранные произведения. Т. 1. М.: Госполитиздат, **1957**. 632 с.

Усманов Ф.А. Основы математического анализа геологических структур. Ташкент: Изд-во ФАН, **1977**. 206 с.

Федоров Е.С. Основания петрографии. СПб.: Тип. П. П. Сойкина, **1897**. 236 с.

Хайдеггер М., Финк Е. Гераклит. СПб.: Владимир Даль, **2010**. 384 с.

Шрейдер Ю.А. Равенство, сходство, порядок. М.: Наука, **1971**. 255 с.

Юшкин Н.П. История минералогии и эволюция фундаментальных минералогических идей. Препринт. Сыктывкар: КФ АН СССР, **1984**. 52 с.

Mineral Aggregate: to the History of the Concept Determination

Yu. L. Voytekhovsky*

Geological Institute of FRC KSC RAS, Fersman Street, 14, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: voyt@geoksc.apatity.ru

The article is devoted to the concept of “mineral aggregate”. The theme is important because any mineral individual is always found as part of the aggregate, the whole Earth’s crust is built with the mineral aggregates that form a single space. The lack of its general structural theory is a reproach against mineralogy and petrography, undermining their status as fundamental disciplines in the system of the Earth’s sciences. The concept of mineral aggregate requires formalization to build a mathematical theory. The mathematical idea of the mineral aggregate (including crystalline rock) as a topological, tolerance, measurable, metric, probabilistic and correlated space is proposed. The definition of the structure is given, the classification and nomenclature of structures, as well as the theory of their transformations, are built.

Keywords: mineral aggregate, rock, space, structure, classification, nomenclature

REFERENCES

- Amstutz G.C., Giger H.* Metric and topological properties of rock and ore textures. In: *Experimental and natural rock deformation*. Berlin: Springer Verlag, **1970**. P. 496–516.
- Archimedes.* Calculation of sand grains. Psammit. Moscow–Leningrad: Gostekhizdat, **1932**. 104 p. (in Russian).
- Armstrong M.* Basic linear geostatistic. Heidelberg: Springer Verlag, **1998**. 149 p.
- Belenkiy V.Z.* Geometric-probabilistic models of crystallization. Phenomenological approach. Moscow: Nauka, **1980**. 88 p. (in Russian).
- Belousov A.F.* To the general concept of the rock. Preprint. Novosibirsk: IGG Acad. Sci. USSR, **1987**. 52 p. (in Russian).
- Berg L.S.* The system of fish-shaped and fishes, now living and fossils. Moscow–Leningrad: Acad. Sci. USSR, **1955**. 286 p. (in Russian).
- Bonstedt-Khumletskaia E.M.* New minerals – members of isomorphic rows, structural analogues of known minerals. In: *Isomorphism in minerals*. Moscow: Nauka, **1975**. P. 14–25 (in Russian).
- Borel E.* Probability and reliability. Moscow: Fizmatlit, **1961**. 120 p. (in Russian).
- Brodskaya R.L.* Thermodynamic (kinetic) criteria for the formation and evolution of the structure of mineral aggregates. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1988**. N 5. P. 623–633 (in Russian).
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B.* Using stereometric methods in the ontogenic analysis of rocks. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1979**. N 2. P. 141–153 (in Russian).
- Brodskaya R.L., Vinogradov E.A., Golovanov V.I., Irisova N.A., Cherepanov V.A.* The detection of spatial periodicity in the rock structures by diffraction and radio methods. Preprint. Moscow: IOP USSR Acad. Sci., **1991**. 7 p. (in Russian).
- Bunge M.* Causality. Moscow: URSS, **2010**. 512 p. (in Russian).
- Coxeter H.S.M.* Close-packing and froth. *Ill. J. Math.* **1958**. V. 2. N 4B. P. 746–758.
- Curie M.* Pierre Curie. Leningrad: Sci. Chem.-Tech. Publ. House, **1924**. 78 p. (in Russian).
- Dana J.D., Dana E.S., Palach Ch., Berman G., Frondel K.* System of Mineralogy. V. I. Pt 1. Elements, sulfides, sulfosalts. Moscow: Foreign Lit., **1950**. 608 p. (in Russian).
- Dana J.D., Dana E.S., Palach Ch., Berman G., Frondel K.* System of Mineralogy. V. II. Pt 1. Galoids, carbonates, nitrates, iodates, borates, sulfates. Moscow: Foreign Lit., **1953**. 773 p. (in Russian).
- Fedorov E.S.* Foundations of petrography. Saint Petersburg: P. P. Soykin's typ., **1897**. 236 p. (in Russian).
- Grigoriev D.P.* Ontogeny of minerals. Lviv: Lviv University, **1961**. 284 p. (in Russian).
- Grigoriev D.P.* Anatomy of minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. N 3. P. 262–272 (in Russian).
- Grigoriev D.P.* Clarification of the “mineral aggregate” concept. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1985**. N 4. P. 506–509 (in Russian).
- Grigoriev D.P., Zhabin A.G.* Ontogeny of minerals. Individuals. Moscow: Nauka, **1975**. 340 p. (in Russian).
- Grünbaum B.* Studies in combinatorial geometry and theory of convex bodies. Moscow: Nauka, **1971**. 96 p. (in Russian).
- Harker A.* Petrology for students. An introduction to the study of rocks under the microscope. New York: MacMillan & Co, **1895**. 306 p.
- Hegel G.V.F.* Encyclopedia of philosophical sciences. Vol. 2. Philosophy of nature. Moscow: Mysl, **1975**. 695 p. (in Russian).
- Heidegger M., Fink E.* Heraclitus. Saint Petersburg: Vladimir Dal, **2010**. 384 p. (in Russian).
- Heisenberg V.* Quantum theory and origins of the atom doctrine. The development of philosophical ideas after Descartes in comparison with the modern situation in quantum theory. In: *Physics and philosophy. Part and the whole*. Moscow: Fizmatlit, **1989**. P. 28–51 (in Russian).
- Ilyenkov E.* To the question of the concept. In: *From abstract to specific*. Moscow: Canon+, **2017**. P. 208–223 (in Russian).
- Kant I.* Criticism of pure reason. Moscow: Nauka, **1999**. 655 p. (in Russian).
- Kantor G.* Works on the theory of sets. Moscow: Nauka, **1985**. 431 p. (in Russian).
- Kobzeva Yu.V.* Quantitative study of the organization of mineral aggregates based on the analysis of their combinatorial-topological similarity. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2002**. N 6. P. 96–110 (in Russian).
- Koksharov N.I.* Lectures on mineralogy. Saint Petersburg: Imp. Acad. Sci., **1863**. 226 p. (in Russian).
- Kosygin Yu.A., Solovyev V.A.* Static, dynamic and retrospective systems in geological studies. *Izv. Acad. Sci. USSR. Ser. Geol.* **1969**. N 6. P. 9–17 (in Russian).
- Krivovichev V.G., Charykova M.V.* Classification of mineral systems. Saint Petersburg: SPb State University, **2013**. 196 p. (in Russian).
- Kurnakov N.S.* Introduction to physical-chemical analysis. Three speeches. Connection and chemical individual. Continuity of chemical transformations of matter. Singular points of chemical diagrams. Leningrad: Sci. Chem.–Tech. Publ. House, **1925**. 88 p. (in Russian).
- Linnaei C.* Systema naturae sive regna tria naturae systematice proposita per classes, ordines, genera, species. Leyden: T. Haak, **1735**. 823 p.
- Lucretius.* On the nature of things. Moscow: Mir knigi, **2006**. 336 p. (in Russian).
- Makagonov E.P.* Symmetry of intergrowths. Preprint. Sverdlovsk: USC Acad. Sci. USSR, **1979**. 52 p. (in Russian).

- Makagonov E.P.* To the theory of the structure of intergrowths of mineral individuals. In: *Materials to the mineralogy of ore regions of the Urals*. Sverdlovsk: Ural Mining Inst., **1988**. P. 4–11 (*in Russian*).
- Malikov A.V.* On the modeling of the laws of grains contacts in the mineral intergrowths. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1985**. V. 280. N 4. P. 878–880 (*in Russian*).
- Malikov A.V.* The decreasing effect of combinatorial–topological symmetry in the aggregates of crystals. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1987**. V. 293. N 4. P. 868–871 (*in Russian*).
- Mamardashvili M.K.* Kantian variations. Moscow: Agraf, **2002**. 320 p. (*in Russian*).
- Materialists of ancient Greece*. Collection of texts of Heraclitus, Democritus and Epi-curus. Moscow: Gospolitizdat, **1955**. 238 p. (*in Russian*).
- Mendeleev D.I.* Periodic law. Moscow: Acad. Sci. USSR, **1958**. 831 p. (*in Russian*).
- Meyen S.V.* Notes on theoretical biology. In: *In Memoriam. S.V. Meyen: paleobotanik, evolutionist, thinker*. Moscow: GEOS, **2007**. P. 294–318 (*in Russian*).
- Mironov Yu.P.* Set–theoretical models of granitoids. Moscow: Nauka, **1975**. 228 p. (*in Russian*).
- Mokievsky V.A.* Morphology of crystals. Leningrad: Nedra, **1983**. 295 p. (*in Russian*).
- Naumann C.F.* Elemente der Mineralogie. Leipzig: Verlag von W. Engelmann, **1859**. 820 S.
- Ortega y Gasset J.* Reflections on Don Quixote. Moscow: Gründrisse, **2016**. 196 p. (*in Russian*).
- Petrov T.G., Krasnova N.I.* R–dictionary–catalogue of chemical compounds of minerals. Saint Petersburg: Nauka, **2010**. 150 p. (*in Russian*).
- Plyushchev E.V.* On the elementary rock cells. In: *Symmetry of structures of geological bodies*. Leningrad: VSEGEI, **1976**. P. 123–125 (*in Russian*).
- Popov V.A.* On the morphological analysis of structures of mineral aggregates. In: *Problems of ontogeny of minerals*. Leningrad: Nauka, **1985**. P. 46–60. (*in Russian*).
- Rakin V.I.* On thermodynamics of crystal genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. N 2. P. 110–125 (*in Russian*).
- Rivoirard J.* Introduction to disjunctive kriging and non–linear geostatistics. Oxford: clarendon Press, **1994**. 181 p.
- Rudenko S.A., Rudenko S.S., Ivanov M.A.* An experience of the genetic–geometric classification of mineral aggregates. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 2. P. 129–144 (*in Russian*).
- Rundquist D.V.* Questions of studying the phylogenesis of the ore fields. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1968**. N 2. P. 191–209 (*in Russian*).
- Saltykov S.A.* Stereometric metallography. Moscow: Metallurgy, **1970**. 375 p. (*in Russian*).
- Savelov A.A.* Flat curves. Systematics, properties, applications. Moscow–Izhevsk: Regular and chaotic dynamics, **2002**. 294 p. (*in Russian*).
- Schreider Yu.A.* Equality, similarity, order. Moscow: Nauka, **1971**. 255 p. (*in Russian*).
- Smirnova N.L.* On the system of minerals. Levels. *Bull. Moscow State University. Ser. Geol.* **1979**. N 2. P. 59–63 (*in Russian*).
- Spinoza B.* Selected works. Vol. 1. M.: Gospolitizdat, **1957**. 632 p. (*in Russian*).
- Usmanov F.A.* Fundamentals of mathematical analysis of geological structures. Tashkent: FAN, **1977**. 206 p. (*in Russian*).
- Vernon R.X.* Metamorphic processes. Reactions and development of a microstructure. Moscow: Nedra, **1980**. 227 p. (*in Russian*).
- Vistelius A.B.* Fundamentals of mathematical geology. Leningrad: Nauka, **1980**. 389 p. (*in Russian*).
- Voytekhovskiy Yu.L.* Application of the quadratic forms theory to the problem of the classification of polymineral rocks structures. *Izv. VUZov. Geol. & razvedka*. **1995**. N 1. P. 32–42 (*in Russian*).
- Voytekhovskiy Yu.L.* Quantitative analysis of petrographic structures: the structural indicatrix and subtracting accessories methods. *Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor.* **2000**. N 1. P. 50–54 (*in Russian*).
- Voytekhovskiy Yu.L.* 12 etudes on the topics of crystal morphology, mineralogy and petrography. *Ap- atity: K & M*, **2011**. 204 p. (*in Russian*).
- Voytekhovskiy Yu.L., Fishman M.A.* Rock kriging with the microscope. *Math. Geol.* **2003**. Vol. 35. N 4. P. 451–458.
- Yushkin N.P.* The history of mineralogy and the evolution of fundamental mineralogical ideas. Preprint. Syktyvkar: KF Acad. Sci. USSR, **1984**. 52 p. (*in Russian*).
- Zhabin A.G.* Ontogeny of minerals. Aggregates. Moscow: Nauka, **1979**. 276 p. (*in Russian*).
- Zhabin A.G.* Problems of the mineral phylogeny. In: *Genetic information in minerals*. Syktyvkar: IG KF Acad. Sci. USSR, **1980**. P. 10–12 (*in Russian*).
- Zhabin A.G., Yushkin N.P., Malikov A.V.* Space–time and its quantification in the processes of natural mineral formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1994**. N 4. P. 104–110 (*in Russian*).

ХРОНИКА

**ОТЧЕТ О ДЕЯТЕЛЬНОСТИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО
ОБЩЕСТВА ЗА 2021 ГОД**© 2022 г. Д. члены С. А. Акбарпуран Хайяти¹, *, Ю. Л. Гульбин¹¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: secretary@minsoc.ru

В отчете содержатся данные по численному составу Общества, научно-организационной и издательской работе РМО за 2021 г.

DOI: 10.31857/S0869605522060119

1. ЧИСЛЕННЫЙ СОСТАВ ОБЩЕСТВА

Численный состав Общества в 2021 г. составлял 1218 человек, из которых 5 было принято за отчетный период. В их числе:

Высоцкий Андрей Николаевич (Санкт-Петербургский горный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение)

Григорьев Илья Андреевич (Санкт-Петербургский горный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение)

Кравченко Ольга Валерьевна (Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, научный сотрудник, Камчатское отделение)

Ратьковский Глеб Евгеньевич (Санкт-Петербургский горный университет, студент, Санкт-Петербургское отделение)

Сергеева Анастасия Валерьевна (Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения РАН, научный сотрудник, Камчатское отделение).

В 2021 году ушли из жизни действительные члены Общества: Маргарита Апполинарьевна Акентьева (Санкт-Петербургское отделение), Наталья Сергеевна Бискэ (Карельское отделение), Николай Иосифович Ерёмин (Московское отделение), Евгений Павлович Калинин (Сыктывкарское отделение), Герман Разумникович Колонин (Западно-Сибирское отделение), Виктор Алексеевич Коротеев (Уральское отделение), Светлана Петровна Масленникова (Ильменское отделение), Евгений Витальевич Михальский (Санкт-Петербургское отделение), Игорь Борисович Серавкин (Башкирское отделение), Евгений Геннадьевич Сидоров (Камчатское отделение), Геннадий Тихонович Скублов (Санкт-Петербургское отделение).

2. НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ РАБОТА ОБЩЕСТВА

Башкирское отделение (председатель – С.В. Мичурин). При участии Отделения была организована IX Всероссийская молодежная геологическая конференция “Геология, геоэкология, и ресурсный потенциал Урала и сопредельных территорий”, прошедшая 18–22 октября 2021 года в ИГ УФИЦ РАН (г. Уфа), посвященная 70-летию образования Института геологии и 70-летию образования Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Был проведен научный семинар, где с докладом “Ксенотимовая минерализация в структурно-вещественных комплексах Башкирского мегантиклинория (Южный Урал)” выступил действительный член РМО С.Г. Ковалев.

Белгородское отделение (председатель – В.С. Лесовик). В отчетном году члены Отделения принимали участие в работах, выполняемых в рамках грантов РФФИ, в том



Рис. 1. Памятник геологам Забайкалья в г. Чите.

Fig. 1. Monument to the geologists of Transbaikalia (Chita).

числе по теме “Минералогические аспекты биотехнологической онтогении карбонатов в матрице строительного композита”, 2018–2021 гг. (руководитель – В.В. Строкова, исполнитель – В.В. Нелюбова).

Бурятское отделение (председатель – Л.Б. Дамдинова). В отчетном году членами отделения велись работы по изучению Пионерского золото-кварцевого месторождения – первого открытого в юго-восточной части Восточного Саяна коренного месторождения золота. При поддержке Отделения 26–31 августа 2021 года была проведена VI Байкальская молодежная научная конференция по геологии и геофизике (г. Улан-Удэ).

Воронежское отделение (председатель – А.Ю. Альбеков). В отчетном году деятельность Отделения была сосредоточена на исследовании структур и составов породообразующих и рудных минеральных фаз докембрийских магматических и метаморфических комплексов Воронежского кристаллического массива, изучении минеральных форм нахождения благородных металлов в железистых кварцитах месторождений-гигантов КМА и палеопротерозойских высокоуглеродистых толщах Курской области, исследовании фазовых равновесий редкоземельных минералов метаморфических комплексов, изучении минеральных ассоциаций редкометалльных россыпных проявлений осадочного чехла Русской платформы. С участием Отделения в апреле 2021 года была проведена ежегодная научная сессия геологического факультета Воронежского государственного университета, прошедшая под эгидой Российского минералогического общества в он-лайн формате. Члены Отделения оказали помощь в создании учебного класса географии в СОШ № 102 г. Воронежа, для чего собрали и передали учащимся коллекцию минералов, горных пород и руд.

Восточно-Сибирское отделение (председатель – **В.И. Левицкий**). В отчетном году члены Отделения выполняли исследования по петрологии, геохимии и минералогии магматических, метаморфических и метасоматических пород, месторождений полезных ископаемых, минерогенезу, наноминералогии, кристаллохимии, экспериментальной и экологической минералогии в рамках госзаданий, инициативных проектов РНФ и РФФИ. Членами Отделения было сделано 12 докладов на XIII Съезде Российского минералогического общества (И.С. Шарыгин, А.М. Дымшиц, В.М. Чубаров, С.И. Костровицкий, С.Г. Мамонтова, Е.В. Канева, Т.А. Радомская). Проведена работа, связанная с поддержкой страницы Отделения на сайте ИГХ СО РАН. Отделение принимало участие в организации и проведении XIII Всероссийского петрографического совещания (с международным участием) “Петрология и геодинамика геологических процессов”. Члены Отделения занимались подготовкой ряда геологических экскурсий для участников совещания, в том числе: по обнажениям пород шарыжальгайского гранулитового комплекса, по мраморному карьеру “Перевал” (В.И. Левицкий, И.В. Левицкий, Л.Г. Кузнецова), по базанитам и лерцолитам байкальской рифтовой зоны (С.В. Рассказов), по Ольхонскому геодинамическому полигону (А.С. Механошин). Был издан путеводитель экскурсий: В.И. Левицкий, И.В. Левицкий, С.В. Рассказов, Ю. Аило, И.С. Чувашова, Т.А. Ясныгина, Е.В. Саранина “Породы юга Восточной Сибири (Путеводитель Южно-байкальской экскурсии XIII Всероссийского петрографического совещания). Иркутск: Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН и ВСО РМО. 101 с.

Дальневосточное отделение (председатель – **В.Е. Кириллов**). С начала 2021 года заседания не проводились по причине эпидемии коронавирусной инфекции. Члены общества участвовали в исследовательских экспедициях в районах Буреинского оползня (определение геологических и геоморфологических факторов, повлиявших на возникновение оползня), меднорудного месторождения Малмыш, золоторудного месторождения Албазино, рудных объектов Еврейской области (изучение структурных обстановок, минералогии и геохимии руд), районов залива Николая и Гижигинского залива (исследование осадочных и вулканогенных комплексов). В рамках госзаданий, сотрудничества с производственными предприятиями и инициативных проектов РНФ членами Отделения осуществлялись исследования по петрографии, геохимии, минералогии магматических, осадочных и метасоматических пород и руд, месторождений полезных ископаемых, минерогенезу. 9 декабря 2021 года состоялось переизбрание председателя Дальневосточного отделения. Действующий председатель Н.В. Бердников выступил на заседании Отделения с просьбой снять с него обязанности руководителя в связи с длительным сроком пребывания в этой должности (более 15 лет). Новым председателем избран В.Е. Кириллов (геолог, к. г.-м. н., с. н. с. ИТиГ ДВО РАН).

Западно-Сибирское отделение (в 2021 году председателем Отделения был **Н.В. Соболев**). 27–28 марта 2021 г. в Академгородке Новосибирска при активном участии членов Западно-Сибирского отделения (С.З. Смирнова, А.В. Вишневого, С.В. Рашенко, И.С. Шарыгина) прошла XLVIII Сибирская геологическая олимпиада школьников. Из-за сложной эпидемиологической ситуации очный конкурс проходил в дистанционном формате, что способствовало расширению географии участников. В дни проведения Олимпиады для участников были организованы научно-популярные лекции, экскурсии в геологические музеи и научно-исследовательские лаборатории. 12–23 апреля 2021 г. при содействии Отделения на геолого-геофизическом факультете Новосибирского государственного университета была проведена 59-я Международная научная студенческая конференция (секция Геология). Это крупнейшая ежегодная конференция Сибири и вторая по численности молодежная конференция СНГ для талантливых и целеустремленных студентов, аспирантов и молодых ученых.

Ильменское отделение (председатель – **С.С. Потапов**). С 16 по 20 июня 2021 г. при содействии Уральского отделения РАН, Ильменского, Уральского, Кольского, Санкт-Петербургского, Сыктывкарского и Читинского отделений РМО и под эгидой Комиссий РМО по современному минералообразованию, по камнесамоцветному су-

рю и геммологии, по органической и технологической минералогии была проведена XXII сессия научного семинара “Минералогия техногенеза–2021” (Республика Абхазия на базе Унитарного предприятия “Комплекс Новоафонской пещеры им. Г.Ш. Смыр”). 20–22 сентября члены Отделения приняли участие в проведении VIII Всероссийской молодежной научной школы с международным участием “Геоархеология и археологическая минералогия – 2021” (г. Миасс). С 25 по 28 ноября по инициативе Ильменского и Уральского отделений РМО и под эгидой комиссии РМО по истории прошли XXII научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова (в заочном формате). Члены Отделения приняли участие в издании научных сборников: Минералогия техногенеза–2021. Под ред. С.С. Потапова. Миасс: ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2021. 188 с; Геоархеология и археологическая минералогия–2021. Мат. VIII Всероссийск. молодежн. научн. школы с международным участием имени В.В. Зайкова. Отв. ред. А.М. Юминов, Н.Н. Анкушева. Миасс-Челябинск: ЮУрГГПУ, 2021. 187 с; 22-е Всероссийск. научн. чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Под ред. С.С. Потапова. Миасс: ИМин УрО РАН, 2021. 212 с.

Камчатское отделение (председатель – **А.В. Кутырев**). В 2021 году Камчатское отделение РМО постигла невосполнимая утрата – ушел из жизни его руководитель с 2009 года Евгений Геннадьевич Сидоров. Новым председателем Отделения избран старший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН А.В. Кутырев, секретарем Отделения – младший научный сотрудник той же организации П.С. Жегунов.

Карельское отделение (председатель – **О.И. Володичев**). Члены Отделения приняли участие в организации: XXXII молодежной научной школы–конференции памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца и акад. РАН Ф.П. Митрофанова, которая прошла в ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск) с 12 по 15 октября 2021 г.; 73-й Всероссийской конференции обучающихся и молодых ученых “Науки о Земле: задачи молодых”; конференции с международным участием “Шунгитовые породы Карелии: геология, строение, инновационные материалы и технологии” (9 июня–1 июля, г. Петрозаводск); конференции, посвященной 75-летию КарНЦ РАН “Интеграционные процессы в российском и международном научном пространстве: опыт и перспективы” (6–8 октября 2021 г., г. Петрозаводск). Членами Отделения было организовано 23 научных семинара ИГ КарНЦ РАН, на которых ученые института рассказывали о своих исследованиях, молодые специалисты получили возможность представить свои диссертационные и магистерские работы. Один из таких семинаров, объединенный с заседанием Карельского отделения РМО, был посвящен 80-летию со дня рождения проф., д. г.-м.н. Владимира Владимировича Щипцова. Велась активная просветительская и научно-популяризаторская деятельность на базе Музея геологии докембрия при Институте геологии. В 2021 г. в музее было проведено 245 мероприятий. Из них три теле-съемки, 4 консультации, 1 семинар, 2 экскурсии по городу, 3 выездных и 235 экскурсий по музею, в которых приняло участие около 1600 человек.

Приморское отделение (председатель – **А.А. Гребенникова**). В отчетном году были проведены научные семинары в онлайн-формате, направленные на профориентацию молодежи в ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток). Организатором и ведущей семинаров выступила председатель Приморского отделения. 27 января состоялась онлайн-трансляция доклада В.Г. Хомича на тему “Пространственно-временная ассоциируемость рудных и нефтегазовых районов Южно-Охотской провинции и глубинная геодинамика”. 27 апреля был проведен научный семинар, в рамках которого Я.В. Кузьмин представил доклад на тему: “Обсидиан: союз геологии и археологии, или междисциплинарность в действии!” (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток). Доклад посвящен результатам междисциплинарных работ, проводимых в течение 30 лет на Дальнем Востоке и Северо-Востоке России, а также в сопредельных странах (Япония, Корея, Китай). 30 октября при участии Приморского отделения был организован научный семинар, где Ю.А. Мартынов представил доклад, посвященный извержению вулкана Кумбре-Вьеха на острове Ла Пальма (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток). 27 ноября состоялся научный семинар, докладчиком выступил С.А. Касаткин “Извержение вулкана Кумб-

рье Вьеха на острове Ла Пальма, взрыв вулкана Асо в Японии – предвестники грядущей катастрофы, или это несвязанные события? Может ли взрыв вулкана вызвать сильное цунами?” (ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток). При поддержке Отделения были открыты новые экспозиции в геологическом музее ДВГИ ДВО РАН: “Минеральные ресурсы Дальнего Востока”, “Минералы Хибин и Карелии (Кольский полуостров)”, автор В.А. Свиденко.

Санкт-Петербургское отделение (председатель – **М.В. Морозов**). 5–7 октября 2021 г. в Санкт-Петербургском горном университете состоялась международная научная конференция “XIII Съезд Российского минералогического общества”, прошедшая под девизом “Минералогия во всем пространстве сего слова: Проблемы развития минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья”. Организаторами съезда выступили Российское минералогическое общество и Санкт-Петербургский горный университет. Одновременно прошла традиционная Федоровская сессия. Для участников Съезда и Федоровской сессии была организована автобусная экскурсия в г. Выборг с посещением действующего гранитного карьера ПО “Возрождение”. Материалы Съезда опубликованы (Мат. XIII Съезда Российского минералогического общества и Федоровской сессии. Том 2. СПб: Лема, 2021. 234 с.).

Северо-Восточное отделение (председатель – **М.И. Фомина**). Научная деятельность отделения сосредоточена в СВКНИИ ДВО РАН. В отчетном году члены Отделения участвовали в подготовке и проведении региональных и Всероссийских совещаний, проводили металлогенические и минералого-петрографические научные исследования. Основное направление деятельности – изучение золото-серебряных и медно-порфириновых рудных объектов Северо-Восточного региона в целом (в том числе и объектов ЧАО).

Сыктывкарское отделение (председатель – **А.М. Асхабов**). В отчетном году Отделением выполнялся широкий комплекс исследований в области минералогии, петрологии и учения о полезных ископаемых. При участии членов Отделения были организованы “Черновские чтения” и 30-я научная конференция “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента”, проведены Минералогические семинары, на которых с докладами выступили О.Б. Котова, И.В. Козырева, Г.В. Игнатьев (с отчетом о деятельности сыктывкарского отделения РМО за 2020 г.), В.В. Уляшев (с докладами “Структурно-фазовое состояние импактных углеродных веществ Карской астроблемы” и “Импактные углеродные вещества Карской астроблемы”), В.И. Ракин (с докладом “Время в теории роста кристаллов и принцип соответствия Бора”), Т.П. Майорова, О.В. Удоратина (с отчетом по итогам Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 90-летию ИГЕМ РАН “Породо-, минералогическое и рудообразование: достижения и перспективы исследований”, 5–9 апреля 2021 г. Москва). 17 членов Отделения участвовало в полевых экспедициях в Республике Коми и на сопредельных территориях. Члены Отделения опубликовали монографии: Гракова О.В. Алмазопроявления Среднего и Южного Тимана. Сыктывкар, 2021. 145 с.; Ракин В.И. Свободная форма кристаллов. Екатеринбург: Уро РАН, 2021.

Томское отделение (председатель – **А.В. Мананков**). При содействии Отделения были проведены VI Международная конференция “Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека”, Международная конференция молодых исследователей (аспирантов и студентов) имени академика М.А. Усова (ТПУ). Текущая работа Отделения заключалась в проведении регулярных научных семинаров (их было 5 за отчетный год). Члены Отделения приняли участие в экспедиции “Международный проект по исследованию кургана Туннуг-1” (Тува), одной из задач которой было изучение вещественного состава пород кургана. Председатель Отделения профессор А.В. Мананков награжден медалью ордена “За заслуги перед Отечеством” II степени.

Уральское отделение (председатель – **Ю.В. Ерохин**). С 17 по 24 сентября при участии Отделения была проведена XXVII Всероссийская научная конференция “Уральская минералогическая школа – 2021” на базе Уральского государственного горного университета и Института геологии и геохимии УрО РАН. Конференция прошла под де-

визом “Под знаком гидротермально-метасоматических процессов”. Для участников конференции были организованы экскурсии на Березовское золоторудное месторождение, Томинское медно-порфировое месторождение, месторождения золота в гипербазах Мурашкина гора и Золотая гора, Волковское месторождение и Воронцовское золоторудное месторождение. В ноябре выпущен очередной, уже восемнадцатый, номер периодического издания “Вестник Уральского отделения РМО”. В Вестнике представлены материалы по общим и специальным вопросам минералогии и минерации Урала и сопредельных территорий. Приведены новые данные по минералогии Сафьяновского, Липовского, Сарановского, Вишневогорского месторождений, Уральских изумрудных копей и других объектов Уральского региона.

Читинское отделение (председатель – **Г.А. Юргенсон**). В отчетном году члены Отделения (А.И. Трубачев, В.С. Салихов, А.Н. Хатькова, Е.Е. Барабашева) приняли участие в организации и проведении Международной научно-практической конференции “Кулагинские чтения: техника и технологии производства”, а также VIII Симпозиума “Минералогия и геохимия ландшафта горно-промышленных территорий” и XV Ферсмановских чтений. В связи с 40-летием Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, на базе которого функционирует Читинское отделение, две последние конференции проходили с 30 августа по 2 сентября в г. Чите одновременно с Юбилейной Всероссийской конференцией ИПРЭК СО РАН с международным участием “Эволюция биосферы и техногенез”. Симпозиум и Чтения сопровождался экскурсиями на Каменско-Черновское пегматитовое поле в окрестностях г. Чита. 2–3 сентября членами Отделения была организована экскурсия в Даурский биосферный заповедник (участок Адун-Челон) и на Шерловую Гору. Был выпущен путеводитель по Адун-Челонскому пегматитовому полю и Шерловогорскому рудному району. В Отделении велась работа по изучению истории исследования минералогии Забайкалья. Членом Отделения А.И. Трубачевым была издана научно-популярная монография “Этюды об ученых Забайкалья” – Чита: ЗабГУ. 121 с. В сентябре–октябре члены Отделения и работники Геолого-минералогического музея Забайкальского университета организовали большую фотовыставку, посвященную 100-летию со дня рождения первого профессора ЗабГУ, доктора геол.-мин. наук, заслуженного деятеля науки РСФСР, Лауреата Государственной премии СССР в области науки д. чл. РМО Л.Ф. Наркелюна, который в течение двух десятков лет возглавлял организованную им кафедру геологии ЗабГУ. Событием огромной важности стало открытие Памятника геологам Забайкалья 24 июня 2021 г. в г. Чите (рис. 1). Памятник был воздвигнут на средства Геологической общественности по инициативе Читинских отделений Российской Геологической и Минералогической обществ. 19 ноября в Забайкальской краевой универсальной научной библиотеке им. А.С. Пушкина прошли XXIII Географические чтения “Встречи путешественников”, посвященные 280-летию П.С. Палласа. В рамках чтений членами Отделения была организована выставка коллекционных образцов. Экспонировались образцы с дьюмортьеритом из Бомбохойского проявления Акшинского района Забайкальского края, описанного в работе Г.А. Юргенсона “Ювелирные и поделочные камни Забайкалья” (Новосибирск, Наука, 2001).

Якутское отделение (председатель – **З.С. Никифорова**). Деятельность Отделения осуществлялась по ряду направлений. В их числе: геология, минералогия и прогноз месторождений алмаза, благородных металлов и других типов полезных ископаемых Якутии. Объектами исследований явились арктические территории Якутии (континентальная и пришельфовая области – север Сибирского кратона), северная часть Предверхоанского краевого прогиба, Верхоанский складчато-надвиговый пояс, восточная часть Сибирской платформы, Алданский щит. При участии Отделения была проведена XI Всероссийская научно-практическая конференция “Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России” (г. Якутск).

Комиссия по истории (председатель – **Ю.Л. Войтеховский**). Опубликованы статьи на исторические темы: 1. Войтеховский Ю.Л. 100 лет Федоровскому институту // Зап. РМО. 2021. № 4; 2. Войтеховский Ю.Л. Неизвестное письмо Л.А. Попугаевой из архи-

ва профессора Д.П. Григорьева // Вестник геонаук. 2021. № 9. Ю.Л. Войтеховский выступил с научными докладами: “О важности монографических коллекций минералов, горных пород и руд” (XIII Российско-Германская сырьевая конференция, СПб, 30 апр. 2021 г.); “Переписка д. г.-м. н. С.И. Романовского и д. б. н. Р.Ф. Геккера” (XXVII межд. годичная научн. конф., посв. 130-летию со дня рожд. С.И. Вавилова, СПб филиал ИИЕТ РАН, 20 мая 2021 г.); “Орнаменты в интерьере особняка М.П. Боткина. Взгляд кристаллографа” (Межд. научно-практич. конф. “Исторические Боткинские чтения”. СПб, Гос. музей-институт семьи Рерихов. 22 июня 2021 г.); “Из переписки С.И. Романовского и Р.Ф. Геккера: неопубликованная рецензия на книгу “Александр Петрович Карпинский. 1847–1936” (Наука и техника в годы бурь и потрясений: к юбилеям А.П. Карпинского и Л.С. Берга. XLII Межд. годичная научн. конф. СПб отделения Рос. нац. комитета по истории и философии науки и техники РАН. СПбФ ИИЕТ РАН, 25–29 окт. 2021 г.). Им же были прочитаны научно-популярные доклады для абитуриентов: “Минералогия и кристаллография – науки древние и всегда молодые” (СПб, Горный университет, 15 апр. 2021 г.); “Об истории кафедр минералогии, кристаллографии, петрографии СПб Горного ун-та и Федоровского института” (СПб, Горный университет, 17 мая 2021 г.); “Минералогия и кристаллография – науки древние и всегда молодые” (СПб, Горный университет, 10 нояб. 2021 г.).

Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации (председатель – **В.Г. Кривовичев**). За отчетный период КНМНК принимала активное участие в рассмотрении и утверждении новых минералов (126 заявок). Подготовлен и опубликован обзор: В.Н. Смольянинова. Новые минералы. LXXV // Зап. РМО. 2021. Т. 150. № 6. С. 28–66. Опубликована монография: В.Г. Кривовичев. Минеральные виды. Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2021. 600 с. В монографии приведена характеристика 5539 минеральных видов.

Комиссия по органической минералогии и биоминералогии (председатель – **В.В. Гуржий**). В 2021 г. в Комиссии по органической минералогии произошли структурные изменения. Е.Н. Котельникова попросила освободить ее от руководства Комиссией и предложила на пост председателя Комиссии В.В. Гуржия (СПбГУ, каф. кристаллографии). Поступило предложение дать комиссии расширенное название: “Комиссия по органической минералогии и биоминералогии”. Оба предложения получили поддержку членов Комиссии и были утверждены на заседании Ученого совета РМО во время работы XIII съезда РМО. Члены Комиссии (А.М. Асхабов, О.А. Голованова, Е.А. Голубев, В.В. Гуржий, А.Р. Изатулина, В.В. Ковалевский, Е.Н. Котельникова, С.В. Кривовичев, С.К. Филатов, О.В. Франк-Каменецкая, В.В. Щипцов) приняли участие в работе X Национальной кристаллохимической конференции (5–9 июля, Приэльбрусье), 16-м международном симпозиуме по биоминералогии (BIOMIN XVI; 22–27 august, Hangzhou, PRC), 21-м международном симпозиуме по промышленной кристаллизации (30 august–2 september, Potsdam, Germany), Федоровской сессии (5–8 октября, СПб).

Комиссия по преподаванию (председатель – **М.В. Морозов**) оказывала информационную и организационную поддержку подготовки команды российских школьников для участия в Международной Олимпиаде по наукам о Земле (International Earth Science Olympiads, IESO), которую проводит Международная организация по образованию в области наук о Земле (International Earth Science Education Organisation, IGEO). Российская команда формировалась из старших школьников – учащихся геологических кружков и объединений разных городов. Руководители команды – заместители председателя Комиссии д. члены РМО М.Ю. Синай и М.А. Кулькова. Финансовую поддержку команде оказывал д. чл. РМО П.Б. Соколов. Заключительный этап отбора проходил в рамках Открытой олимпиады по геологии “Геосфера” Клуба Юных Геологов им. В.А. Обручева Санкт-Петербургского Дворца Творчества юных. В 2021 году отбор и Олимпиада были проведены в удаленном формате.

Комиссия по современному минералообразованию (председатель – **Г.А. Юргенсон**) провела в рамках Ферсмановских чтений заседание Комиссии по современному ми-

нералообразованию, где была рассмотрена проблема минералообразования на испарительных геохимических барьерах (на примере процессов миграции и концентрирования химических элементов в карьере бывшего Шерловогорского ГОКа). Было предложено продолжить это обсуждение в августе 2023 года во время экскурсии в этот карьер в рамках проведения XVI Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана “Рациональное природопользование”, “Современное минералообразование”.

Комиссия по технологической минералогии (председатель – **В.В. Щипцов**). В 2021 году из-за событий, связанных с пандемией, срок проведения очередного XIV Российского семинара по технологической минералогии “Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения” был перенесен на 5–6 апреля 2022 г. В ноябре 2021 г. был подготовлен циркуляр планируемого семинара и составлена предварительная программа. В октябре 2021 г. специалисты в области технологической минералогии принимали активное участие в международной конференции “Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья” (Плакинские чтения-2021), Владикавказ, СКГМИ (ГТУ), где традиционно работала самостоятельная секция “Технологическая минералогия, рудоподготовка, тонкое и сверхтонкое измельчение минерального сырья”. В 2021 году членом комиссии Е.Г. Лихниченко была представлена к защите докторская диссертация на тему “Опережающие минералогические исследования руд редких металлов – основа для прогнозирования технологических свойств и выбора оптимальных технологических решений” по специальности: 25.00.05 – Минералогия, кристаллография. Защита состоялась 03 марта 2021 года в диссертационном совете ИГЕМ РАН. Защищены также три кандидатские диссертации по технологической минералогии: “Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение” (И.Н. Петровский), представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.25 – минералогия, кристаллография; “Типоморфизм кварца Мало-Чипикетской зоны Патомского кварценосного района” (Л.Х. Галиахметова), представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – Минералогия, кристаллография; “Минералогические характеристики руды Правоурмийского месторождения олова (Хабаровский край)” (Т.А. Чикишева), представленная на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 – минералогия, кристаллография. Членами комиссии по технологической минералогии был опубликован ряд статей в журналах “Записки РМО”, “Обогащение руд”, “Разведка и охрана недр”, “Вестник геонаук”, “Горная промышленность” и др.

3. ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Вышло 6 номеров журнала “Записки Российского минералогического общества”, в которых было опубликовано 56 статей. Возобновил свою деятельность сайт журнала <https://zrmo.org/>

Сведения о публикациях региональных отделений и научных комиссий помещены в соответствующих разделах.

Report on the Russian Mineralogical Society Activities in 2021

S. A. Akbarpuran Haiyati^a, * and Yu. L. Gulbin^a

^a*Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia*

**e-mail: secretary@minsoc.ru*

Number of members and the activities of the Russian Mineralogical Society in 2021 are reported.