## МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

# МАЛЬДОНИТ И ПРОДУКТЫ ЕГО ЗАМЕЩЕНИЯ – БЕСПРИМЕСНОЕ ЗОЛОТО, ДЖОНАСОНИТ, ВИСМУТИСТЫЙ АУРОСТИБИТ В ЗОЛОТЫХ РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2022 г. почетный чл. Э. М. Спиридонов<sup>1, \*</sup>, д. чл. Н. Н. Кривицкая<sup>1</sup>, К. Н. Кочетова<sup>1</sup>, д. чл. И. А. Брызгалов<sup>1</sup>, Н. Н. Коротаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, 1, Москва ГСП-1, 119991 Россия

\*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2021 г. После доработки 14.09.2021 г. Принята к публикации 09.12.2021 г.

Позднеюрское орогенное вулканогенно-плутоногенное месторождение золота Дарасунское березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой формации размешено в мезозоилах Восточно-Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса. Месторождение включает Au-Bi-Te и послезолоторудную Sb минерализацию. Карбонат-кварц-сульфидные жилы Западного участка месторождения, сложенного в основном габброидами и габбро-амфиболитами, частично – гипербазитами, окружены ореолами лиственитов. Их богатые золотом руды формировались при пониженной активности сульфидной серы, обогащены пирротином, содержат висмутин и/или сульфосоли Pb-Bi, местами - гнезда самородного висмута и икунолита  $Bi_4S_3$ . Высокопробное самородное золото (970–925) ассоциирует с висмутином и сульфосолями Рb-Bi. В гнездах самородного висмута и икунолита вместо этого золота возник обильный мальдонит Au<sub>2</sub>Bi. Мальдонит – минерал, не содержащий Ag. При повышении активности сульфидной серы в золотоносных гидротермах мальдонит замещался срастаниями беспримесных золота и висмута, а также и висмутина. При дальнейшем и существенном повышении активности серы в золотоносных гидротермах мальдонит был массово замещен джонасонитом. В рудах Дарасунского месторождения наблюдается замещение мальдонита джонасонитом, вероятная реакция замещения:  $Au_2Bi + 5 Bi + 2 Bi_2S_3 + S_2 p - p \rightarrow 2 AuBi_5S_4$ . Состав джонасонита варьирует от существенно преобладающего в дарасунских рудах беспримесного AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub> до Au(Bi, Pb)<sub>5</sub>S<sub>4</sub> с 1-6 мас. % Pb, когда среди замещенных минералов присутствовали галенит или галеновисмутит. Таким образом, формула джонасонита отвечает  $AuBi_5S_4$ . При наложении на описанные руды Sb минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Ауростибит из псевдоморфоз по мальдониту содержит 4-10 мас. % Ві. Вероятная реакция замещения мальдонита ауростибитом: 2 Au<sub>2</sub>Bi + 6 Sb p-p + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> p-p  $\rightarrow$  4 Au(Sb, Bi)<sub>2</sub> + (Bi, Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ауростибит внутренних зон псевдоморфоз по продуктам распада мальдонита - самородным золоту и висмуту – содержит до 18 мас. % Ві.

*Ключевые слова:* мальдонит, беспримесное самородное золото, джонасонит, богатый висмутом ауростибит, вулканогенно-плутоногенное месторождение Дарасунское

**DOI:** 10.31857/S086960552202006X

Несмотря на столетнюю историю изучения крупнейшего в Забайкалье гидротермального месторождения золота Дарасунское со сложной историей формирования и обилием разнообразных минералов (Болдырев и др., 1936; Крейтер, 1940; Зенков, 1946; Фогельман, 1962; Филимонова, 1964; Туговик, 1964; Амосов, 1968; Сахарова, Кривицкая, 1970а, 6; Сахарова, 1972; Сахарова, Демидов, 1972; Тимофеевский, 1972; Петровская, 1973; Ляхов, Дмитриев, 1975; Даниэльянц, Ляхов, 1975; Зорина, 1987; Прокофьев, Зорина, 1996; Зорин и др., 1998; Кривицкая и др., 2008, 2012, 2019; Спиридонов и др., 2008а, 6, 2010, 2020; Чернышов и др., 2014 и мн. др.), оно остается недостаточно изученным. Наша статья содержит результаты изучения руд Западного участка месторождения, отличающихся с разнообразием минералов золота. Это руды жил 4 и 5 Электрической и Пирротиновой, в которых на золото-висмутовую минерализацию с самородным висмутом наложена после золоторудная сурьмяная минерализация с самородной сурьмой. Мальдонит, беспримесное самородное золото, джонасонит, богатый висмутом ауростибит в рудах месторождения Дарасунское установили авторы статьи.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены образцы богатых руд Западного участка месторождения Дарасунское, собранные в подземных шахтных выработках М.С. Сахаровой, Н.Н. Кривицкой, В.Г. Демидовым и их сотрудниками. Методы изучения руд стандартные. Химический состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ аналитиком- исследователем Н.Н. Коротаевой; ею же получены электронные фотографии.

## МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДАРАСУНСКОЕ

Забайкалье — южное "подбрюшье" дорифейской Восточно-Сибирской платформы, коллаж фрагментов складчатых структур байкалид, каледонид, герцинид и мезозоид. Месторождение Дарасунское расположено в мезозоидах Восточного Забайкалья, в зоне влияния глубинного Монголо-Охотского разлома, разделяющего герциниды Малхано-Яблоневой зоны и мезозоиды Монголо-Охотского складчатого пояса (Зорин и др., 1998). Фундамент мезозоид образуют тектонические блоки байкалид, каледонид и герцинид. Толщи позднего рифея — венда — палеозоя, метаморфизованные в условиях от фации зеленых сланцев до амфиболитовой фации, содержат мелкие тела гипербазитов и пронизаны относительно крупными интрузивами габброидов и гранитоидов ранне-, средне- и позднепалеозойского возраста, слагающими основной объем рудного поля Дарасун.

Рудное поле находится в пределах мезозойского орогенного Северо-Даурского сводового поднятия, выделенного Н.А. Фогельман (1962), и приурочено к зоне сочленения протяженных разломов — Дарасуно-Восходинского восток-северо-восточного простирания и северо-западного Балейско-Дарасунского (Фогельман, 1962; Тимофеевский, 1972; Зорина, 1987).

Рудное поле слагают преимущественно калиевые граниты пермского возраста, палеозойские кварцевые диориты и разнообразные мигматизированные и гранитизированные породы (Центральный, Восточный и Северный участки месторождения), преимущественно габброиды, габбро-амфиболиты и подчиненные гипербазиты (Западный участок). Те и другие прорваны паукообразными малыми интрузивами резко порфировидных кварцевых монцонитов, кварцевых сиенито-диоритов и граносиенитов, дайками гранитоид- и монцонит-порфиров, микромонцонитов, субвулканическими телами, покровами и трубками взрыва латитов, риолитов и трахириолитов рудоносного амуджиканского вулкано-плутонического монцонит-латит-трахириолитового комплекса позднеюрского возраста (Фогельман, 1962; Тимофеевский, 1972; Туговик, 1984; Зорина, 1987; Чернышов и др., 2014). Богатый калием состав рудовмещающих толщ и пород рудоносного магматического комплекса, вероятно, предопределили обилие в дарасунских рудах висмута и свинца.

Дарасунское месторождение — голотип орогенной гидротермальной вулканогенноплутоногенной березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой формации (Спиридонов и др., 2008а, б, 2010). Возраст месторождения позднеюрский (Чернышов и др., 2014). Месторождение парагенетически связано с амуджиканским вулкано-плутоническим комплексом латитового типа. Характерен однотипный стиль развития магматических и гидротермальных рудных образований: и те, и другие формировались в обстановке резко изменчивого давления, в условиях то закрытой, то открытой системы (Спиридонов и др., 2008а).

Для рудных тел характерны явления телескопирования. Рудные тела и залежи месторождения слагают минеральные агрегаты трех основных гидротермальных руднометасоматических формаций: 1) кварц-турмалиновой, 2) березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой (средне- и низкотемпературные карбонат-сульфиднокварцевые жилы выполнения с Au-Ag-As-Cu-Sb-Pb-Bi-Te минерализацией), 3) послезолоторудной сурьмяной (джаспероидной) (Крейтер, 1940; Зенков, 1946; Филимонова, 1964; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972; Даниельянц, Эпов, 1974; Ляхов, Дмитриев, 1975; Даниельянц, Ляхов, 1975; Зорина, 1987; Прокофьев, Зорина, 1996; Спиридонов и др., 2010). Изотопный состав свинца золоторудной и сурьмяной минерализации идентичен и близок к составу свинца рудовмещающих калиевых биотитовых гранитов пермского возраста с монацит-ксенотимовой ассоциацией акцессорных минералов (Кривицкая и др., 2019). Становление золоторудной и сурьмяной формаций завершило внедрение даек лампрофиров (Даниэльянц, Ляхов, 1975), после которых возникли локальные проявления низкотемпературной телетермальной жильной кварц-кальцитовой минерализации с марказитом, флюоритом, реальгаром, аурипигментом и эпигенетичная метаморфогенно-гидротермальная минерализация с цеолитами, палыгорскитом, ангидритом и точилинитом.

Кварц-турмалиновая формация возникла при 590-450-320 °C и резко изменчивом давлении (1.5-0.07 кбар), из кипящих растворов и рассолов KCl-NaCl с соленостью до 45-50%, содержащих до 3.5 моль СО<sub>2</sub>/кг раствора. Более поздняя золоторудная березит-лиственитовая кварц-карбонат-сульфидная формация возникла из растворов с соленостью менее 3-10% при 370-320-190 °С (Ляхов, Дмитриев, 1975; Прокофьев, Зорина, 1996). Верхний предел образования березитов-лиственитов и раннего кварца - 370 °C (Ляхов, Дмитриев, 1975), что коррелируется с экспериментальной оценкой верхнего предела устойчивости березитов-лиственитов — 380 °С (Зарайский, 1992). Диапазон формирования березитов-лиственитов с Мд-содержащим сидеритом, сложно осцилляционно-зональным анкеритом-доломитом и пиритом (или пирротином) – 370–320 °C. Один из главных рудных минералов дарасунских руд – ранний сернистый арсенопирит возник при ~320–300 °C (Ляхов, Дмитриев, 1975). Более поздняя кварц-карбонатная (анкерит, доломит, сидерит) ассоциация с поздним пиритом (или пирротином), арсенопиритом, железистым сфалеритом, халькопиритом (кубанитом), галенитом возникла при ~280-220 °C; бурнонит и замещающие его блеклые руды ряда теннантит-тетраэдрит при ~240-230-210 °C; сульфосоли Pb-Bi – при ~225-210 °C; самородное золото – при ~230–200 °C; теллуриды Au–Ag – при ~205–190 °С (Ляхов, Дмитриев, 1975).

Рудные тела Восточного и Центрального участков размещены в основном среди гранитоидов и окружены ореолами березитов. Основные сульфиды — пирит и арсенопирит, много сфалерита, галенита, бурнонита, блеклых руд, сложных сульфидов Bi—Pb. Рудные тела Западного участка размещены среди габброидов с включениями гипербазитов,



**Рис. 1.** Жила 5 Электрическая (далее на рисунках – она же). Пластинчатые выделения икунолита. Икунолит распался на висмутин и висмут. Изображения: слева – в отраженном свете при одном николе, справа – в отраженных электронах.

**Fig. 1.** Vein N $_{0}$  5 "Elektricheskaya" (further on the figures- the same). Plate-shaped segregations of ikunolite. Ikunolite disintegrated into bismuthinite and bismuth. Left – in reflected light, without analyzer. Right – BSE image.

окружены ореолами лиственитов, основные сульфиды — пирит, пирротин, халькопирит, кубанит и арсенопирит, в рудных жилах нередок магнетит и даже гематит. Основные минералы висмута — висмутин и галеновисмутит, местами развиты гнезда самородного висмута и икунолита  $Bi_4S_3$  (рис. 1). Это типичный пример зональности по составу рудовмещающей среды. Особенно широко самородный висмут и икунолит развиты в рудных жилах 4 и 5 Электрической и Пирротиновой Западного участка. Золотые руды Западного участка, в отличие от остальных, содержат заметное количество теллуридов и сульфотеллуридов висмута.

Сурьмяная минерализация относительно широко развита на Центральном и Восточном участках, где она представлена жилами и прожилками мощностью от первых мм (чаще) до нескольких десятков см, секущими под различными углами золото-сульфидно-кварцевые и кварц-турмалиновые жилы, нередко ориентированными вдоль зальбандов этих жил, а также слагает цемент брекчий из обломков золоторудных жил. Ее более ранние образования – рисовидный кварц, минералы ряда иорданит-геокронит-шульцит, сфалерит, галенит, арсенопирит, теннантит-тетраэдрит, кальцит; более поздние – рисовидный кварц, маложелезистый сфалерит, сульфосоли Pb-Sb, Mn–Mg-содержащий сидерит, антимонит и бертьерит. Дарасунский тренд сульфосолей Pb—Sb: буланжерит  $\rightarrow$  семсейит  $\rightarrow$  моелоит  $\rightarrow$  плагионит  $\rightarrow$  джемсонит  $\rightarrow$  цинкенит  $\rightarrow$  фюлёппит типичен для послемагматических гидротермальных месторождений золота (Филимонова, 1964; Кривицкая и др., 2019; Спиридонов и др., 2020). Температура отложения рисовидного кварца и сульфосолей Pb-Sb - 190-130 °C (Ляхов, Дмитриев, 1975). На Западном участке сурьмяная минерализация развита в меньшей степени, ее состав иной: халькостибит CuSbS<sub>2</sub> (Сахарова, Кривицкая, 1970б), виллиамит (Co,Ni)SbS, брейтгауптит NiSb (Сахарова, Кривицкая, 1970а), нисбит NiSb<sub>2</sub>, ульманнит NiSbS, редкая самородная сурьма, ауростибит AuSb<sub>2</sub> (Спиридонов и др., 2010), продукты замещения галенита и галеновисмутита сурьмянистыми растворами: семсейит, моелоит (преобладает), гетероморфит, плагионит (все висмут-содержащие).



**Рис. 2.** Реликты мальдонита (табл. 1, ан. 1, 2, 3) среди продуктов замещения мальдонита агрегатом кристаллов беспримесных самородного золота (светло-серое) и самородного висмута (белый), а также висмутина (черный). Галенит – темно-серый. Изображения в отраженных электронах.

**Fig. 2.** Relics of maldonite (Table 1, an. 1, 2, 3) among products of the maldonite replacement by aggregates of pure gold (light gray), pure bismuth (white) and bismuthinite (black). Galenite – dark gray. BSE image.

## МАЛЬДОНИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУНСКОЕ

Мальдонит Au<sub>2</sub>Bi, открытый в золото-кварцевых жилах месторождения Мальдон, залегающих в калийных гранитах Австралии (Ulrich, 1870), считался крайне редким минералом (Петровская, 1973; Ramdohr, 1982). Возможно, это кажущая редкость, т.к. мальдонит устойчив в поле стабильности пирротина (Barton, Skinner, 1979). К настоящему времени мальдонит установлен в десятках гидротермальных золоторудных месторождений, как плутоногенных, так и вулканогенно-плутоногенных (Boyer, Picot, 1963; Pianton et al., 1994; Прокуронов и др., 1978; Громова и др., 1979; Сахарова и др., 1983; Гамянин и др., 1986; Альшевский, 2001; Спиридонов и др., 2008а; Birch, Ciobanu, 2009). В этих месторождениях мальдонит возник при воздействии золотоносных растворов на самородный висмут или минералы, которые легко распадаются с выделением самородного висмута, — икунолит или хедлиит. Наши наблюдения показали, что мальдонит — один из распространенных минералов золотых руд жил 4 и 5 Электрической и Пирротиновой Западного участка.

В карбонат-сульфидно-кварцевых жилах Западного участка самородное золото первой продуктивной ассоциации с пробностью 970—925 находится в срастаниях с висмутином и галеновисмутитом (Кривицкая и др., 2012); самородного висмута и мальдонита в этих срастаниях нет. В жилах 4 и 5 Электрической и Пирротиновой Западного участка в гнездах самородного висмута и икунолита вместо этого самородно-го золота развит обильный мальдонит — продукт замещения самородного висмута под действием золотоносных гидротерм. Таким образом, самородное золото I и синхронный мальдонит возникли позже сульфидов висмута, их ассоциации с висмутином — сонахождение, а не парагенез.

Мальдонит — минерал не устойчивый. Небольшого размера участки мальдонита сохранились среди продуктов его деструкции — в беспримесном самородном золоте (рис. 2) и среди продуктов его замещения — в джонасоните (рис. 3). Форма и размер выделений мальдонита в дарасунских рудах определялись формой (неправильной) и размером (до 50 мкм) выделений самородного висмута, который был замещен мальдонитом. Размер гнезд мальдонита достигет 350 мкм (рис. 2).



**Рис. 3.** Крупное ксеноморфное выделение мальдонита среди кристаллов кварца, арсенопирита и пирротина (черные), замещенное срастаниями беспримесных самородного золота (светло-серое) и самородного висмута (белый), а также висмутина (темный). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 3.** Large xenomorphic segregation of maldonite among crystals of quartz, arsenopyrite and pyrrhotite (black); maldonite is replaced by intergrowths of fine gold (light gray), pure bismuth (white) and bismuthinite (dark). BSE image.

Состав дарасунского мальдонита достаточно устойчив:  $Au_{1.99-2.005}Bi_{1.01-0.995}$  (табл. 1, ан. 1–5), средний состав отвечает формуле  $Au_{1.995}Bi_{1.005}$ .

# БЕСПРИМЕСНОЕ САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУНСКОЕ

Крупнейший знаток минералогии золота Н.В. Петровская считала, что в рудах эндогенных месторождений беспримесного самородного золота нет, что это – гиперген-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) мальдонита жилы 5 Электрической. Западный участок месторождения Дарасун

 Table 1. Chemical composition of maldonite (wt %) from the vein 5 "Elektricheskaya", western part of Darasun deposit

Компонент	1	2	3	4	5
Au	64.14	64.92	64.51	64.09	65.47
Bi	34.04	34.56	34.50	34.43	35.54
Сумма	98.18	99.48	99.01	98.52	101.01
		Число атомо	в в формуле		•
Au	2.005	2.00	2.00	1.995	1.99
Bi	0.995	1.00	1.00	1.005	1.01
Сумма	3				

Примечание. Ag, Cu, Pb, Sb, Hg, Se - не обнаружены.



**Рис. 4.** Замещение мальдонита (табл. 1, ан. 4 и 5) и продуктов его деструкции – беспримесных самородного золота (Au) и самородного висмута джонасонитом (светло-серый). Изображение в отраженных электронах. **Fig. 4.** Replacement of maldonite (Table 1, an. 4, 5) and products of its destruction – fine gold (Au) and pure bismuth – by jonassonite (light gray). BSE image.

ное образование (Петровская, 1973). Э.М. Спиридонов установил такое золото в рудах плутоногенного золото-теллуридного месторождения Северное Аксу (север Центрального Казахстана) в шахтных выработках на глубине 100–250 м. В этих рудах беспримесное 1000-пробное самородное золото развито в срастаниях с теллуровисмутитом, тетрадимитом и калаверитом. Крайне высоко пробное золото (995–985) находится в тех же рудах, но без калаверита; вероятно, калаверит вобрал последние остатки серебра из золотоносных гидротерм (Спиридонов, 1995, 2015).

Беспримесное (1000-пробное) самородное золото жилы 5 Электрическая Западного участка Дарасуна, в составе которого не обнаружены примеси Ag, Cu, Hg, Bi, Te, Sb, Pd, Pt, рассматривается как продукт распада мальдонита, замещения мальдонита срастаниями самородного золота и беспримесного самородного висмута, а также висмутина (рис. 2 и 3). Выполнено более 10 анализов такого самородного золота. Форма его выделений варьирует от неправильной до близкой к кубооктаэдру (рис. 2, *a*). Размер его выделений – до 100 мкм (рис. 2, 3).

## ДЖОНАСОНИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУНСКОЕ

Сложный сульфид золота и висмута состава AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>, устойчивый при весьма высокой активности сульфидной серы (Barton, Skinner, 1979), описывался неоднократно (Dobosi, Nagy, 1989, и др.). Как новый, этот минерал, названный джонасонитом, с составом Au(Bi, Pb)<sub>5</sub>S<sub>4</sub> опубликован в работе (Paar et al., 2006). Джонасонит развит в рудах вулканогенных и вулканогенно-плутоногенных месторождений золота.

В дарасунских рудах джонасонит установили Н.Н. Кривицкая и Э.М. Спиридонов (Кривицкая и др., 2008; Спиридонов и др., 2008а). В этих рудах наблюдается непосредственное замещение мальдонита джонасонитом (рис. 4).

Массовое замещение мальдонита джонасонитом произошло при дальнейшем и существенном повышении активности сульфидной серы в золотоносных гидротермах. В



**Рис. 5.** Обильный джонасонит насыщенного серого цвета, слагающий псевдоморфозы по мальдониту в агрегате висмутина (голубоватый) и самородного висмута (белый). Вверху – крупный кристалл арсенопирита. Изображение в отраженном свете при одном николе.

**Fig. 5.** Abundant jonassonite, of saturated grayish color, forming pseudomorphs after maldonite in aggregate of bismuthinite (bluish) and bismuth (white). At the top - large arsenopyrite crystal. Image in reflected light, without analyzer.

отдельных участках руд жилы 5 Электрическая Западного участка джонасонит — один из распространенных рудных минералов. Поскольку джонасонит — это редкий минерал, было желательно показать разнообразие форм его выделений и его особенности в отраженном свете (рис. 5–9). Форма и размер выделений джонасонита лимитировались параметрами кристаллов мальдонита.

Ранее считали, что джонасонит оптически не отличим от висмутина (Paar et al., 2006; Кривицкая и др., 2008; Спиридонов, 2008а). Наблюдения на более обширном материале показали, что цвет джонасонита в отраженном свете заметно более насыщенный, а двуотражение слабее, чем у висмутина (рис. 5, 6).

Поскольку дарасунские руды богаты джонасонитом, был детально изучен его химический состав. В табл. 2 и 3 приведены 16 представительных анализов джонасонита, не содержащего свинец, из выполненных 54 анализов (рис. 10).

Состав дарасунского джонасонита, не содержащего свинец, близок к теоретическому, из примесей минерал содержит менее 0.5 мас. % Sb; вариации его состава  $Au_{0.99-1.005}(Bi_{4.92-5.005}Sb_{0-0.045})_{4.98-5.00}S_{3.995-4.045};$  средний состав –  $Au_{1.00}(Bi_{4.98}Sb_{0.015})_{4.995}S_{4.005}$ . В табл. 4 и 5 приведены 16 анализов джонасонита, содержащего от 1 до 6 мас. % Pb; джонасонит такого состава возник, когда среди замещенных минералов присутствовали галенит или галеновисмутит. В составе этого джонасонита отчетливо проявлен изоморфизм Bi–Pb. Вариации состава Pb-содержащего джонасонита



**Рис. 6.** Обильный джонасонит насыщенного сероватого цвета, слагающий псевдоморфозы по мальдониту в агрегате висмутина (голубоватый) и самородного висмута (белый). Изображение в отраженном свете при одном николе.

**Fig. 6.** Abundant jonassonite, of saturated grayish color, forming pseudomorphs after maldonite in aggregate of bismuthinite (bluish) and bismuth (white). Image in reflected light, without analyzer.



**Рис. 7.** Обильный джонасонит (светло-серый), слагающий псевдоморфозы по мальдониту в агрегате висмутина (темно-серый) и самородного висмута (белый); протофаза – пластинчатый икунолит. Черное – кварц, карбонаты, пиирротин, халькопирит, арсенопирит. Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 7.** Abundant jonassonite, of saturated grayish color, forming pseudomorphs after maldonite in aggregate of bismuthinite (bluish) and bismuth (white); the primary phase – laminated ikunolite. Black – quartz, carbonates, pyrrhotite, chalcopyrite and arsenopyrite. BSE image.

 $Au_{0.99-1.01}(Bi_{4.595-4.94}Pb_{0.06-0.395}Sb_{0-0.03})_{4.985-5.015}S_{3.985-4.015};$  средний состав минерала отвечает  $Au_{1.00}(Bi_{4.785}Pb_{0.20}Sb_{0.005})_{4.995}S_{4.005}$  (табл. 4, 5).

В целом, состав дарасунского джонасонита варьирует от существенно преобладающего беспримесного  $AuBi_5S_4$  (рис. 10) до  $Au(Bi, Pb)_5S_4$  с 1–6 мас. % Pb, когда среди замещенных минералов присутствовали галенит или галеновисмутит.

Таким образом, формула минерала джонасонита отвечает AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>.



**Рис. 8.** Обильный джонасонит (светло-серый), слагающий псевдоморфозы по мальдониту в агрегате висмутина (темно-серый) и самородного висмута (белый). Черное – кварц, карбонаты, пирротин, арсенопирит, халькопирит. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 8. Abundant jonassonite, of saturated grayish color, forming pseudomorphs after maldonite in aggregate of bismuthinite (bluish) and bismuth (white). Black - quartz, carbonates, pyrrhotite, chalcopyrite and arsenopyrite are black. BSE image.

Вероятная реакция образования джонасонита — это реакция замещения мальдонита джонасонитом:  $Au_2Bi + 5 Bi + 2 Bi_2S_3 + S_2 p-p \rightarrow 2 AuBi_5S_4$ .

Местами агрегаты джонасонита с висмутином и самородным висмутом брекчированы. Их обломки сцементированы и частично замещены срастаниями сульфосолей Pb—Bi с заметной примесью сурьмы, преимущественно козалитом и кобеллитом (рис. 11), с которыми часто ассоциирует серебристое золото II.

Местами агрегаты с джонасонитом пересечены прожилками козалита и кобеллита с теллуржозеитом и серебристом золотом II. Эти после джонасонитовые образования — производные более дифференциированных и низкотемпературных золотоносных гидротерм, в которых произошло накопление Sb, Ag, Te. Еще более поздние образования золотых руд Западного участка — богатое серебром самородное золото III (и электрум), с которыми ассоциируют гессит Ag<sub>2</sub>Te, петцит AuAg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub> и цумоит Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (Кривицкая и др., 2012).

## БОГАТЫЙ ВИСМУТОМ АУРОСТИБИТ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУНСКОЕ

Интерметаллид золото и сурьмы — ауростибит AuSb<sub>2</sub> развит во многих десятках месторождений золота Якутии, Казахстана, Узбекистана, Чехии, Франции, Финляндии, Южной и Центральной Африки, Австралии, российского Дальнего Востока, Забайка-



Рис. 9. Обильный джонасонит (светло-серый), слагающий псевдоморфозы по мальдониту в агрегате висмутина (темно-серый) и самородного висмута (белый). Изображения в отраженных электронах. Fig. 9. Abundant jonassonite (light gray) forming pseudomorphs after maldonite in aggregate of bismuthinite (dark gray) and bismuth (white). BSE image.

лья (Graham, Kaiman, 1952; Назьмова и др., 1975; Индолев, Жданов, 1975; Громова и др., 1979; Ramdohr, 1982; Спиридонов и др., 1986, 2010; Ashley et al., 1990; Суплецов, Жданов, 1992; Dill et al., 1995; Ortega et al., 1996; Нуtönen, 1999; Альшевский, 2001; Амузинский и др., 2001). Ауростибит устойчив в поле стабильности пирротина (Barton, Skinner, 1979). Развит в гидротермальных гипабиссальных плутоногенных, вулка-

Компонент	6	7	8	9	10	11	12	13
Au	14.67	14.37	14.64	14.40	14.14	14.26	14.10	14.51
Bi	77.83	75.19	77.76	75.98	75.23	75.89	74.91	76.56
Sb	нпо	0.21	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.41
S	9.56	9.35	9.54	9.37	9.23	9.30	9.25	9.50
Сумма	102.06	99.12	101.94	99.75	98.60	99.45	98.26	100.96
		Чи	сло атомо	в в форм	уле			
Au	1.005	1.005	1.005	1.005	1.00	1.00	1.00	1.00
Bi	4.995	4.95	5.00	4.99	5.00	5.00	4.985	4.95
Sb	_	0.03	—	—	—	—	—	0.045
Bi + Pb + Sb	4.995	4.98	5.00	4.99	5.00	5.00	4.985	4.995
S	4.00	4.015	3.995	4.01	4.00	3.995	4.015	4.005

Таблица 2. Химический состав (мас. %) джонасонита жилы 5 Электрической. Западный участок месторождения Дарасун

**Table 2.** Chemical composition of jonassonite (wt %) from the vein 5 "Elektricheskaya", western part of Darasun deposit

Примечание. Здесь и далее "нпо" – ниже предела обнаружения. Рb, Ag, Se – не обнаружены.

Компонент	14	15	16	17	18	19	20	21
Au	14.28	14.20	14.27	14.17	14.48	14.27	14.42	14.33
Bi	76.10	75.89	76.94	75.48	76.58	75.06	76.63	76.39
Sb	нпо	нпо	нпо	нпо	0.29	0.35	0.21	0.42
S	9.35	9.29	9.39	9.29	9.48	9.47	9.49	9.46
Сумма	99.73	99.38	100.60	98.94	100.83	97.86	100.75	100.54
			Число а	томов в фо	ормуле			
Au	1.00	1.00	1.00	0.995	0.995	0.995	0.99	0.99
Bi	5.00	5.005	4.99	4.995	4.965	4.92	4.97	4.96
Sb	—	_	_	_	0.03	0.045	0.025	0.045
Bi + Sb	5.00	5.005	4.99	4.995	4.995	4.965	4.995	5.005
S	4.00	3.995	4.01	4.005	4.005	4.045	4.01	4.005

Таблица 3. Химический состав (мас. %) джонасонита жилы 5 Электрической. Западный участок месторождения Дарасун

Table 3. Chemical composition of jonassonite (wt %) from the vein 5 "Elektricheskaya"

ногенно-плутоногенных и телетермальных, изредка в вулканогенных, а также в метаморфизованных месторождениях. Ауростибит — реакционный минерал. Во многих плутоногенных и телетермальных Au-Sb месторождениях ауростибит образуется при воздействии сурьмянистых гидротерм, отлагающих самородную сурьму, на самород-



**Рис. 10.** Гистограмма содержаний свинца (n = 54) в джонасоните жилы 5 Электрическая. **Fig. 10.** Vein No 5 "Elektricheskaya". Histogram of lead content in jonassonite (n = 54).

Компонент	22	23	24	25	26	27	28	29
Au	14.53	14.47	14.60	14.29	14.20	14.39	14.38	14.44
Bi	76.59	75.34	75.80	73.87	72.97	73.90	72.45	74.16
Pb	0.94	1.66	2.07	2.28	2.34	2.43	2.72	2.81
Sb	нпо	0.10	нпо	нпо	0.19	0.24	нпо	нпо
S	9.52	9.49	9.56	9.38	9.29	9.46	9.29	9.45
Сумма	101.56	101.06	102.03	99.82	98.99	100.42	98.84	100.86
			Число ат	омов в фор	рмуле			
Au	1.00	1.00	1.00	1.00	0.995	0.995	1.01	1.00
Bi	4.94	4.875	4.865	4.84	4.82	4.805	4.80	4.815
Pb	0.06	0.11	0.135	0.155	0.16	0.16	0.18	0.185
Sb	—	0.01	—	—	0.025	0.03	—	—
Bi + Pb + Sb	5.00	4.995	5.00	4.995	5.005	4.9956	4.98	5.00
S	4.00	4.005	4.00	4.01	4.00	4.01	4.01	4.00

Таблица 4. Химический состав (мас. %) свинец-содержащего джонасонита жилы 5 Электрической. Западный участок месторождения Дарасун Table 4. Chemical composition of the lead-bearing jonassonite (wt %) from the vein 5 "Elektricheskaya"

Примечание. Ag, Se – не обнаружены.

Таблица 5. Химический состав (мас. %	) свинец-содержащего джонасонита жилы 5 Электриче-
ской. Западный участок месторождения	я Дарасун

Table 5.	. Chemical	l compositio	n of the le	ad-bearing	jonassonite	(wt %)	from the vein 5	"Elektrichesk	caya",
western	part of Da	arasun depos	sit						

Компонент	30	31	31	33	33	35	36	37
Au	14.41	14.24	14.57	14.24	14.53	14.20	14.28	14.36
Bi	73.68	71.72	74.61	71.38	73.77	71.48	71.02	69.39
Pb	3.19	3.30	3.50	3.53	3.72	4.01	4.63	5.89
Sb	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.24	нпо	нпо
S	9.45	9.26	9.53	9.23	9.55	9.34	9.35	9.27
Сумма	100.73	98.52	102.21	98.38	101.57	99.27	99.28	98.91
	I	Число а	гомов в ф	ормуле				
Au	1.00	1.01	0.995	1.01	1.00	0.995	1.00	1.01
Bi	4.79	4.765	4.795	4.75	4.75	4.705	4.68	4.595
Pb	0.21	0.22	0.225	0.235	0.24	0.265	0.31	0.395
Sb	-	_	_	_	_	0.03	_	_
Bi + Pb + Sb	5.00	4.985	5.02	4.985	4.99	5.00	4.99	4.99
S	4.00	4.005	3.985	4.005	4.01	4.005	4.01	4.00

Примечание. Ag, Se – не обнаружены.



**Рис. 11.** Обломки агрегата джонасонит (светло-серый) + висмутин (темно-серый) + самородный висмут (белый) сцементированы и замещаются козалитом (ровный серый) в срастании с кобеллитом (темно-серые ромбовидные кристаллы вверху). Черное – кварц, карбонаты, арсенопирит, пирротин, халькопирит. Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 11.** Fragments of the aggregate of jonassonite (light gray) + bismuthinite (dark gray) + bismuth (white) cemented and replaced by cosalite (gray) in association with kobellite (dark gray rhomboid crystals at the top). Black – quartz, carbonates, pyrrhotite, chalcopyrite and arsenopyrite. BSE image.

ное золото (Спиридонов, 1995). П. Рамдор полагал, что ауростибит образуется при воздействии любых сурьму-содержащих гидротерм на самородное золото (Ramdohr, 1982). Это не так. При воздействии на золотые руды сурьмянистых гидротерм, отлагающих антимонит или бертьерит, ауростибит не образуется. Ауростибит плутоногенных месторождений иногда содержит до 3 мас. % As (Назьмова и др., 1975). Ауростибит метаморфизованных месторождений золота содержит до 5 мас. % As и до 4 мас. % Bi (Hytönen, 1999).

В дарасунских рудах наряду со стандартным ауростибитом с ~1 мас. % Ві, заместившим самородное золото, развит ауростибит, заместивший мальдонит и содержащий до 10 мас. % Ві (Спиридонов и др., 2010). Ниже приведенные результаты подтверждают эти оценки.

При наложении на золотые руды жил 4 и 5 Электрическая и Пирротиновая Западного участка с мальдонитом, беспримесным самородным золотом, самородным висмутом и джонасонитом Sb минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Ауростибит из псевдоморфоз по самородному золоту I содержит 1–3 мас. % Ві и до 1.5 мас. % Аs. В этих же рудах относительно широко распространены псевдоморфозы ауростибита по мальдониту. Их размер обычно менее 30 мкм, форма от неправильной до ромбовидной. Ауростибит из псевдоморфоз по мальдониту содержит 4–10 мас. % Ві и от следов до 1.5 мас. % Аs (табл. 6, ан. 38–45; табл. 7, ан. 46–51). Вариации состава ауростибита из псевдоморфоз по

Таблица 6. Химический состав (мас.	%) висмутистого	ауростибита жи	лы Пятой	Электрической.
Западный участок месторождения Д	арасун			

		-						
Компонент	38	39	40	41	42	43	44	45
Au	43.42	43.53	45.69	43.55	44.81	43.68	43.41	42.40
Sb	51.30	51.08	53.43	50.15	50.87	49.70	48.69	47.08
Bi	4.97	5.25	2.49	5.28	3.17	7.43	4.60	8.81
As	нпо	нпо	1.16	нпо	1.44	нпо	1.26	нпо
Сумма	99.69	99.86	102.77	98.98	100.29	100.81	97.96	98.29
	1 1	τ	Іисло атом	ов в форм	иуле		1 1	l.
Au	0.995	1.00	1.00	1.01	1.01	1.005	1.005	1.005
Sb	1.895	1.89	1.885	1.875	1.84	1.835	1.81	1.80
Bi	0.11	0.11	0.05	0.115	0.065	0.16	0.10	0.195
As	-	—	0.065	_	0.085	—	0.075	_
Sb + Bi + As	2.005	2.00	2.00	1.99	1.99	1.995	1.995	1.995

**Table 6.** Chemical composition of the bismuth-bearing aurostibite (wt %) from the vein 5 "Elektricheskaya", western part of Darasun deposit

Примечание. Pb, Ag, Se – не обнаружены.

Таблица 7.	Химичес	ский соста	в (мас.	%) висм	утистого	аурости	бита	жилы	Пятой	Элект	ричес	ской.
Западный	участок м	иесторожд	ения Да	арасун								
							- · · ·	-				

Table 7. Chemical composition of	of the bismuth-bearing	gaurostibite (wt %)	from the vein 5	"Elektricheska-
ya", western part of Darasun de	posit			

. , 1		1						
Компонент	46	47	48	49	50	51	52	53
Au	43.16	42.70	42.62	42.73	42.39	42.61	41.21	40.55
Sb	48.17	47.35	47.87	47.59	47.09	47.21	41.52	39.54
Bi	9.09	9.21	9.33	9.49	9.57	9.83	16.51	17.79
As	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Сумма	100.42	99.26	99.82	99.81	99.05	99.65	99.24	97.88
	1	1	Число ат	гомов в фо	рмуле	1	1	1
Au	1.00	1.005	0.995	1.00	1.00	1.00	1.00	1.005
Sb	1.800	1.795	1.80	1.79	1.79	1.785	1.625	1.58
Bi	0.20	0.20	0.205	0.21	0.21	0.215	0.375	0.415
As	—	—	—	_	—	_	—	—
Sb + Bi + As	2.00	_	_	_	_	_	_	_

Примечание. Pb, Ag, Se – не обнаружены.



**Рис. 12.** Зональная псевдоморфоза богатого висмутом ауростибита (табл. 6, ан. 38; табл. 7, ан. 47, 51, 53) по мальдониту и продуктам его деструкции — беспримесным самородному золоту (Au) и самородному висмуту (Bi). Темно-серый — сурьмянистый висмутин. Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 12.** Zonal pseudomorph of the rich-in-bismuth aurostibite (Table 6, an. 38; Table 7, an. 47, 51, 53) after maldonite and products of its destruction – fine gold (Au) and pure bismuth (Bi). Dark gray – antimony-bearing bismuthinite. BSE image.

мальдониту  $Au_{0.995-1.01}(Sb_{1.785-1.895}Bi_{0.065-0.215}As_{0-0.085})_{1.99-2.005}$ ; средний состав минерала отвечает формуле  $Au_{1.00}(Sb_{1.83}Bi_{0.155}As_{0.015})_{2.00}$  (табл. 6, 7). Вероятная реакция замещения мальдонита ауростибитом при воздействии поздних сурьмянистых гидротерм:  $2 Au_2Bi + 6 Sb p-p + Sb_2S_3 p-p \rightarrow 4 Au(Sb,Bi)_2 + (Bi,Sb)_2S_3$ . Эта реакция объясняет появление висмутина в составе дарасунской сурьмяной минерализации.

Ауростибит внутренних зон псевдоморфоз по продуктам распада мальдонита – самородным золоту и висмуту содержит рекордное количество – до 18 мас. % Bi (рис. 12, табл. 7, ан. 53). Состав такого ауростибита  $Au_{1.00-1.005}(Sb_{1.58-1.625}Bi_{0.375-0.415})_{1.995-2.00}$ ; средний состав минерала отвечает формуле  $Au_{1.00}(Sb_{1.605}Bi_{0.395})_{2.00}$  (табл. 7, ан. 52–53).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Орогенное вулканогенно-плутоногенное березит-лиственитовое золото-сульфидно-кварцевое месторождение Дарасунское, размещенное в Восточно-Забайкальском сегменте мезозоид Монголо-Охотского складчатого пояса, включает золото-висмутовую и послезолоторудную сурьмяную минерализацию. В рудах жил 4 и 5 Электрическая и Пирротиновая Западного участка месторождения, залегающих среди габброидов и гипербазитов, содержащих самородный висмут и икунолит, при образовании первой продуктивной минеральной ассоциации – при наложении золотоносных гидротерм возник обильный мальдонит Au<sub>2</sub>Bi. В дальнейшем, при небольшом росте активности сульфидной серы в золотоносных гидротермах, часть мальдонита была замещена срастаниями беспримесных самородных золота и висмута. Далее, при значительном росте активности серы в золотоносных гидротермах, большая часть мальдонита была псевдоморфно замещена джонасонитом AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>. В дарасунских рудах наблюдается прямое замещение мальдонита джонасонитом, вероятная реакция: Au<sub>2</sub>Bi + 5 Bi + 2 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + S<sub>2</sub> p-p  $\rightarrow$  2 AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>. Состав джонасонита варьирует от преобладающего в дарасунских рудах беспримесного AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub> до Au(Bi,Pb)<sub>5</sub>S<sub>4</sub> с 1–6 мас. % Pb, когда среди замещенных минералов присутствовали галенит или галеновисмутит. Таким образом, формула минерала джонасонита отвечает AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub>.

При наложении на описанные руды Sb минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Ауростибит псевдоморфоз по мальдониту содержит 4–10 мас. % Bi. Вероятная реакция замещения мальдонита ауростибитом: 2 Au<sub>2</sub>Bi + 6 Sb p-p + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> p-p  $\rightarrow$  4 Au(Sb,Bi)<sub>2</sub> + (Bi,Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Ауростибит внутренних зон псевдоморфоз по продуктам распада мальдонита – самородным золоту и висмуту содержит рекордное количество – до 18 мас. % Bi.

Наличие в одних и тех же рудных жилах и, даже, в одних и тех же малого размера штуфах, минералов, возникших при крайне низкой активности сульфидной серы (самородный висмут, мальдонит, ауростибит), и минералов, возникших при весьма высокой активности серы (джонасонит), свидетельствует о весьма изменчивых условиях формирования вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасунское.

Изученные руды жил 4 и 5 Электрическая и Пирротиновая Западного участка Дарасуна содержат заметное количество минералов золота — мальдонита, джонасонита, ауростибита, которые не цианируются. Если схема переработки этих руд включает процесс цианирования, то такие руды после дробления и до цианирования необходимо обжигать на воздухе, чтобы избежать существенных потерь золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использование оборудования, приобретенного по программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альшевский А.В. Интерметаллиды золота — мальдонит и ауростибит из месторождений Северо-Востока России. В кн.: Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, **2001**. С. 131–134.

Амосов Р.А. Отношение золота к серебру в рудах Западного участка Дарасунского месторождения // Тр. ЦНИГРИ. **1968**. Вып. 79. С. 135–141.

Амузинский В.А., Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я. Сарылахское и Сентачанское золото-сурьмяные месторождения: геология, минералогия, геохимия. М.: Наука, **2001**. 218 с.

Болдырев А.К., Бетехтин А.Г., Годлевский М.Н., Григорьев Д.П., Киселёв А.И., Левицкий О.Д., Разумовский Н.К., Смирнов А.А., Соболев В.С., Соловьёв С.П., Успенский Н.М., Черных В.В., Шаталов Е.Т., Шафрановский И.И. Курс минералогии. М.-Л.: ОНТИ, **1936**. 1056 с.

Гамянин Г.Н., Некрасов И.Я., Самусиков В.П. Мальдонит из золоторудных проявлений Восточной Якутии // Минерал. журнал. 1986. № 3. С. 65–71.

Громова Е.И., Завьялова Л.Л., Глотов А.М. Находка редко встречающихся минералов золота (мальдонит, ауростибит) в рудах месторождения Зармитан (Чармитан) Западного Узбекистана // Зап. Узб. отд. ВМО. 1979. Вып. 31. С. 38–40.

Даниэльянц С.Е., Ляхов Ю.В. Новые данные об относительном возрасте лампрофиров и оруденения Дарасунского местоождения (Восточное Забайкалье) // Изв. ВУЗ. Геология и разведка. **1975**. № 5. С. 94–103.

Даниельянц С.Е., Эпов И.Н. Минеральные сообщества и последовательность их отложения в жилах Дарасунского месторождения. В кн.: Геология и методика оценки рудоносности Забайкалья. Иркутск: изд. Иркут. гос. ун-та, **1974**. С. 46–59.

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических горных пород. М.: Наука, **1989**. 341 с.

Зенков Д.А. Рудничная геология на Дарасунском золото-мышьяковом месторождении / Рудничная геология. Госгеолиздат, **1946**. С. 112–134.

Зорин Ю.А., Беличенко В.Г., Рутитейн И.Г. Геодинамика западной части Монголо-Охотского пояса и тектоническая позиция рудных проявлений золота в Забайкалье // Геол. и геофиз. **1998**. Т. 39. С. 1578–1586. Зорина Л.Д. Рудно-магматические системы Забайкалья с латитовым магматизмом. В кн.: Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии. Новосибирск: Наука, **1987**. С. 93–100.

Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я. Ауростибит из золото-сурьмяных месторождений Якутии // ЗВМО. 1975. Ч. 104. С. 586–588.

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

Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Спиридонов Э.М. Джонасонит AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub> – первая находка в Восточном Забайкалье // Докл. РАН. **2008**. Т. 420. № 2. С. 368–371.

Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Спиридонов Э.М., Кочетова К.Н. Особенности послезолоторудной As-Sb минерализации Восточного участка Дарасунского вулканогенно-плутоногенного месторождения, Восточное Забайкалье / Ломоносовские чтения – 2019. Секция "Геология", Москва, МГУ, 15–25 апреля **2019**.

Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Санкин Ю.И. Генетическая минералогия золота вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасун (Забайкалье) / Тез. докл. Годичного собрания РМО. СПб, 9–11 октября 2012 г. СПб, **2012**. С. 145–147.

Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском месторождении золота (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. Ч. 1 и 2 // Минерал. сб. Львов. ун-та. **1975**. № 29. Вып. 3. С. 48–56. Вып. 4. С. 17–22.

Назьмова Г.Н., Спиридонов Э.М., Шалаев Ю.С. Ауростибит месторождения Бестюбе в Северном Казахстане (первая находка в СССР) / Докл. АН СССР. **1975**. Т. 222. С. 687–689.

Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 348 с.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геол. и геофиз. **1996.** Т. 37. № 5. С. 50–61

*Прокуронов П.В., Дрыжак Ю.И., Шкурский В.И.* Первая находка мальдонита в СССР // ЗВМО. **1978.** Ч. 105. Вып. 4. С. 453–456.

*Сахарова М.С.* Стадийность процессов рудообразования и вопрос зональности на Дарасунском золоторудном месторождении. В кн.: Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, **1972**. С. 213–222.

*Сахарова М.С., Демидов В.Г.* О соотношении золота и серебра на Дарасунском месторождении // Тр. Мин. музея АН СССН им. А.Е. Ферсмана. **1972**. Вып. 21. С. 127–132.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О находке виллиамита и брейтгауптита в Забайкалье // Докл. АН СССР. **1970а**. Т. 193. № 3. С. 687–689.

*Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н.* О халькостибите Дарасунского месторождения // ЗВМО. **1970б.** Ч. 99. Вып. 3. С. 340–344.

*Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М., Чвилёва Т.Н.* Первая находка мальдонита в Сибири // Докл. АН СССР. **1983**. Т. 270. С. 960–962.

Спиридонов Э.М. Инверсионная плутоногенная золото-кварцевая формация каледонид севера Центрального Казахстана // Геология рудн. месторожд. **1995**. Т. 37. № 3. С. 179–207.

Спиридонов Э.М. Новые данные по минералогии месторождений плутоногенной золото – кварцевой формации севера Центрального Казахстана. Ч. 2 // Тр. Минерал. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. 2015. Вып. 50. С. 69–82.

Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Назьмова Г.Н., Ряховская С.К., Филимонов С.В. Минеральные ассоциации гидротермальных плутоногенных, вулканогенно-плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота. В кн.: Золото северного обрамления Пацифика. Магадан: **2008a**. С. 155–158.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Куликова И.М., Городецкая М.Д. Особенности строения агрегатов и состав карбонатов золоторудных жил Дарасунского вулканогенноплутоногенного месторождения (Восточное Забайкалье) // Проблемы рудных месторождений, минералогии, петрологии и геохимии. М.: ИГЕМ РАН, **20086**. С. 352–355.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н., Кочетова К.Н. Фюлёппит Pb<sub>3</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> из вулканогенно-плутоногенного месторождения золота Дарасун, Восточное Забайкалье // Вестник МГУ. Серия геол. **2020**. № 5. С. 71–76.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Куликова И.М., Городецкая М.Д. Богатый висмутом ауростибит — продукт замещения мальдонита в вулканогенно-плутоногенном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье) // Докл. РАН. **2010**. Т. 435. С. 531–534.

Спиридонов Э.М., Назьмова Г.Н., Шалаев Ю.С., Шавкин Г.Н. Месторождение Бестюбе. В кн.: Геология золоторудных месторождений СССР. Т. II. Месторождения Средней Азии и Казахстана. М.: ЦНИГРИ, **1986**. С. 32–43.

Суплецов В.М., Жданов Ю.Я. Типоморфные особенности золото-ауростибитового парагенезиса сурьмяных месторождений Восточной Якутии. В кн.: Редкие и самородные металлы и интерметаллиды коренных и россыпных месторождений Якутии. Якутск: Изд. ЯНЦ СО РАН, **1992.** С. 20–39.

*Тимофеевский Д.А.* Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, **1972**. 260 с.

Туговик Г.А. Флюидно-эксплозивные структуры и их рудоносность. М.: Наука, 1984. 193 с.

Филимонова А.А. Описание Дарасунского месторождения. В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М.: Недра, **1964**. С. 419–437.

Фогельман Н.А. Тектоника мезозойского сводового поднятия Забайкалья и закономерности размещения в его пределах золоторудных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. **1962**. Вып. 84. С. 81–93.

Лебедев В.А., Ларионова О.О., Зорина Л.Д. Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудн. месторожд. **2014**. Т. 56. № 1. С. 3–18.

## Maldonite and Products of Its Replacement: Pure Native Gold, Jonassonite, Bismuthic Aurostibite in Gold Ores of the Darasun Deposit (Eastern Transbaikalia)

#### E. M. Spiridonov<sup>*a*</sup>, \*, N. N. Krivitskaya<sup>*a*</sup>, K. N. Kochetova<sup>*a*</sup>, I. A. Bryzgalov<sup>*a*</sup>, and N. N. Korotaeva<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup>Moscow State University, Moscow, Russia

\*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

The Late Jurassic orogenic volcanogenic-plutonogenic gold ore deposit Darasun of beresite-listvenite gold-sulphide-quartz formation is situated in Mesozoids of the Eastern Transbaikal segment of the Mongolo-Okhotsk folded belt. The deposit holds Au-Bi-Te and postgold Sb mineralization. The western part of the deposit is composed of gabbroids, gabbro-amphibolites and, lesser, ultrabasites containing carbonate-quartz-sulfide veins surrounded by listvenite halos. Rich gold ores were formed there under the low  $aS_2$  conditions, they are enriched in pyrrhotite, contain bismuthine and/or Pb-Bi sulphosalts and, someplace, rare nests of native bismuth and ikunolite  $Bi_4S_3$  The high fineness gold (970–925) associates with bismuthinite and Pb-Bi sulphosalts. Instead of native gold, in nests of native bismuth and ikunolite there are high concentrations of maldonite Au<sub>2</sub>Bi – the mineral free of Ag. Under conditions of the  $aS_2$  increase in hydrotherms maldonite was replaced by intergrowths of pure native gold, pure native bismuth and bismuthinite. With the further  $aS_2$  elevation in gold-bearing hydrotherms, maldonite was massively replaced by jonassonite. Thus, the direct replacement of maldonite by jonassonite is observed in Darasun ores, as result of the probable reaction:  $Au_2Bi + 5 Bi + 2 Bi_2S_3 + S_{2sol} \rightarrow 2 AuBi_5S_4$ . The composition of jonassonite varies from the pure  $AuBi_5S_4$ , most abundant in Darasun ores, to Au (Bi, Pb)<sub>5</sub>S<sub>4</sub> with 1-6 wt. % Pb, in the case when galena and plumbobismutite were present among replaced minerals. Therefore, the jonassonite formula is  $AuBi_5S_4$  Aurostibite pseudomorphs after above named gold minerals appeared in such ores due to overlaying Sb mineralization with native Sb. Aurostibite pseudomorphs, formed after maldonite, contains 4-10 wt. % Bi. The probable reaction of aurostibite replacing maldonite is:  $2 \text{Au}_2\text{Bi} + 6 \text{Sb}_{sol} + \text{Sb}_2\text{S}_{3sol} \rightarrow$ 4 Au (Sb, Bi)<sub>2</sub> + (Bi, Sb)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Aurostibite contains up to 18 wt % Bi within central zones of pseudomorphs, formed after maldonite decomposition products – pure native gold and pure native bismuth.

*Keywords:* maldonite, pure native gold, jonassonite, Bi-rich aurostibite, volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit

#### REFERENCES

*Al'shevsky A.V.* Intermetallides of native gold–maldonite and aurostibite from deposits of the Nord-East of Russia. In: *Problems of geology and metallogeny of the Nord-East of Asia at millennium boundary.* Magadan: SVKNII Far East Branch RAS, DVO RAS, **2001**. P. 131–134 (*in Russian*).

*Amosov R.A.* The Au/Ag ratio in ores of Western Part of the Darasun deposit. *Proc. TSNIGRI.* **1968**. Vol. 79. P. 135–141 (*in Russian*).

*Amuzinsky V.A., Anisimova G.S., Zhdanov Yu.Ya.* Sarylakh and Sentachan Au-Sb deposits: geology, mineralogy, and geochemistry. Moscow: Nauka, **2001**. 218 p. (*in Russian*).

Ashley P.M., Cook N.D.J., Hill R.L. Occurrence and significance of aurostibite in Sb–Au ore from Hillgrove, New South Wales, Australia. Neues Jahrb. Mineral. Monat. **1990**. S. 537–551.

*Barton P.B., Skinner B.J.* Sulfide mineral stabilities. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: John Willey and Sons, **1979**. P. 278–403.

Birch W.D., Ciobanu C.L. Maldonite from the type locality, Maldon, Victoria, Australia: a new investigation of its occurrence. Austral. J. Miner. 2009. Vol. 15. P. 25–38.

Boldyrev A.K., Betekhtin A.G., Godlevsky M.N., Grigor'ev D.P., Kiselev A.I., Levitsky O.D., Razumovsky I.K., Smirnov A.A., Sobolev V.S., Solov'ev S.P., Uspensky N.M., Chernykh V.V., Shatalov E.T., Shavranovsky I.I. Course of mineralogy. Moscow-Leningrad: ONTI, **1936**. 1056 p. (in Russian).

*Boyer F., Picot P.* Sur la présence de maldonite (Au<sub>2</sub>Bi) à Salsigne (Aude). *Bull. Minéral. Année.* **1963.** Vol. 86(4). P. 429–429.

*Chernyschov I.V., Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Chugaev A.V., Gol'zman Yu.V., Lebedev V.A., Larionova O.O., Zorina L.D.* Age of granodiorite porphyry and beresite from the Darasun gold field, eastern Transbaikalia region, Russia. *Geol. Ore Deposits.* **2014**. Vol. 56. P. 1–14.

Daniel'yants S.E., Lyakhov Yu.V. New data about relative age of the lamprophyres and ores in the Darasun deposit (East Transbaikalia). Proc. Higher Educat. Establ. Geol. Explor. 1975. N 5. P. 94–103 (in Russian).

*Daniel'yants S.E., Epov I.N.* Mineral assemblages and sequence of their depositions in veins of the Darasun deposit. In: *Geology and methodology for evaluation of ore content of Transbaikalia.* Irkutsk: Irkutsk State University, **1974**. P. 46–59 (*in Russian*).

*Dill H.G., Weiser T., Bernhardt I.R.* The composite gold-antimony deposit at Kharma (Bolivia). *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. P. 51–66.

*Dobosi G., Nagy B.* The occurrence of an Au-Bi sulphide in the Nagybörzsöny hydrothermal ore deposit, northern Hungary. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1989**. S. 8–14.

Filimonova A.A. Description of the Darasun deposit. In: Structural and textural features of endogenic ores. Moscow: Nedra, **1964**. P. 419–437 (*in Russian*).

*Fogel'man N.A.* Tectonics of the Mezozoic arched uplift at Transbaikalia and regularity of placement of gold deposits within it. *Proc. TSNIGRI.* **1962**. Vol. 84. P. 81–93 (*in Russian*).

Gamyanin G.N., Nekrasov I.Ya., Samusikov V.P. Maldonite from gold deposits at Eastern Yakutia. Miner. J. 1986. N 3. P. 65–71 (in Russian).

*Graham A.R., Kaiman S.* Aurostibite, AuSb<sub>2</sub>: a new mineral in the pyrite group. *Amer. Miner.* **1952**. Vol. 37. P. 461–469.

Gromova E.I., Zav'yalov L.L., Glotov A.M. Maldonite and aurostibite from the Zarmitan deposit, Western Uzbekistan. Proc. Uzbekistan Branch. Al-Union Miner. Soc. **1979**. Vol. 31. P. 38–40 (in Russian).

Hytonen K. Suomen Mineraalit. Geologian Tutkimuskeskus. Erillisjulkaisen, 1999. 399 s.

Indolev L.N., Zhdanov Yu. Ya. Aurostibite from Au-Sb deposits at Yakutia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1975. Vol. 104. P. 586–588 (in Russian).

*Kreiter V.M.* Search and prospecting of minerals. Moscow-Leningrade: Gosgeolizdat, **1940**. 790 p. (*in Russian*).

*Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Spiridonov E.M.* First find of jonassonite AuBi<sub>5</sub>S<sub>4</sub> in Eastern Transbaikalia. *Doklady Earth Sci.* **2008**. Vol. 420. N 2. P. 368–371.

Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Spiridonov E.M., Kochetova K.N. Post-gold As-Sb mineralization at the western part of the Darasun volcanogenic-pluronogenic deposit, Eastern Transbaikalia. In: Lomonosov readings – 2019. Sec. Geol, Moscow, Moscow State University, April 15–25, **2019** (in Russian).

Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M., Bryzgalov I.A., Sankin Yu.I. Genetic mineralogy of gold in the volcanogenic–plutonogenic Darasun deposit, Transbaikalia. In: Proc. Annual Meet. Russian Miner. Soc. Saint Petersburg, October 9–11, 2012. Saint Petersburg, **2012**. P. 145–147 (in Russian).

*Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K.* Physical and chemical conditions of mineral formation at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) by inclusions in minerals. Pt. 1 and 2. *Miner. Misc. Lvov Univ.* **1975**. N 29. Iss. 3. P. 48–56. Iss. 4. P. 17–22. (*in Russian*).

*Naz'mova G.N., Spiridonov E.M., Schalaev Yu.S.* Aurostibite from the Bestube deposit, Northern Kazakhstan (first find in USSSR). *Doklady Earth Sci.* **1975**. Vol. 222. P. 687–689 (*in Russian*).

Ortega L., Oyarzun R., Gallego M. The Mari Rosa late Herzinian Sb-Au deposit, Western Spain: Geology and geochemistry of the mineralizing processes. *Miner. Deposita.* **1996**. Vol. 31. N 3. P. 172–187.

*Paar W.H., Putz H., Topa D., Roberts A.C., Culetto F.J.* Jonassonite, Au(Bi,Pb)<sub>5</sub>S<sub>4</sub>, a new mineral species from Nagybörzsöny, Hungary. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. P. 1127–1136.

Petrovskaya N.V. Native gold. Moscow: Nauka, 1973. 348 p.

*Pianton P., Wu X., Touray J.-C.* Zoned hydrothermal alteration and genesis of the gold deposit at Le Châtelet (French Massif Central). *Econ. Geol.* **1994**. Vol. 89. P. 757–777.

*Prokofiev V.Yu., Zorina L.D.* Fluid regime of the Darasun ore-magmatic system (Eastern Transbaikalia) according to the study of fluid inclusions. *Russian Geol. Geophys.* **1996**. Vol. 37. N 5. P. 50–61 (*in Russian*).

Prokuronov P.V., Dryzhak Yu.I., Shkursky V.I. The first find of maldonite in the USSR. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1978. N. 4. P. 453–456.

Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, 1982. 1207 p.

Sakharova M.S. Stages of ore formation processes and the issue of zoning at the Darasun gold deposit. In: Ore formation and its connection with magmatism. Moscow: Nauka, **1972**. P. 213–222 (in Russian).

Sakharova M.S., Demidov V.G. On the ratio of gold and silver at the Darasun deposit. Proc. Fersman Miner. Museum RAS. 1972. Vol. 21. P. 127–132 (in Russian).

Sakharova M.S., Krivitskaya N.N. On the discovery of williamite and breithauptite in Transbaikalia. Dokl. USSR Acad. Sci. **1970a**. Vol. 193. N 3. P. 687–689 (*in Russian*).

Sakharova M.S., Krivitskaya N.N. About chalcostibite of the Darasun deposit. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **19706**. N 3. P. 340–344 (*in Russian*).

Sakharova M.S., Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M., Chvilyova T.N. The first find of maldonite in Siberia. Dokl. USSR Acad. Sci. 1983. Vol. 270. P. 960–962 (in Russian).

*Spiridonov E.M.* Inversion plutonogenic gold – quartz formation of the Caledonides of the north of Central Kazakhstan. *Geol. Ore Deposits.* **1995**. Vol. 37. N 3. P. 179–207 (*in Russian*).

*Spiridonov E.M.* New data on the mineralogy of plutonogenic gold-quartz formation deposits in the north of Central Kazakhstan. Vol. 2. *Proc. Fersman Miner. Museum RAS.* **2015**. N 50. P. 69–82 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Naz'mova, Ryakhovskaya S.K., Filimonov S.V. Mineral associations of hydrothermal plutonogenic, volcanogenic-plutonogenic, volcanogenic, tele-thermal gold deposits. In: Gold at northern periphery of Pacific. Magadan: **2008a**. P. 155–158 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Kulikova I.M., Gorodetskaya M.D. Texture of aggregates and composition of carbonates in gold-bearing veins at the volcanogenic- plutonogenic Darasun deposit, East Transbaikalia. In: Problems of ore deposits, mineralogy, petrology, and geochemistry. Moscow: Inst. Geol. Ore Deposits Petrogr. Miner. Geochem RAS, **2008b**. P. 352–355 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Korotaeva N.N., Kochetova K.N. Fülöppite Pb<sub>3</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> from the volcanogenic-plutonogenic Darasun gold deposit, East Transbaikalia. Vestnik Moscow State Univers. Ser. Geology. **2020**. N 5. P. 71–76 (in Russian).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Kulikova I.M., Gorodetskaya M.D. Bi-rich aurostibite as the product of replacement of maldonite at the volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit, East Transbaikalia. Doklady Earth Sci. 2010. Vol. 435. P. 531–534.

Spiridonov E.M., Naz'mova, Schalaev Yu.S., Schavkin G.N. Bestube deposit. In: Geology of gold deposits in the USSR. Vol. II. Deposits at Central Asia and Kazakhstan. Moscow: TSNIGRI, **1986**. P. 32–43 (in Russian).

Supletsov V.M., Zhdanov Yu. Ya. Typomorphic features of gold-aurostibite paragenesis in stibium deposits at East Yakutia. In: Rare and native metals and intermatallides in primary and placer deposits of Yakutia. Yakutsk: Yakut. Sci. Centre Siberian Branch RAS, **1992**. P. 20–39 (in Russian).

*Timofeevsky D.A.* Geology and mineralogy of the Darasun gold-bearing region. Moscow: Nedra, **1972**. 260 p. (*in Russian*).

*Tugovik G.A.* Fluid-explosion structures and their ore content. Moscow: Nauka, **1984**. 193 p. (*in Russian*).

Ulrich G.H.F. Maldonite or bismuthic gold. In: Contributions to the Mineralogy of Victoria. Melbourne: John Ferres. 1870. P. 1–32.

Zaraisky G.P. Zoning and formation conditions of metasomatic rocks. Moscow: Nauka, **1989**. 341 p. (*in Russian*).

Zenkov D.A. Mine geology of the Darasun gold-arsenicum deposit. In: *Mine geology*. Gosgeolbzdat, **1946**. P. 112–134 (*in Russian*).

Zorin Yu.A., Belichenko V.G., Rutschtein I.G. Geodynamics of western part of the Mongolo-Okhotsky belt and the tectonic position of gold ore deposits at Transbaikalia. *Russian Geol. Geophys.* **1998**. Vol. 39. P. 1578–1586.

Zorina L.D. Ore-magmatic systems with latite magmatism at Transbaikalia. In: Actual problems of theoretical and applied geochemistry. Novosibirsk: Nauka, **1987**. P. 93–100.

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

## АУРОСТИБИТ AuSb<sub>2</sub>, СЕРЕБРИСТОЕ САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО И ЭЛЕКТРУМ В СОСТАВЕ ПОСЛЕЗОЛОТОРУДНОЙ СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

© 2022 г. почетный чл. Э. М. Спиридонов<sup>1,</sup> \*, д. чл. Н. Н. Кривицкая<sup>1</sup>, д. чл. И. А. Брызгалов<sup>1</sup>, К. Н. Кочетова<sup>1</sup>, Н. Н. Коротаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воробьевы горы, 1, Москва ГСП-1, 119991 Россия \*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

> Поступила в редакцию 26.07.2021 г. После доработки 09.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Позднеюрское орогенное вулканогенно-плутоногенное месторождение золота Дарасунское березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой формации размещено в мезозоидах Восточно-Забайкальского сегмента Монголо-Охотского складчатого пояса. Месторождение включает Au-Bi и послезолоторудную Sb минерализацию. Карбонат-кварц-сульфидные жилы Западного участка месторождения, сложенного в основном габброидами, габбро-амфиболитами и частью гипербазитами, окружены ореолами лиственитов. Их богатые золотом руды были сформированы при пониженной активности сульфидной серы, содержат пирротин, арсенопирит, халькопирит, висмутин и сульфосоли Pb-Bi, с которыми ассоциирует высокопробное самородное золото (949–935 %). При наложении на эти руды сурьмяной минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Специфика дарасунских руд в том, что значительная часть метакристаллов ауростибита развита внутри выделений раннего самородного золота, в участках брекчирования. Этот ауростибит содержит 1.1-1.7 мас. % Ві и 0.1-0.3 мас. % Аѕ, изоморфно замещающих Sb; его состав –  $Au_{0.998-1.005}(Sb_{1.947-1.965}Bi_{0.024-0.036}As_{0.009-0.017})_{1.995-2.002}$ ; средний состав – Au<sub>1001</sub>(Sb<sub>1956</sub>Bi<sub>0031</sub>As<sub>0012</sub>)<sub>1999</sub>. Ауростибит не содержит Аg. Серебро, высвободившееся при замещении раннего самородного золота ауростибитом, фиксировано около его метакристаллов в составе неоднородных реакционных кайм новообразованных минералов золота. Это – самородное золото (пробность 922-712, преобладает 919–911) и электрум (пробность 693–584, преобладает 625–604). Распределение пробности новообразованных минералов ряда самородное золото-серебро в составе сурьмяной минерализации вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасунское весьма неравномерное, "рваное".

*Ключевые слова:* послезолоторудная сурьмяная минерализация, ауростибит, реакционные самородное золото и электрум, вулканогенно-плутоногенное месторождение Дарасунское

DOI: 10.31857/S0869605522020071

Несмотря на столетнюю историю изучения одного из крупнейших в Забайкалье гидротермального месторождения золота Дарасунское со сложной историей формирования и обилием разнообразных минералов (Болдырев и др., 1936; Крейтер, 1940; Зенков, 1946; Фогельман, 1962; Филимонова, 1964; Туговик, 1964; Сахарова, Кривицкая, 1970а, б; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972; Даниельянц, Эпов, 1974; Ляхов, Дмитриев, 1975; Зорина, 1987; Прокофьев, Зорина, 1996; Зорин и др., 1998; Брызгалов и др., 2007, 2011; Спиридонов и др., 2010, 2020; Кривицкая и др., 2012; Чернышов и др., 2014, и др.), оно изучено недостаточно. Наша статья содержит результаты изучения руд Западного участка месторождения, отличающихся разнообразием минералов золота. Это руды жил 4 и 5 Электрической и Пирротиновой, в которых на Au-Bi минерализацию наложена Sb минерализация с самородной сурьмой. При этом возникают псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Специфика дарасунских руд в том, что значительная часть метакристаллов ауростибита развита внутри выделений самородного золота. Ауростибит не содержит серебра. Серебро, высвободившееся при замещении самородного золота ауростибитом, фиксировано около его метакристаллов в неоднородных реакционных каймах новообразованных золота пониженной пробности и электрума.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучены образцы богатых руд Западного участка месторождения Дарасунское, собранные в подземных шахтных выработках М.С. Сахаровой, Н.Н. Кривицкой, В.Г. Демидовым и их сотрудниками. Методы изучения руд стандартные. Химический состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ аналитиком- исследователем Н.Н. Коротаевой; ею же получены электронные фотографии.

## МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДАРАСУНСКОЕ

Месторождение Дарасунское расположено в мезозоидах Восточного Забайкалья, в зоне влияния глубинного Монголо-Охотского разлома, разделяющего герциниды Малхано-Яблоневой зоны и мезозоиды Монголо-Охотского складчатого пояса (Зорин и др., 1998). Рудное поле находится в пределах мезозойского орогенного Северо-Даурского сводового поднятия (Фогельман, 1962) и приурочено к узлу пересечения протяженных разломов – Дарасуно-Восходинского восток-северо-восточного простирания и северо-западного Балейско-Дарасунского (Фогельман, 1962; Тимофеевский, 1972; Зорина, 1987). Рудное поле слагают преимущественно калиевые граниты пермского возраста, палеозойские кварцевые диориты и мигматизированные, гранитизированные породы (Центральный, Восточный и Северный участки месторождения), преимущественно габброиды, габбро-амфиболиты и подчиненные гипербазиты (Западный участок). Те и другие прорваны ультрагипабиссальными малыми интрузивами паукообразной формы резко порфировидных кварцевых монцонитов, кварцевых сиенито-диоритов и граносиенитов, дайками гранитоид- и монцонит-порфиров, микромонцонитов, субвулканическими телами, покровами и трубками взрыва латитов, риолитов и трахириолитов рудоносного амуджиканского вулкано-плутонического монцонит-латит-трахириолитового комплекса позднеюрского возраста (Фогельман, 1962; Тимофеевский, 1972; Туговик, 1984; Зорина, 1987; Чернышов и др., 2014).

Месторождение Дарасунское — голотип орогенной гидротермальной вулканогенно-плутоногенной березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой формации (Спиридонов и др., 2008). Возраст месторождения позднеюрский (Чернышов и др., 2014). Месторождение парагенетически связано с амуджиканским вулкано-плутоническим комплексом латитового типа. Для рудных тел характерны явления телескопирования. Рудные тела и залежи месторождения слагают минеральные агрегаты трех основных гидротермальных рудно-метасоматических формаций: 1) кварц-турмалиновой, 2) березит-лиственитовой золото-сульфидно-кварцевой (средне- и низкотемпературные карбонат-сульфидно-кварцевые жилы выполнения с Au–Ag–As–Cu–Sb– Pb–Bi–Te минерализацией), 3) послезолоторудной низкотемпературной сурьмяной (джаспероидной) (Крейтер, 1940; Зенков, 1946; Филимонова, 1964; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972; Ляхов, Дмитриев, 1975; Зорина, 1987; Прокофьев, Зорина, 1996; Брызгалов и др., 2007, 2011; Кривицкая и др., 2012; Спиридонов и др., 2010, 2020). Золоторудная березит-лиственитовая кварц-карбонат-сульфидная формация возникла из растворов с соленостью 3–10 мас. % экв. NaCl при 370–320–190 °C (Ляхов, Дмитриев, 1975; Прокофьев, Зорина, 1996). Березиты и листвениты с сидеритом, сложно осцилляционно-зональным анкеритом–доломитом и пиритом (или пирротином) и арсенопиритом возникли при 370–320 °C; более поздняя кварц-карбонатная (анкерит, доломит, сидерит) ассоциация с поздним пиритом (или пирротином), арсенопиритом, железистым сфалеритом, халькопиритом (кубанитом), галенитом возникла при ~280–220 °C; бурнонит и замещающие его халькопирит, теннантит–тетраэдрит – при ~240–230–210 °C; сульфосоли Pb-Bi – при ~225–210 °C; самородное золото – при ~230–205–190 °C (Ляхов, Дмитриев, 1975).

Рудные тела Восточного и Центрального участков размещены в основном среди гранитоидов, окружены ореолами березитов, основные сульфиды – пирит и арсенопирит, много сфалерита, галенита, бурнонита, блеклых руд, сложных сульфидов Bi– Pb. Рудные тела Западного участка размещены среди габброидов с включениями гипербазитов, окружены ореолами лиственитов, основные сульфиды – пирит, пирротин, халькопирит, кубанит и арсенопирит, в рудных жилах нередки магнетит и гематит; основные минералы висмута – висмутин и галеновисмутит, местами – самородный висмут и икунолит Bi<sub>4</sub>S<sub>3</sub>. Это типичный пример зональности по составу рудовмещающей среды.

Сурьмяная минерализация относительно широко развита на Центральном и Восточном участках месторождения Дарасунское, где она представлена жилами и прожилками мощностью от первых мм (чаще) до нескольких десятков см, секущими под различными углами золото-сульфидно-кварцевые и кварц-турмалиновые жилы, нередко ориентированные вдоль зальбандов этих жил, а также слагает цемент брекчий из обломков золоторудных жил. Ее более ранние образования – рисовидный кварц, иорданит-геокронит-шульцит, сфалерит, галенит, арсенопирит, кальцит, теннантит-тетраэдрит; более поздние – рисовидный кварц, маложелезистый сфалерит, Мп-Мg-содержаний сидерит, сульфосоли Pb-Sb, антимонит, бертьерит. Дарасунский тренд сульфосолей Pb–Sb: буланжерит  $\rightarrow$  семсейит  $\rightarrow$  моелоит  $\rightarrow$  плагионит  $\rightarrow$  джемсонит — цинкенит — фюлёппит — типичен для послемагматических гидротермальных месторождений золота (Филимонова, 1964; Брызгалов и др., 2007, 2011; Кривицкая и др., 2012; Спиридонов и др., 2020). Температура отложения рисовидного кварца и сульфосолей Pb-Sb - 190-130 °С (Ляхов, Дмитриев, 1975). На Западном участке сурьмяная минерализация развита в меньшей степени, ее состав иной: продукты замещения галенита и галеновисмутита сурьмянистыми растворами: семсейитом, моелоитом (преобладает), гетероморфитом, плагионитом (новые наблюдения), а также халькостибитом CuSbS<sub>2</sub> (Caxapoba, Кривицкая, 1970б), виллиамитом (Co,Ni)SbS, брейтгауптитом NiSb (Сахарова, Кривицкая, 1970а), нисбитом NiSb<sub>2</sub>, ульманнитом NiSbS, редкой самородной сурьмой, ауростибитом AuSb<sub>2</sub> (Брызгалов и др., 2007, 2011; Спиридонов и др., 2010).

#### РАННЕЕ САМОРОДНОЕ ЗОЛОТО ЗАПАДНОГО УЧАСТКА

В дарасунских рудах серебра существенно больше, чем золота (Крейтер, 1940; Тимофеевский, 1972; Сахарова, 1972). Поскольку рудоносные гидротермы были богаты As и Sb, и среди рудовмещающих пород много базитов, которые обогащены медью, в карбонатно-сульфидно-кварцевых жилах Дарасуна много теннантита и тетраэдрита главных минералов-концентраторов и носителей серебра в земной коре. Хотя дарасунские теннантит и тетраэдрит обычно бедны Ag, большая часть серебра дарасунских

25

Таблица 1. Химический состав (мас. %) раннего самородного золота жилы 5 Электрической. Западный участок месторождения Дарасун

Table	1. Chem	nical compo	sition (wt 🤅	%) of the	e earlier n	ative gold	l from t	he vein 5	"Elektrich	eskaya"	, west-
ern p	art of Da	rasun depos	it								

№ анализа	Au	Ag	Сумма	Пробность, ‰	№ рисунка
1	94.14	5.16	99.30	948	1
2	94.04	5.18	99.22	948	1
3	94.22	6.12	100.34	939	1
4	92.18	7.41	98.59	935	1
5	92.11	7.43	98.54	935	1
6	93.73	5.04	98.77	949	2
7	93.59	5.13	98.72	948	2
8	93.40	5.33	98.73	946	2
9	94.57	5.31	99.88	947	3
10	93.99	5.47	99.46	945	3
11	94.07	6.54	100.61	935	4

Примечание. Cu, Hg, Fe, Bi, Te - не обнаружены.

руд связана в этих минералах. По этой причине, основное количество самородного золота Дарасуна — золото высокопробное.

Руды жилы 5 Электрическая Западного участка месторождения Дарасунское содержат крупные не зональные выделения раннего самородного золота достаточно устойчивого состава (табл. 1, ан. 1–11). Вариации пробности этого золота 948–935‰, средняя пробность – 943. Минерал в среднем содержит около 6 мас. % серебра.

## МЕТАКРИСТАЛЛЫ АУРОСТИБИТА СРЕДИ РАННЕГО САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В РУДАХ ЗАПАДНОГО УЧАСТКА

Интерметаллид золота и сурьмы – ауростибит AuSb<sub>2</sub> – минерал, не содержащий серебра, развит на десятках месторождений золота Якутии, Чехии, Франции, Казахстана. Узбекистана. Финляндии. Южной и Центральной Африки. Австралии. российского Дальнего Востока, Забайкалья (Graham, Kaiman, 1952; Назьмова и др., 1975; Индолев, Жданов, 1975; Громова и др., 1979; Ramdohr, 1982; Спиридонов и др., 1986, 2010; Ashley et al., 1990; Суплецов, Жданов, 1992; Pianton et al., 1994; Dill et al., 1995; Ortega et al., 1996; Hytönen, 1999; Альшевский, 2001; Амузинский и др., 2001; Спиридонов, 2015). Ауростибит устойчив в поле стабильности пирротина (Barton, Skinner, 1979). Развит в гидротермальных гипабиссальных плутоногенных, вулканогенно-плутоногенных и телетермальных, изредка в вулканогенных, а также в метаморфизованных месторождениях золота. Ауростибит – реакционный минерал. Во многих плутоногенных и телетермальных Au-Sb месторождениях ауростибит образуется при воздействии сурьмянистых гидротерм, отлагающих самородную сурьму на самородное золото (Спиридонов, 1995). П. Рамдор полагал, что ауростибит образуется при воздействии любых сурьма-содержащих гидротерм на самородное золото (Ramdohr, 1982). Это не так. При воздействии на золотые руды сурьмянистых гидротерм, отлагающих антимонит или бертьерит, ауростибит не образуется. Ауростибит плутоногенных месторождений иногда содержит до 3 мас. % As (Назьмова и др., 1975). Ауростибит метаморфизованных месторождений содержит до 5 мас. % As и до 4 мас. % Bi (Hytönen, 1999). В дарасунских рудах развит ауростибит, заместивший мальдонит и содержащий до 10 мас. % Ві



**Рис. 1.** Жила 5 Электрическая (далее на рисунках – она же). Метакристаллы ауростибита (ан. 12, 13, 14) среди раннего высокопробного самородного золота (Au<sub>948</sub>, Au<sub>939</sub>, Au<sub>935</sub>). Вокруг метакристаллов ауростибита новообразования золота более низкой пробности (Au<sub>928</sub>, Au<sub>922</sub>, Au<sub>912</sub>, Au<sub>912</sub>, Au<sub>819</sub>, Au<sub>793</sub>, Au<sub>750</sub>) и электрума (Au<sub>693</sub>, Au<sub>619</sub>, Au<sub>584</sub>). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 1.** Vein 5 "Elektricheskaya" (further on figures – the same). Metacrystals of aurostibite (an. 12, 13, 14) among the earlier brecciated high fineness gold ( $Au_{948}$ ,  $Au_{939}$ ,  $Au_{935}$ ). There are, around aurostibite metacrystals, the newly formed gold of the lower fineness ( $Au_{928}$ ,  $Au_{922}$ ,  $Au_{912}$ ,  $Au_{826}$ ,  $Au_{819}$ ,  $Au_{793}$ ,  $Au_{750}$ ) and electrum ( $Au_{693}$ ,  $Au_{619}$ ,  $Au_{584}$ ). BSE image.

(Спиридонов и др., 2010). Их размер обычно менее 30 мкм, форма от неправильной до ромбовидной.

Как правило, ауростибит слагает каймы замещения вокруг самородного золота (Ramdohr, 1982; Спиридонов, 1995). Серебро, освобожденное при замещении самородного золота ауростибитом, или выносится, или за счет него образуются богатые серебром тетраэдрит и миаргирит (Спиридонов, 2015).

Руды жил 4 и 5 Электрические и Пирротиновая Западного участка месторождения Дарасунское содержат обильное высокопробное самородное золото, а также мальдонит, беспримесное самородное золото и джонасонит. При наложении на эти руды сурьмяной минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по разнообразным минералам золота. Распространен ауростибит, заместивший высокопробное самородное золото по периферии золотин. Наиболее распространен ауростибит, слагающий метакристаллы различной формы внутри выделений раннего высокопробного золота (рис. 1–4). На рис. 2 наиболее ярко проявлен метасоматический характер выделений ауростибита.

Яркая особенность дарасунских золотых руд в том, что ауростибит редко образует каймы замещения вокруг выделений раннего самородного золота. В дарасунских рудах метакристаллы ауростибита преимущественно развиты внутри выделений раннего самородного золота (рис. 1–4). Форма выделений этого ауростибита неправильная, часто уплощенная, прожилковидная (рис. 2), иногда — приближающаяся в поперечном сечении к ромбовидной (рис. 1), изредка — овальная (рис. 4), размеры до  $120 \times 5-20$  мкм. Ауростибит метакристаллов среди раннего самородного золота содержит 1.1-1.7 мас. % Ві и 0.1-0.3 мас. % Аs (табл. 2, ан. 12–19), изоморфно замещающих сурьму. Вариации состава этого ауростибита невелики —  $Au_{0.998-1.005}(Sb_{1.952-1.965}Bi_{0.023-0.036}As_{0.009-0.017})_{1.995-2.002}$ ; средний состав минерала отвечает  $Au_{1.001}(Sb_{1.956}Bi_{0.031}As_{0.012})_{1.999}$  (табл. 2).



**Рис. 2.** Метакристаллы ауростибита (ан. 15, 16) среди и вокруг раннего высокопробного золота (Au<sub>949</sub>, Au<sub>946</sub>). Новообразования золота более низкой пробности (Au<sub>919</sub>, Au<sub>741</sub>) и электрума (Au<sub>689</sub>, Au<sub>642</sub>, Au<sub>619</sub>, Au<sub>600</sub>). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 2.** Metacrystals of aurostibite (an. 15, 16) among and around the earlier brecciated high fineness gold ( $Au_{949}$ ,  $Au_{946}$ ). The newly formed gold of the lower fineness ( $Au_{919}$ ,  $Au_{741}$ ) and electrum ( $Au_{689}$ ,  $Au_{642}$ ,  $Au_{619}$ ,  $Au_{600}$ ). BSE image.



**Рис. 3.** Жила 5 Электрическая. Метакристаллы ауростибита (мелкие серые выделения в левой части фотографии) среди и вокруг раннего высокопробного золота (Au<sub>947</sub>, Au<sub>945</sub>). Новообразования золота более низкой пробности (Au<sub>916</sub>, Au<sub>911</sub>, Au<sub>812</sub>, Au<sub>712</sub>) и электрума (Au<sub>691</sub>, Au<sub>635</sub>). Изображение в отраженных электронах.

**Fig. 3.** Vein 5 "Elektricheskaya". Metacrystals of aurostibite (small grey segregations in the left part) among and around the earlier brecciated high fineness gold ( $Au_{947}$ ,  $Au_{945}$ ). The newly formed gold of the lower fineness ( $Au_{916}$ ,  $Au_{911}$ ,  $Au_{812}$ ,  $Au_{712}$ ) and electrum ( $Au_{691}$ ,  $Au_{635}$ ). BSE image.



**Рис. 4.** Метакристаллы ауростибита (ан. 17, 18, 19) среди и вокруг раннего высокопробного золота (Au<sub>935</sub>). Вокруг метакристаллов ауростибита новообразования золота более низкой пробности (Au<sub>914</sub>) и электрума (Au<sub>625</sub>). Изображение в отраженных электронах. BSE image.

**Fig. 4.** Metacrystals of aurostibite (an. 17, 18, 19) among the earlier brecciated high fineness gold ( $Au_{935}$ ). The newly formed gold of the lower fineness ( $Au_{914}$ ) and electrum ( $Au_{625}$ ). BSE image.

# ЗОЛОТО И ЭЛЕКТРУМ В СОСТАВЕ ПОСЛЕЗОЛОТОРУДНОЙ СУРЬМЯНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ЗАПАДНОГО УЧАСТКА

Ауростибит не содержит серебра. Серебро, высвобожденное при замещении брекчированного раннего самородного золота ауростибитом, фиксировано около его метакристаллов в очень неоднородных реакционных каймах новообразованных минералов золота, в различной степени обогащенных серебром. Для участка, показанного на рис. 1, новообразованные реакционные минералы золота тесно окружают метакристаллы ауростибита в полосе шириной 60 мкм. Состав реакционных минералов – самородного золота пониженной по сравнению с исходным самородным золотом проб-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) ауростибита метакристаллов в самородном золоте жиль	л5
Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун	

Компоненты	12	13	14	15	16	17	18	19
Au	44.96	44.69	44.16	44.24	44.13	44.33	44.63	44.25
Sb	54.53	54.06	53.49	53.22	53.46	53.57	53.56	53.40
Bi	1.15	1.36	1.58	1.68	1.08	1.50	1.53	1.63
As	0.15	0.29	0.20	0.28	0.23	0.12	0.17	0.15
Сумма	100.79	100.40	99.43	99.42	98.90	99.52	99.89	99.43
	I	Чис.	по атомов	в формул	ie			
Au	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.005	1.00
Sb	1.965	1.955	1.955	1.945	1.96	1.955	1.95	1.955
Bi	0.025	0.03	0.035	0.04	0.025	0.03	0.035	0.035
As	0.01	0.015	0.01	0.015	0.015	0.015	0.01	0.01
Sb + Bi + As	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.995	2.00

 Table 2. Chemical composition (wt %) of aurostibite metacrystals in the native gold of the vein 5 "Elek-tricheskaya", western part Darasun deposit

Примечание. Pb, Ag, Se - не обнаружены.

№ анализа	Au	Ag	Сумма	Пробность, %	№ рисунка
20	92.14	7.79	99.93	922	1
21	90.94	8.34	99.28	916	1
22	90.91	8.77	99.68	912	1
23	82.11	17.30	99.41	826	1
24	82.04	18.13	100.17	819	1
25	79.76	20.82	100.58	793	1
26	74.89	24.96	99.85	750	1
27	68.97	30.55	99.52	693	1
28	61.55	37.88	99.43	619	1
29	60.89	37.48	98.37	619	1
30	58.66	41.79	100.45	584	1

**Таблица 3.** Химический состав (мас. %) реакционного самородного золота и электрума около метакристаллов ауростибита. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун **Table 3.** Chemical composition (wt %) of reactionary native gold and electrum near aurostibite metacrystals. Vein 5 "Elektricheskaya", western part of the Darasun deposit

Примечание. Cu, Hg, Fe, Bi, Te - не обнаружены.

**Таблица 4.** Химический состав (мас. %) реакционного самородного золота и электрума около метакристаллов ауростибита. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун **Table 4.** Chemical composition (wt %) of reactionary native gold and electrum near aurostibite metacrystals. Vein 5 "Elektricheskaya", western part of the Darasun deposit

№ анализа Au		Ag	Сумма	Пробность, ‰	№ рисунка
31	91.44	8.06	99.50	919	2
32	91.14	8.03	99.17	919	2
33	90.97	8.02	98.99	919	2
34	74.32	25.98	100.30	741	2
35	67.89	30.64	98.53	689	2
36	64.77	36.12	100.89	642	2
37	59.49	38.99	98.48	604	2
38	58.98	39.32	98.30	600	2

Примечание. Cu, Hg, Fe, Bi, Te - не обнаружены.

ности (922–750 ‰) и электрума (693–584) сильно варьирует (табл. 3, ан. 20–30); распределение пробности реакционных золота и электрума крайне неоднородное. Для участка, показанного на рис. 2, характерно тяготение метакристаллов ауростибита и реакционных самородного золота пониженной по сравнению с исходным самородным золотом пробности и электрума с весьма тонкой и сложной картиной зональности к границам блоков раннего золота; пробность реакционного золота этого участка колеблется от 919 до 741, электрума – от 689 до 600 (табл. 4, ан. 31–38). Сходная картина отражена на рис. 3, где мелкие метакристаллы ауростибита сосредоточены в его нижней левой части, реакционные самородное золото пониженной по сравнению с исходным золотом пробности и электрум тяготеют к границам между блоками раннего золота; пробность реакционные самородное золото пониженной по сравнению с исходным золотом пробности и электрум тяготеют к границам между блоками раннего золота; пробность реакционного золота колеблется от 916 до 712, реакционного электрума – от 691 до 635 (табл. 5, ан. 39–44). Оторочки резко неоднородного самородного золота пониженной пробности и электрума – продукт фиксации Аg, высво-



**Рис. 5.** Жила 5 Электрическая. Гистограмма пробности (*n* = 27) новообразованного реакционного золота и электрума – продуктов фиксации Ag, высвобожденного при замещении раннего самородного золота ауростибитом.

**Fig. 5.** Vein 5 "Elektricheskaya". Histogram of the fineness of the newly formed reactionary gold and electrum – products of the silver fixing; silver has been dropped while the replacement of the earlier native gold by aurostibite (n = 27).

божденного при замещении раннего самородного золота ауростибитом, как и относительно крупные неправильной и прожилкообразной формы метакристаллы ауростибита, развиты в полосе мелко блокованного раннего самородного золота между двумя его более крупными блоками (рис. 4); реакционное самородное золото местами имеет пробность 914, реакционный электрум – 625 (табл. 5, ан. 45–46).

В целом, пробность реакционного золота варьирует от 922 до 712, преобладает самородное золото с пробностью 922–912 (9 анализов из 16). Пробность реакционного электрума варьирует от 693 до 584, преобладает электрум с пробностью 642–600 (7 анализов из 11). Распределение пробности реакционных минералов ряда самород-

tals. Vein 5 "Elektricheskaya", western part of Darasun deposit								
№ анализа Au		Ад Сумма Г		Пробность, ‰	№ рисунка			
39	91.14	8.37	99.51	916	3			
40	90.97	8.89	99.86	911	3			
41	80.88	18.73	99.61	812	3			
42	71.53	28.93	100.46	712	3			
43	69.77	31.19	100.96	691	3			
44	62.98	36.20	99.18	635	3			
45	91.03	8.57	99.60	914	4			
46	61.63	36.98	98.61	625	4			

**Таблица 5.** Химический состав (мас. %) реакционного самородного золота и электрума около метакристаллов ауростибита. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун **Table 5.** Chemical composition (wt %) of reactionary native gold and electrum near aurostibite metacrystals. Vein 5 "Elektricheskaya", western part of Darasun deposit

Примечание. Си, Hg, Fe, Bi, Te - не обнаружены.

ное золото-серебро в составе послезолоторудной сурьмяной минерализации Западного участка месторождения Дарасунское - весьма неравномерное, "рваное" (рис. 5).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Орогенное вулканогенно-плутоногенное березит-лиственитовое золото-сульфидно-кварцевое месторождение Дарасунское, размещенное в Восточно-Забайкальском сегменте мезозоид Монголо-Охотского складчатого пояса, включает золото-висмутовую и послезолоторудную сурьмяную минерализацию. В рудах жил 4 и 5 Электрические и Пирротиновая Западного участка месторождения, залегающих среди габброидов и гипербазитов, сформированных при пониженной активности сульфидной серы, при образовании первой продуктивной минеральной ассоциации возникло обильное высокопробное самородное золото (949-935 %). При наложении на эти руды более поздней сурьмяной минерализации с самородной сурьмой возникли псевдоморфозы ауростибита по минералам золота. Специфика дарасунских руд состоит в том, что ауростибит слагает метакристаллы в основном внутри выделений раннего самородного золота. При этом, серебро, высвобожденное при формировании ауростибита, фиксировано вблизи метакристаллов ауростибита. Возникли резко неоднородные сложно зональные метасоматические новообразования самородного золота с пробностью 922–712 и электрума с пробностью 693–584, которые развиты преимущественно вдоль границ блоков раннего золота. Распределение пробности новообразованных минералов ряда самородное золото-серебро в составе послезолоторудной сурьмяной минерализации весьма неравномерное, "рваное".

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использование оборудования, приобретенного по программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Альшевский А.В. Интерметаллиды золота — мальдонит и ауростибит из месторождений Северо-Востока России. В кн.: Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, **2001**. С. 131–134.

Амузинский В.А., Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я. Сарылахское и Сентачанское золото-сурьмяные месторождения: геология, минералогия, геохимия. М.: Наука, **2001**. 218 с.

Болдырев А.К., Бетехтин А.Г., Годлевский М.Н., Григорьев Д.П., Киселёв А.И., Левицкий О.Д., Разумовский Н.К., Смирнов А.А., Соболев В.С., Успенский Н.М., Черных В.В., Шафрановский И.И. Курс минералогии. М.-Л.: ОНТИ, **1936**. 1056 с.

*Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М.* Первая находка минералов ряда иорданит–геокронит–шульцит на одном месторождении (Дарасун, Восточное Забайкалье) // Докл. РАН. **2011.** Т. 438. № 5. С. 655–658.

Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М. Первая находка нисбита и ауростибита в Восточном Забайкалье // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 2. С. 229–231.

*Громова Е.И., Завьялова Л.Л., Глотов А.М.* Находка редко встречающихся минералов золота (мальдонит, ауростибит) в рудах месторождения Зармитан (Чармитан) Западного Узбекистана // Зап. Узб. отд. ВМО. **1979**. Вып. 31. С. 38–40.

Зенков Д.А. Рудничная геология на Дарасунском золото-мышьяковом месторождении / Рудничная геология. Госгеолиздат, **1946**. С. 112–134.

Зорин Ю.А., Беличенко В.Г., Рутштейн И.Г. Геодинамика западной части Монголо-Охотского пояса и тектоническая позиция рудных проявлений золота в Забайкалье // Геология и геофизика. **1998**. Т. 39. С. 1578–1586.

Зорина Л.Д. Рудно-магматические системы Забайкалья с латитовым магматизмом. В кн.: Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии. Новосибирск: Наука. **1987**. С. 93–100.

Индолев Л.Н., Жданов Ю.Я. Ауростибит золото-сурьмяных месторождений Якутии // ЗРМО. 1975. Ч. 104. С. 586-588.

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

Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Санкин Ю.И. Генетическая минералогия золота вулканогенно-плутоногенного месторождения Дарасун (Забайкалье) / Тез. докл. Годичного собрания РМО. СПб, 9-11 октября 2012 г. СПб, **2012**. С. 145–147.

Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском месторождении золота (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. Ч. 1 и 2 // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1975. № 29. Вып. 3. С. 48-56. Вып. 4. С. 17-22.

Назьмова Г.Н., Спиридонов Э.М., Шалаев Ю.С. Ауростибит месторождения Бестюбе в Северном Казахстане (первая находка в СССР) // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 687-689.

Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. Флюидный режим Дарасунской рудно-магматической системы (Восточное Забайкалье) по данным исследования флюидных включений // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 5. С. 50-61.

Сахарова М.С. Стадийность процессов рудообразования и вопрос зональности на Дарасунском золоторудном месторождении. В кн.: Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972. С. 213-222.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О находке виллиамита и брейтгауптита в Забайкалье // Докл. АН СССР. **1970**а. Т. 193. № 3. С. 687–689.

Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О халькостибите Дарасунского месторождения // ЗВМО. 1970б. Ч. 99. Вып. 3. С. 340-344.

Спиридонов Э.М. Новые данные по минералогии месторождений плутоногенной золотокварцевой формации севера Центрального Казахстана. Ч. 2 // Тр. Минерал. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. **2015**. Вып. 50. С. 69–82.

Спиридонов Э.М. Инверсионная плутоногенная золото-кварцевая формация каледонид севера Центрального Казахстана // Геология рудн. месторожд. 1995. Т. 37. № 3. С. 179–207.

Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Назьмова Г.Н., Ряховская С.К., Филимонов С.В. Минеральные ассоциации гидротермальных плутоногенных, вулканогенно-плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота. В кн.: Золото северного обрамления Пацифика. Магадан: 2008. С. 155–158.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н., Кочетова К.Н. Фюлёппит Pb<sub>3</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> из вулканогенно-плутоногенного месторождения золота Дарасун, Восточное Забайкалье // Вестник МГУ. Серия геология. 2020. № 5. С. 71–76.

Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Куликова И.М., Городецкая М.Д. Богатый висмутом ауростибит – продукт замещения мальдонита в вулканогенно-плутоногенном месторождении Дарасун (Восточное Забайкалье) // Докл. РАН. 2010. Т. 435. С. 531-534.

Спиридонов Э.М., Назьмова Г.Н., Шалаев Ю.С., Шавкин Г.Н. Месторождение Бестюбе. В кн.: Геология золоторудных месторождений СССР. Т. П. Месторождения Средней Азии и Казахстана. М.: ЦНИГРИ, **1986**. С. 32–43.

Суплецов В.М., Жданов Ю.Я. Типоморфные особенности золото-ауростибитового парагенезиса сурьмяных месторождений Восточной Якутии. В кн.: Редкие и самородные металлы и интерметаллиды коренных и россыпных месторождений Якутии. Якутск: изд. ЯНЦ СО РАН, **1992**. C. 20–39.

Тез. докл. Годичного собрания РМО. СПб, 9–11 октября 2012 г. СПб, 2012. С. 145–147.

Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недpa, 1972. 260 c.

Туговик Г.А. Флюидно-эксплозивные структуры и их рудоносность. М.: Наука, 1984. 193 с. Филимонова А.А. Описание Дарасунского месторождения. В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М.: Недра, 1964. С. 419-437.

*Фогельман Н.А.* Тектоника мезозойского сводового поднятия Забайкалья и закономерности размещения в его пределах золоторудных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. 1962. Вып. 84. C. 81–93.

Чернышов И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова О.О., Зорина Л.Д. Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудн. месторожд. **2014**. Т. 56. № 1. С. 3–18.

## Aurostibite, Silver-Bearing Gold and Electrum as a Part of Postgold Antimony Mineralization in the Darasun Deposit (Eastern Transbaikalia)

#### E. M. Spiridonov<sup>*a*</sup>, \*, N. N. Krivitskaya<sup>*a*</sup>, I. A. Brysgalov<sup>*a*</sup>, K. N. Kochetova<sup>*a*</sup>, and N. N. Korotaeva<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup>Moscow State University, Moscow, Russia \*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

The Late Jurassic orogenic volcanogene-plutonogenic gold deposit Darasun of the beresitelistvenite gold-sulphide-quartz formation is situated inside Mesozoids of the Eastern Transbaikaliar segment of the Mongolo-Okhotsk folded belt. The deposit includes Au-Bi and the 33

postgold antimony mineralization. Carbonate-quartz-sulphide veins in the western part of the deposit are composed of gabbroids, gabbro-amphibolites and, lesser, of ultrabasites. They are surrounded by listvenite halos, and their rich-in-gold ores were formed under conditions of the low  $aS_2$ ; they contain pyrrhotite, arsenopyrite, chalcopyrite, bismuthinite and Pb-Bi sulphosalts associated with the high fineness gold (949–935 ‰). Pseudomorphs of aurostibite after gold minerals have appeared there due to overlapping of the antimony mineralization with native antimony. The specificity of Darasun ores is that a significant part of aurostibite metacrystals was developed inside the earlier gold mineralization, especially in brecciated spots. This aurostibite contains 1.1-1.7 wt % Bi and 0.1-0.3 wt % As, isomorphically replacing Sb. Its composition is: Au<sub>0.998-1.005</sub>(Sb<sub>1.947-1.965</sub>Bi<sub>0.024-0.036</sub>As<sub>0.009-</sub>  $(0.017)_{1.995-2.002}$ ; the average composition is: Au<sub>1.001</sub>(Sb<sub>1.956</sub>Bi<sub>0.031</sub>As<sub>0.012</sub>)<sub>1.999</sub>. Aurostibite does not contain silver. Silver has been dropped out when the early native gold was replaced by aurostibite: it has been noticed near aurostibite metacrystals inside very heterogeneous border rims of the newly formed gold minerals. They are represented by the silver-bearing native gold (fineness 922-712, mostly 919-911) and electrum (fineness 693-584, mostly 625–604). Distribution of the gold fineness in the newly formed minerals of the gold-silver series, as a part of the antimony mineralization, in the volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit is very heterogeneous and "ragged".

*Keywords:* postgold antimony mineralization, aurostibite, reactionary silver-bearing native gold and electrum, volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit

#### REFERENCES

*Al'shevsky A.V.* Intermetallides of native gold–maldonite and aurostibite from deposits of the Nord-East of Russia. In: *Problems of geology and metallogeny of the Nord-East of Asia at millennium boundary.* Magadan: SVKNII Far East Branch RAS, **2001**. P. 131–134 (*in Russian*).

Amuzinsky V.A., Anisimova G.S., Zhdanov Yu. Ya. Sarylakh and Sentachan Au-Sb deposits: geology, mineralogy, and geochemistry. Moscow: Nauka, **2001**. 218 p. (*in Russian*).

Ashley P.M., Cook N.D.J., Hill R.L. Occurrence and significance of aurostibite in Sb-Au ore from Hillgrove, New South Wales, Australia. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1990. S. 537–551.

Barton P.B., Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York: John Willey and Sons, **1979**. P. 278–403.

Boldyrev A.K., Betekhtin A.G., Godlevsky M.N., Grigor'ev D.P., Kiselev A.I., Levitsky O.D., Razumovsky I.K., Smirnov A.A., Sobolev V.S., Solov'ev S.P., Uspensky N.M., Chernykh V.V., Shatalov E.T., Shavranovsky I.I. Course of mineralogy. Moscow-Leningrad: ONTI, **1936**. 1056 p. (in Russian).

*Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M.* First find of the minerals of jordanite-geocronite-schulzite in one deposit (Darasun, Eastern Transbaikalia). *Doklady Earth Sci.* **2011**. Vol. 438. N 2. P. 815–818

*Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M.* The first discovery of nisbite and aurostibite in Eastern Transbaikalia. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 417. N 1. P. 1265–1267

*Chernyschov I.V., Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Chugaev A.V., Gol'zman Yu.V., Lebedev V.A., Larionova O.O., Zorina L.D.* Age of granodiorite porphyry and beresite from the Darasun gold field, eastern Transbaikalia region, Russia. *Geol. Ore Deposits.* **2014**. Vol. 56. P. 1–14.

*Dill H.G., Weiser T., Bernhardt I.R.* The composite gold-antimony deposit at Kharma (Bolivia). *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. P. 51–66.

Filimonova A.A. Description of the Darasun deposit. In: Structural and textural features of endogenic ores. Moscow: Nedra, **1964**. P. 419–437 (in Russian).

*Fogel'man N.A.* Tectonics of the Mezozoic arched uplift at Transbaikalia and regularity of placement of gold deposits within it. *Proc. TSNIGRI.* **1962**. Vol. 84. P. 81–93 (*in Russian*).

*Graham A.R., Kaiman S.* Aurostibite, AuSb<sub>2</sub>: a new mineral in the pyrite group. *Amer. Miner.* **1952**. Vol. 37. P. 461–469.

*Gromova E.I., Zavyalova L.L., Glotov A.M.* Finding rare gold minerals (maldonite, aurostibite) in the ores of the Zarmitan (Charmitan) deposit of Western Uzbekistan. *Proc. Uzb. Branch All-Union Miner. Soc.* **1979.** N 31. P. 38–40 (*in Russian*).

Hytonen K. Suomen Mineraalit. Geologian Tutkimuskeskus. Erillisjulkaisen, 1999. 399 s.

Indolev L.N., Zhdanov Yu.Ya. Aurostibite from Au-Sb deposits at Yakutia. ZRMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1975. Vol. 104. P. 586–588 (in Russian).

*Kreiter V.M.* Search and prospecting of minerals. Moscow-Leningrade: Gosgeolizdat, **1940**. 790 p. (*in Russian*).

*Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M., Bryzgalov I.A., Sankin Yu.I.* Genetic mineralogy of gold in the volcanogenic–plutonogenic Darasun deposit, Transbaikalia. In: *Proc. Annual Meet. Russian Miner. Soc.* Saint Petersburg, October 9–11, 2012. Saint Petersburg, **2012**. P. 145–147 (*in Russian*).

*Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K.* Physical and chemical conditions of mineral formation at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) by inclusions in minerals. Pt. 1 and 2. *Miner. Misc. Lvov Univ.* **1975**. N 29. Iss. 3. P. 48–56. Iss. 4. P. 17–22 (*in Russian*).

*Naz'mova G.N., Spiridonov E.M., Schalaev Yu.S.* Aurostibite from the Bestube deposit, Northern Kazakhstan (first find in USSSR). *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1975**. T. 222. P. 687–689 (*in Russian*).

*Ortega L., Oyarzun R., Gallego M.* The Mari Rosa late Herzinian Sb-Au deposit, Western Spain: Geology and geochemistry of the mineralizing processes. *Miner. Deposita.* **1996**. Vol. 31. N 3. P. 172–187.

*Pianton P., Wu X., Touray J.-C.* Zoned hydrothermal alteration and genesis of the gold deposit at Le Châtelet (French Massif Central). *Econ. Geol.* **1994**. Vol. 89. P. 757–777.

*Prokofiev V.Yu., Zorina L.D.* Fluid regime of the Darasun ore-magmatic system (Eastern Transbaikalia) according to the study of fluid inclusions. *Russian Geol. Geophys.* **1996**. Vol. 37. N 5. P. 50–61 (*in Russian*).

Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. Oxford: Pergamon Press, 1982. 1207 p.

Sakharova M.S. Stages of ore formation processes and the issue of zoning at the Darasun gold deposit. In: Ore formation and its connection with magmatism. Moscow: Nauka, **1972**. P. 213–222 (in Russian).

Sakharova M.S., Krivitskaya N.N. About chalcostibite of the Darasun deposit. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **19706**. N 3. P. 340–344 (*in Russian*).

Sakharova M.S., Krivitskaya N.N. On the discovery of williamite and breithauptite in Transbaikalia. Russian Doklady Earth Sci. **1970a**. Vol. 193. N 3. P. 687–689 (*in Russian*).

*Spiridonov E.M.* Inversion plutonogenic gold - quartz formation of the Caledonides of the north of Central Kazakhstan. *Geol. Ore Deposits.* **1995**. Vol. 37. N 3. P. 179–207 (*in Russian*).

*Spiridonov E.M.* New data on the mineralogy of plutonogenic gold-quartz formation deposits in the north of Central Kazakhstan. Pt. 2. *Proc. Fersman Miner. Museum RAS.* **2015**. N 50. P. 69–82 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Naz'mova, Ryakhovskaya S.K., Filimonov S.V. Mineral associations of hydrothermal plutonogenic, volcanogenic-plutonogenic, volcanogenic, tele-thermal gold deposits. In: Gold at northern periphery of Pacific. Magadan: **2008a**. P. 155–158 (in Russian).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Kulikova I.M., Gorodetskaya M.D. Texture of aggregates and composition of carbonates in gold-bearing veins at the volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit, East Transbaikalia. In: Problems of ore deposits, mineralogy, petrology, and geochemistry. Moscow: Inst. Geol. Ore Deposits Petrogr. Miner. Geochem RAS, **20086**. P. 352–355 (in Russian).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Kulikova I.M., Gorodetskaya M.D. Bi-rich aurostibite as the product of replacement of maldonite at the volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit, East Transbaikalia. Doklady Earth Sci. 2010. Vol. 435. P. 531–534.

Spiridonov E.M., Naz'mova, Schalaev Yu.S., Schavkin G.N. Bestube deposit. In: Geology of gold deposits in the USSR. Vol. II. Deposits at Central Asia and Kazakhstan. Moscow: TSNIGRI, **1986**. P. 32–43 (in Russian).

*Timofeevsky D.A.* Geology and mineralogy of the Darasun gold-bearing region. Moscow: Nedra, **1972**. 260 p. (*in Russian*).

*Tugovik G.A.* Fluid-explosion structures and their ore content. Moscow: Nauka, **1984**. 193 p. (*in Russian*).

Zenkov D.A. Mine geology at the Darasun gold-arsenic deposit. In: *Mine geology*. Gosgeolizdat, **1946**. P. 112–134 (*in Russian*).

*Zorin Yu.A., Belichenko V.G., Rutschtein I.G.* Geodynamics of western part of the Mongolo-Okhotsky belt and the tectonic position of gold ore deposits at Transbaikalia. *Russian Geol. Geophys.* **1998**. Vol. 39. P. 1578–1586.

Zorina L.D. Ore-magmatic systems with latite magmatism at Transbaikalia. In: Actual problems of theoretical and applied geochemistry. Novosibirsk: Nauka, **1987**. P. 93–100.

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

# РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ ФАЗ ЛЕЙКОКСЕН-КВАРЦЕВЫХ РУД ЯРЕГСКОГО НЕФТЕТИТАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ЮЖНЫЙ ТИМАН

© 2022 г. д. чл. С. Г. Скублов<sup>1, 2,</sup> \*, А. О. Красоткина<sup>1</sup>, д. чл. А. Б. Макеев<sup>3, \*\*</sup>, д. чл. О. Л. Галанкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия <sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,

Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: skublov@yandex.ru

\*\*e-mail: abmakeev@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2021 г. После доработки 25.10.2021 г. Принята к публикации 09.12.2021 г.

Впервые проведено исследование распределения редких элементов (SIMS метод) в рутиле из Ярегского нефтетитанового месторождения. Установлено существенное отличие по составу в ряду лейкоксен – рутиловый лейкоксен (рутил с микроскопическими включениями кварца) – рутил (перекристаллизованные кристаллы). Лейкоксен отличается повышенным содержанием (средние значения): Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm), W (130 ppm) и Th (125 ppm). По мере преобразования лейкоксена в рутиловый лейкоксен, представленный рутилом с многочисленными включениями кварца, зафиксировано понижение содержания почти всех редких элементов, за исключением V. Содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al – до 1468 ppm, Nb – до 605 ppm, Zr – до 409 ppm, Sn – до 46 ppm, Cr – до 181 ppm. Отдельную группу составляют зерна ругила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и "чистого" рутила, перекристаллизованного по рутилу с включениями. Основной тенденцией изменения состава рутила является значительное уменьшение содержания ряда редких элементов, по сравнению с лейкоксеном и ругиловым лейкоксеном: в рутиле среднее содержание V составляет 71 ppm, Sn - 2.5 ppm, Zr - 144 ppm, Hf – 2.4 ppm, Cr – 52 ppm, Fe – 677 ppm. Также происходит понижение содержания Sb, Th и U до уровня около 1 ppm. Отмечена тенденция к накоплению Nb при сравнении рутилового лейкоксена и "чистого" рутила. Можно предположить, что очищение рутила от примесей по мере преобразования рутилового лейкоксена в участки "чистого" рутила, вплоть до образования отдельных идиоморфных кристаллов рутила (анатаза?), является следствием гидротермального процесса, ранее зафиксированного в геохимических характеристиках циркона из Ярегского месторождения.

Ключевые слова: рутил, лейкоксен, редкие элементы, метод SIMS, Ярегское месторождение

DOI: 10.31857/S0869605522020058

Рутил — это широко распространенный акцессорный минерал в метаморфических и гидротермально-измененных породах, в том числе, в рудных месторождениях (Dachille et al., 1968; Smith et al., 2009; Hanaor, Sorrell, 2011; Porter et al., 2020). В струк-
туру рутила преимущественно входят редкие элементы из группы высокозарядных (HFSE), которые сходны с Ті по величине ионного радиуса (0.6 Å) и имеют высокую степень окисления (от +3 до +6). Поэтому HFSE являются ключевыми редкими элементами для определения условий образования рутила (Скублов и др., 2013; Rezvukhina et al., 2021). Геохимическое исследование рутила и ассоциирующих рудных минералов может способствовать определению источников рудного вещества и флюидных режимов (Zack et al., 2011; Скублов и др., 2018). Nb и Cr в рутиле могут быть использованы как индикаторы типа пород — источников рутила (Meinhold, 2010; Zack et al., 2004; Triebold et al., 2007; Luvizotto et al., 2009). Рутил, как и циркон, является устойчивым минералом, выдерживающим дальнюю транспортировку, сохраняющим свои физические и химические свойства в процессе выветривания (Meinhold, 2010; Morton, Hallsworth, 1994).

Цель настоящей работы — охарактеризовать химический состав основных разновидностей титановых фаз лейкоксен-кварцевых руд уникального нефтетитанового Ярегского месторождения (Южный Тиман).

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Уникальное Ярегское месторождение, расположенное на Южном Тимане, в 40 км южнее г. Ухта (Республика Коми), содержит тяжелую вязкую нефть и крупную залежь лейкоксен-кварцевого песчаника (65 млн т  $TiO_2$  по категориям A + B + C), составляющую до 40% общероссийских запасов титана (Первушин и др., 2012). Титановое оруденение (рис. 1) сконцентрировано в 15–25-метровом пласте, в породах антиклинальной ловушки, в верхней части насыщенной нефтью. Первоначально считалось, что титановый концентрат сформировался как пляжевая россыпь девонского моря, контуры которого отвечали границам современной Печорской низменности (Калюжный, 1982). Альтернативная гипотеза предполагала, что ярегский лейкоксен — это продукт конвективного переноса рудного вещества из пород фундамента в уже сформированные осадочные кварцевые песчаники в результате гидротермально-метасоматических процессов (Колокольцев, 1999). Позднее этим же автором было высказано предположение, что главный рудный горизонт — это погребенная аллювиальная россыпь живетского века в палеодолине на сланцевой коре выветривания (Колокольцев, 2016). В большинстве из предложенных моделей в качестве источника рудного вещества рассматривались рифейские сланцы, обогащенные ильменитом и лейкоксеном. Одна из последних моделей предполагает, что ярегские песчаники имеют позднепротерозойский возраст, а источником рудного вещества были лампрофиры и граниты (Макеев и др., 2020).

Перспективная на поиски титановых месторождений чебъюская свита расположена на своде юго-восточного крыла Ухтинской антиклинали в виде пластовой залежи, вытянутой субмеридионально на 50 км при ширине 10–12 км. Само Ярегское месторождение располагается на площади около 100 км<sup>2</sup>. Нефтеносная залежь Ярегского месторождения сложена тремя породами: І – глинисто-известковыми песчаниками, II – песчано-глинистыми и туфогенными сланцами, III – лейкоксен-кварцевым песчаниками (рис. 1). Титановая залежь генетически не связана с образованием нефти, которая заполняет как рудный, так и безрудный горизонты кварцевых песчаников в антиклинальной ловушке.

Основной титаносодержащей рудой Ярегского месторождения являются лейкоксен-кварцевые песчаники. Лейкоксен представляет собой сагенитовую решетку рутила (анатаза) с тонкими вростками кварца, содержание которых колеблется в пределах 50–70% (TiO<sub>2</sub>) и 45–25% (SiO<sub>2</sub>).

Для Ярегского месторождения установлены четыре разновидности лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит  $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_{2-n}Ti_3O_9 \cdot SiO_2 - псевдорутил, рутило-$ 





I – базальты; 2 – базальтовые туфы, туффиты; 3 – надрудный нефтенасыщенный (желтый цвет) и водонасыщенный (голубой) пласт песчаников; 4 – надрудные аргиллиты, алевролиты и глинистые песчаники; 5 – рудные лейкоксен-кварцевые песчаники (розовые –нефтенасыщенные, голубые – водонасыщенные); 6 – метаморфические неопротерозойские сланцы; 7 – (*a*) тектонические границы, (*б*) линия водонефтяного контакта; 8 – контур балансовых руд по категориям A + B + C. Пунктиром показано положение буровых скважин. Звездочкой отмечено местоположение отбора пробы T1.

**Fig. 1.** Schematic sublatitudinal section of the Yarega oil-titanium deposit, as amended according to Pervushin et al. (2012).

I – basalts; 2 – basalt tuffs, tuffite; 3 – above-ore oil-saturated (yellow) and water-saturated (blue) sandstone formation; 4 – supra-ore mudstones, siltstones, and clayey sandstones; 5 – ore leucoxene-quartz sandstones (pink – oilsaturated, blue – water-saturated); 6 – metamorphic Neoproterozoic shales; 7 – (a) tectonic boundaries, (b) the line of the water–oil contact; 8 – the contour of balance ores in accordance with the A + B + C categories of reserves. A dashed line des-ignates the location of the boreholes. An asterisk designates the location of the sampling points T1.

вый, анатазовый и рутил-анатазовый лейкоксены (TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>). Титановые фазы в лейкоксене приставлены двумя полиморфами диоксида титана: либо рутилом (игольчатый), либо анатазом (дипирамидальный), либо обеими фазами одновременно. Эти минералы диагностируются по морфологии, по цвету (анатаз в месторождении — голубой, а рутил желтый и коричневый) и с помощью рамановской спектроскопии в полированных препаратах (Скублов и др., 2018). В среднем в Ярегском месторождении в нефтеносных песчаниках содержится 73% рутилового лейкоксена, 16% рутил-анатазового, 9% анатазового и 2% лейкоксенизированного ильменита (псевдорутила) (Швецова, 1975; Игнатьев, Бурцев, 1997). В водонасыщенных песчаниках увеличивается количество анатазового лейкоксена (14.5%) и измененного ильменита — псевдорутила (6%) и уменьшается содержание рутилового лейкоксена (59.4%) (Кочетков, 1967).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования редкоэлементного состава титановых фаз была отобрана представительная коллекция зерен рутилового лейкоксена (рис. 2, *a*), рутила с включениями кварца до 5 об. % (рис. 2,  $\delta$ -d), пористого рутила с включениями кварца 10–15 об. % и участками новообразованного рутила (рис. 2, *e*-n) и предположительно анатаза (рис. 2, *м*). Изученные зерна были извлечены из технологической пробы T1 нефтенасыщенных титаноносных песчаников, массой несколько десятков тонн, поднятой из шахты с глубины около 200 м из рудоносной части III пласта. После дробления пробы нефть была удалена из породы путем экстракции. Тяжелые минералы (циркон, рутил и монацит с d > 4 г/см<sup>3</sup>) были выделены из тонкой фракции рутилового лейкоксена (<0.125 мм) путем отмывки в бромоформе.

Химический состав рутила на уровне главных элементов определен методом SEM-EDS в ИГГД РАН (аналитик О.Л. Галанкина) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. Шайбы с зернами рутила напылялись углеродом. Анализ проводился в точке размером 2—3 мкм, с ускоряющим напряжением 20 кВ и током 1 нА. Время накопления каждого спектра составляло 35 с, в качестве стандартов использовались природные минералы, чистые оксиды и металлы. Для коррекции матричных эффектов использовался алгоритм ZAF.

Анализ микропримесей в рутиле осуществлялся методом SIMS (масс-спектрометрии вторичных ионов) с использованием ионного зонда Cameca IMS-4F в Ярослав-

ском филиале ФТИАН РАН. Первичный пучок ионов О<sub>2</sub> достигал поверхности образца с энергией приблизительно равной 14.5 кэВ и фокусировался в пятно диаметром около 30 мкм. Интенсивность тока бомбардирующих ионов составляла 2–3 нА. Область сбора вторичных ионов ограничивалась полем зрения, задаваемым полевой диафрагмой, и составляла около 20 мкм в диаметре. При формирования аналитического сигнала использовался диапазон энергий вторичных ионов 75–125 эВ, для чего на образец, находящийся под базовым потенциалом в 4500 В, подавалось смещение –100 В, а энергетическая щель ограничивалась величиной в 50 эВ. Элементы-примеси (52Cr, 56Fe, 90Zr, 100Mo, 123Sb, 181Ta, 232Th, 238U, 184W, 178Hf, 118Sn, 93Nb, 55Mn, 51V, 27Al) определялись в одном измерении, включающем 3 цикла накопления сигнала с дискретным сканированием по выбранным масс-пикам. Время накопления варьировалось в зависимости от интенсивности сигнала и определялось автоматически контролем статистики в процессе накопления. Максимальное время накопления для одного элемента в каждом цикле не превышало 30 с. Калибровки, полученные для элементов-примесей по совокупности 10-15 силикатных стандартов, переносили на рутил с заменой опорного иона на 47Ti<sup>+</sup> и, соответственно, концентрации этого компонента (Luvizotto et al., 2009). Точность определения концентраций микропримесей методом SIMS условно характеризуется величиной 5–10% для концентраций >1 ppm и 15-20% в диапазоне концентраций 0.1-1 ррт соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным предшествующих исследований в рутиловом лейкоксене из Ярегского месторождения в среднем содержится (мас. %):  $TiO_2$  71–64,  $SiO_2$  26–28,  $Al_2O_3$  2.6–4, FeO ~ 1, CaO и MgO не более 1 (Игнатьев, Бурцев, 1997). Также в лейкоксене были установлены примеси хрома, тантала, ниобия и редкоземельных элементов (Анисонян, 2014).

На ионном зонде нами было изучено одно округлое зерно рутилового лейкоксена (80–100 мкм в поперечнике, рис. 2, *a*), представляющее собой микроскопические прорастания рутила, кварца и силикатных минералов. Плотность основной массы рудного лейкоксена Ярегского месторождения варьирует в пределах 2.8-3.3 г/см<sup>3</sup>, и зависит от количества включений кварца. Микрозондовый анализ определил примесь железа в рутиле – 0.26 мас. % FeO (точка 13, табл. 1). По данным ионного зонда (точки 23 и 23d, табл. 2), в поле анализа которого попадает лейкоксеновая матрица в целом, фиксируются существенные примеси (среднее значение по двум анализам) – Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm),



**Рис. 2.** Изображение изученных зерен рутила из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба T1) в режиме BSE. Черными кружками показано положение кратеров ионного зонда (диаметром около 20 мкм), красными точками — положение точек анализа методом SEM-EDS. Серые включения в лейкоксене (зерно *a*) представлены кварцем, серицитом и каолинитом, черные включения в остальных зернах — кварц или поры. Номера точек соответствуют таковым в табл. 1 (курсив) и 2.

**Fig. 2.** Images of studied grains of rutile from leucoxene ores of the Yarega deposit (sample T1) in the BSE regime. Black circles designate positions of the ion probe craters of about  $20 \,\mu\text{m}$  in diameter, red spots designate positions of the SEM-EDS analysis. Gray inclusions in leucoxene (grain *a*) are represented by quartz, sericite and kaolinite, black inclusions in other grains are quartz or pores. The numbers of points are given according to Tables 1 (Italic) and 2.

W (130 ppm) и Th (125 ppm). Содержания Mn, Hf, U, Ta, Sb и Mo в основном не превышают 100 ppm.

Все остальные объекты настоящего исследования — это зерна рутила с плотностью более 4 г/см<sup>3</sup>, с относительно небольшим количеством включений кварца (от 5 до 15 об. %). Зерна рутила (рис. 2,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) имеют слегка угловатую форму с корродированными границами, размер зерен не превышает в поперечнике 80—100 мкм. В рутиле присутствует около 5 об. % включений, преимущественно кварц. Размер включений не превышает 10 мкм. В одном из зерен практически все включения, вне зависимости от размера, вытянуты в одном направлении, совпадающем с ориентировкой параллельных трещин (рис. 2,  $\delta$ ). В другом зерне система трещин, как и расположение включений, являются хаотичными (рис. 2,  $\epsilon$ ). По данным микрозонда в рутиле фиксируются примеси кремния (до 0.2–0.3 мас. % SiO<sub>2</sub>) и железа (до 0.3–0.4 мас. % FeO). В одной точке определена примесь хрома (0.09 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, точка 5х, табл. 1). Во всех изученных

Точка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	$Nb_2O_5$	WO <sub>3</sub>	Сумма
13	_	98.74	_	0.26	_	_	99.00
3x	0.31	99.30	_	0.29	_	_	99.90
4x	0.28	98.94	_	0.38	_	_	99.60
5x	0.18	99.05	0.09	_	_	_	99.32
6x	0.30	98.81	_	—	_	_	99.11
1x	_	95.48	0.59	0.53	0.95	1.56	99.11
2x	—	96.73	0.73	0.53	1.08	0.96	100.03
11x	_	98.64	0.67	0.51	1.14	0.18	101.14
12x	—	95.74	0.83	0.45	1.04	1.29	99.35
15	—	98.63	—	—	—	_	98.63
17	_	99.47	_	0.16	_	_	99.63
18	_	100.03	_	0.09	_	_	100.12
6	0.16	98.15	_	—	_	_	98.31
19	_	100.00	_	—	_	_	100.00
31	—	99.96	—	—	—	—	99.96
32	—	98.61	—	0.28	—	—	98.89
33	—	99.97	—	—	—	_	99.97
24	—	99.96	—	—	—	_	99.96
25	0.59	99.06	_	0.35	_	_	100.00
36	_	99.91	_	0.09	_	_	100.00
37	—	99.84	—	0.16	—	—	100.00
1	—	99.62	—	0.06	—	—	99.68
2	0.42	100.61	—	—	—	—	101.03

**Таблица 1.** Представительные химические анализы рутила из Ярегского месторождения (мас. %) **Table 1.** Representative chemical analyses of rutile from the Yarega deposit (wt %)

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога чувствительности.

зернах присутствуют участки относительно чистого рутила, достаточные по площади для анализа на ионном зонде. По сравнению с зерном лейкоксена (рис. 2, *a*), в данной группе рутила (рис. 2, *b*, *b*) зафиксировано понижение содержаний почти всех редких элементов, за исключением V (табл. 2). Среднее содержание V составляет 1174 ppm, что практически совпадает с данными по зерну лейкоксена. Среднее содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al – до 1468 ppm, Nb – до 605 ppm, Zr – до 409 ppm, Sn – до 46 ppm. Содержание Cr, если не принимать в расчет значение для точек 3d и 3dx, также понижается – в среднем до 181 ppm. Содержание Мо незначительно повышается – до 44 ppm. Содержание других примесных компонентов не превышает 10–20 ppm.

Среди всей изученной совокупности особняком стоит зерно ниобиевого рутила (рис. 2, *г*). В нем присутствуют единичные мелкие включения кварца, не превышаю-

Таблица 2. Содержание редких элементов (ррт) в рутиле из Ярегского месторождения Тама 2. Сонтант обтого адаторск (пото) in multi from the Norme Janzett

lable	z. Conte	nt of tra	ce elem	ents (p)	ui (mq	rutile fr	com the	Yarega	aeposi	1											
Эле- мент	Лейкс	ксен				PyT	ЦИ				Ниоби рут	іевый ил					Рутил				
	23	23d	2x	2dx	3x	3dx	4x	4dx	5x	5dx	1x	ldx	10	10d	13	17	1	2	3	4	5
A	26291	15008	512	489	1461	6932	662	1288	36.1	226	152	187	154	133	1005	3358	8.54	15.0	17.8	1.94	58.3
>	1302	1080	1099	866	1312	1150	580	530	2037	1815	1535	1558	51.8	56.1	62.3	74.1	43.3	57.3	113	31.7	49.9
ŗ	484	388	31.1	48.7	1250	1567	136	138	351	379	7159	7292	23.6	23.1	5.70	13.8	13.3	65.1	174	3.46	48.9
Е	5654	4012	1344	1360	1411	2457	2660	3536	1124	1246	3877	3992	107	210	278	915	118	1294	153	86.0	396
Mn	128	97.1	4.44	4.39	14.7	23.8	42.1	39.1	0.74	2.14	8.46	7.56	2.23	2.92	10.6	14.87	1.86	3.36	1.54	0.80	3.45
Zr	1276	1270	122	695	420	540	20.2	23.7	743	707	313	312	391	374	15.9	39.9	36.8	246	82.6	232	533
q	2304	2154	284	688	807	932	469	199	667	795	7910	7303	485	558	547	881	1360	835	1560	994	792
Mo	31.8	30.4	28.1	26.4	56.7	58.9	30.8	32.3	59.4	58.0	128	121	26.4	25.6	28.1	27.1	26.4	27.5	28.8	26.3	26.5
Sn	234	226	3.91	10.1	46.7	68.3	7.68	15.8	113	102	68.4	68.0	0.12	0.18	0.93	4.41	0.22	0.05	0.77	0.06	1.02
Sb	28.8	28.0	0.78	0.85	33.4	34.3	0.20	2.55	0.53	09.0	0.64	0.78	1.10	1.23	0.12	0.45	0.05	0.12	0.38	0.07	0.52
Hf	30.9	28.9	6.24	31.0	8.8	11.8	0.33	0.48	14.3	13.4	7.74	7.46	6.15	5.70	0.25	0.55	0.59	3.02	1.61	3.68	8.85
Та	75.2	76.4	4.92	12.5	13.7	16.8	20.8	17.9	21.3	21.2	164	142	35.0	33.5	40.5	28.7	15.1	44.2	29.1	23.9	37.0
M	118	141	15.9	12.0	10.1	17.2	11.2	3.15	4.49	7.17	1016	1092	2.66	4.98	1.35	11.6	24.4	12.4	16.0	8.38	8.88
Th	108	142	0.74	1.06	6.47	18.2	0.18	1.28	0.03	0.58	0.39	0.47	0.12	0.92	0.32	0.81	0.04	0.02	0.22	0.02	0.07
U	39.6	54.8	0.59	0.32	19.1	25.3	0.06	1.36	28.2	26.6	27.1	29.7	0.08	0.26	0.43	1.46	0.05	0.02	0.19	0.02	0.04

42

Окончание	
Таблица 2.	

Эле-									Рут	ГГИ								
мент	6	7	8	6	11	12	14	15	15d1	15d2	16	18	19	20	21	22	24	25
AI	58.2	4.23	40.0	47.6	79.5	2690	45.2	3628	88.9	34.9	606	6080	5123	5252	, 1299	4187	719	1126
>	38.3	33.8	65.1	92.4	108	56.5	56.2	8.66	71.2	54.2	92.0	118	84.0	90.3	70.5	139	64.1	47.8
Cr	2.64	5.65	47.7	122	227	9.81	81.6	46.8	129	89.7	18.6	31.2	17.8	27.0	25.6	73.2	56.6	20.2
Fe	184	64.4	546	449	994	596	523	1299	1185	367	221	1699	2397	544	747	1544	946	407
Mn	1.46	0.80	6.35	5.85	3.69	7.91	2.48	45.1	11.8	3.64	5.48	23.0	37.8	13.8	19.1	21.8	8.67	5.06
Zr	48.0	110	109	108	160	35.8	125	86.6	395	346	29.1	91.8	53.9	25.0	20.9	61.0	67.3	66.4
qN	1161	1219	816	968	1396	875	962	917	849	1210	781	782	457	1228	1381	811	1226	048
Mo	26.2	27.5	26.7	28.3	31.3	26.6	28.7	28.8	27.1	26.7	27.5	25.7	25.2	27.6	28.8	26.8	28.3	26.4
Sn	0.56	0.04	0.32	0.61	2.19	2.84	0.39	7.66	1.05	0.84	7.03	9.69	1.10	16.8	5.21	0.80	0.90	1.24
Sb	0.05	0.03	1.22	0.87	0.27	0.05	0.32	0.38	0.22	0.76	0.11	0.59	0.35	1.12	0.18	0.41	0.43	0.32
Hf	0.83	1.99	2.09	1.89	2.31	0.58	1.95	1.30	5.75	6.59	0.28	1.89	0.95	0.54	0.36	2.52	1.41	1.52
Ta	35.3	13.1	38.0	37.2	37.6	28.9	31.0	32.3	40.5	30.1	21.5	29.5	62.7	43.7	124	36.7	43.8	33.7
M	3.16	15.1	9.10	8.84	11.9	3.82	7.75	2.95	10.8	9.87	5.26	9.16	28.9	18.6	4.56	11.1	18.3	9.41
Th	0.02	0.02	0.41	2.46	0.18	0.15	0.16	3.65	0.12	0.34	0.19	1.25	0.95	5.69	0.99	2.68	0.68	0.70
U	0.03	0.02	0.29	0.72	0.09	0.64	0.18	3.04	0.23	0.19	0.12	1.10	2.03	0.53	0.62	2.16	0.36	0.93

РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ ФАЗ

43

щие в размере первых мкм. По данным микрозонда в этом зерне присутствуют существенные примеси (мас. %) – ниобия (0.95–1.14 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), хрома (0.59–0.83 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), железа (0.45–0.53 FeO) и вольфрама (0.18–1.56 WO<sub>3</sub>). Эти определения согласуются с данными анализа на ионном зонде, согласно которым среднее содержание Nb составляет 7607 ppm, Cr – 7225 ppm, Fe – 3935 ppm, W – 1054 ppm. Также, по сравнению с рутилом (рис. 2, *б*, *в*) с небольшим количеством включений кварца, в ниобиевом рутиле (рис. 2, *с*) наблюдаются повышенные содержания V (1547 ppm), Ta (153 ppm) и Mo (124 ppm). Содержание Zr, напротив, ниже – в среднем 312 ppm.

В следующую совокупность объединены зерна рутила (рис. 2,  $\partial$ —*м*) с содержанием включений кварца 10—15 об. %, общей чертой которых является появление участков перекристаллизации. В зерне рутила (рис. 2,  $\partial$ ) участки перекристаллизации в основном расположены по периметру, представлены "пятнами" различной формы и варьирующего размера (до 10 мкм в поперечнике). Они отличаются более светлым оттенком в BSE-изображении. Микрозондовый анализ не фиксирует значимых отличий в составе основной части зерна и участков перекристаллизации, за исключением переменного содержания FeO (табл. 1). По данным ионного зонда содержание Fe несколько повышается в участках перекристаллизации (от 107 до 210 ppm, табл. 2), но в целом является низким. Также при перекристаллизации повышается содержание Nb (от 485 до 558 ppm). Содержания других проанализированных редких элементов остаются практически неизменными.

Для зерен рутила (рис. 2, *e*, *ж*) характерно появление "чистых" участков, свободных от включений кварца. Размер этих участков достигает 20–30 мкм в поперечнике, что позволяет проанализировать их на ионном зонде. В остальной части зерна наблюдается повышенная концентрация включений кварца (до 15 об. %), достигающих в поперечнике 20 мкм. По данным микрозондового анализа в рассматриваемой разновидности рутила фиксируется только незначительная примесь кремнезема – 0.16 мас. % (точка 6, табл. 1). По данным ионного зонда в точках 13 и 17 установлено повышенное содержание Al (1005 и 3358 ppm соответственно), а также варьирующие содержания примесей Nb (547 и 881 ppm) и Fe (278 и 915 ppm). Содержания других редких элементов низкие, не более первых десятков ppm. Следует отметить, что по сравнению с зерном с точками 10 и 10d содержание Zr резко понижено, и составляет 16 и 40 ppm соответственно.

Отдельную группу составляют зерна рутила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и участков "чистого" перекристаллизованного рутила, образовавшегося по рутилу с включениями (рис. 2, 3-m). В ряде случаев граница между этими двумя разновидностями маркируется цепочкой микровключений (рис. 2, u). Более поздний характер образования "чистой" фазы TiO<sub>2</sub> однозначно фиксируется на рис. 2, m, где несколько хорошо ограненных кристаллов (предположительно, анатаза), свободных от включений, нарастают на ксеноморфную матрицу рутила с обильными включениями кварца, аналогичную показанной на рис. 2, e, m. Кварц преобладает среди включений, помимо него также был установлен мусковит, калиевый полевой шпат, спорадически – монацит.

По данным микрозондового анализа, рутил из основной матрицы с включениями кварца (рис. 2,  $\kappa$ ) отличается повышенными содержаниями SiO<sub>2</sub> (0.59 мас. %, точка 25, табл. 1) и FeO (0.35 мас. %). Нарастающий на матрицу с включениями кварца "чистый" рутил уже свободен от примеси кремнезема и содержит только 0.04 мас. % FeO (точка 24, табл. 1).

Внутреннее строение рутила с включениями кварца в основном не позволяет проанализировать его на ионном зонде по причине возможного попадания значительного

количества включений в поле анализа. По сути дела, зерно на рис. 2, м является единственным, в котором проанализирован и рутил из основной матрицы с включениями (точка 15, табл. 2), и нарастающие на эту матрицу кристаллы "чистого" предположительно анатаза (точки 15d1 и 15d2). Основная тенденция изменения состава рутила при перекристаллизации – уменьшение содержания ряда элементов: содержание Al уменьшается с 3628 до 62 ppm (здесь и ниже приводится среднее по двум точкам 15d1 и 15d2), Fe – с 1299 до 776 ppm, Mn – с 45 до 8 ppm, V – с 100 до 63 ppm, Sn – с 7.7 до 0.95 ppm, U – с 3 до 0.21 ppm, Th – с 3.6 до 0.23 ppm. Одновременно в новообразованных кристаллах рутила, по сравнению с матрицей, фиксируется рост содержания Zr с 87 до 370 ppm, Hf – с 1.3 до 6.2 ppm, W – с 2.9 до 10 ppm, Cr – с 47 до 109 ppm. Поведение Nb также можно рассматривать как имеющее тенденцию к увеличению (917 и 1029 ppm соответственно), несмотря на то, что в точке 15d1 содержание Nb ниже, чем в точке 15. Если сравнивать эту группу анализов в точках 4, 21, 24, 22, 15, 15d1, 15d2 (рис. 2, 3-M) с точками 13 и 17 (рис. 2,  $e, \mathcal{K}$ ), то налицо существенное увеличение среднего содержания Nb в рутиле при увеличении объема "чистого" рутила относительно рутила с включениями кварца (714 и 1027 ppm соответственно). Содержания Mo, Sb и Та остаются практически неизменными при сравнении двух разновидностей рутила.

Наиболее заметные отличия по составу всех разновидностей рутила из Ярегского месторождения видны на бинарных диаграммах. По соотношению V и Sn фигуративные точки рутила отделяются от точек лейкоксена, рутилового лейкоксена и ниобиевого рутила (рис. 3, *a*). Содержание V в рутиле варьирует от 32 до 139 ppm, составляя в среднем 71 ppm. В остальных группах оно значительно выше – от 530 до 2037 ppm (в среднем 1239 ppm). Содержание Sn в рутиле изменяется от 0.04 до 17 ppm (в среднем 2.5 ppm), в других разновидностях оно значительно выше – от 4 до 234 ppm при среднем значении 80 ppm.

В координатах содержаний Zr и Hf (рис. 3, б) все точки образуют линейный тренд с положительной корреляционной зависимостью. В лейкоксене установлено максимальные содержания Zr и Hf (в среднем 1273 и 30 ppm соответственно). В рутиловом лейкоксене (за исключением зерна с точками 4x и 4dx) содержания этих элементов составляют в среднем 538 и 14 ppm соответственно. В рутиле – 144 и 2.4 ppm соответственно. Содержания Zr и Hf в ниобиевом рутиле лежат в области пересечения составов рутилового лейкоксена и рутила.

На диаграмме соотношения Cr и Fe (рис. 3, *в*) также наблюдается положительная связь между содержаниями этих элементов. Максимальное содержание Cr (в среднем 7225 ppm) установлено для ниобиевого рутила, в котором среднее содержание Fe также велико (в среднем 3935 ppm). В лейкоксене содержание Fe максимальное для всех рассмотренных групп (в среднем 4833 ppm), содержание Cr (в среднем 436 ppm) находится на уровне среднего содержания в рутиловом лейкоксене. В рутиловом лейкоксене содержания обоих элементов варьируют, но, по сравнению с рутилом, достаточно высокие (в среднем Cr 487 ppm, Fe 1892 ppm). В рутиле средние содержания Cr и Fe минимальные из всех рассмотренных групп (Cr 52 ppm, Fe 677 ppm).

На диаграмме соотношения Fe и Mn (рис. 3, e) точки составов рутилового лейкоксена и рутила образуют два самостоятельных тренда, сходящихся в верхней части. В рутиле содержание Mn понижается от 45 ppm до уровня около 1 ppm прямо пропорционально понижению содержания Fe от 2397 ppm до уровня около 100 ppm. В рутиловом лейкоксене содержание Mn варьирует в таком же диапазоне (от 42 до 1 ppm), но содержание Fe значительно выше (от 1124 до 3536 ppm). Содержание Mn в ниобиевом рутиле находится на среднем уровне — около 8 ppm.

Использование классификационной диаграммы соотношения Nb и Cr в рутиле с полями составов рутила из метабазитов (Zack et al., 2004) и метапелитов (Zack et al.,



**Рис. 3.** Соотношение редких элементов (ppm) в рутиле из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба T1): V – Sn (*a*), Zr – Hf ( $\delta$ ), Cr – Fe (*в*), Fe – Mn (*г*). *I* – лейкоксен, *2* – ниобиевый рутил, *3* – рутиловый лейкоксен, *4* – рутил.

**Fig. 3.** The binary plots of trace elements (ppm) in rutile from leucoxene ores of the Yarega deposit (sample T1): V vs. Sn (*a*), Zr vs. Hf ( $\delta$ ), Cr vs. Fe ( $\theta$ ), Fe vs. Mn ( $\epsilon$ ). *I* – leucoxene, 2 – niobium rutile, 3 – rutile leucoxene, 4 – rutile.

2004; Meinhold, 2010) ярко продемонстрировало то, что точки составов рутилового лейкоксена тяготеют к области рутила из метабазитов, а фигуративные точки рутила большей частью попадают в поле рутила из метапелитов (рис. 4). Нельзя исключать, что определенный вклад в качестве источников рутила внесли основные породы. В результате последующего гидротермального преобразования состав рутила стал больше соответствовать рутилу из метапелитов.

Результаты исследования минерального состава лейкоксена свидетельствуют, что на последней стадии лейкоксенизации, как правило, происходит перекристаллизация различных полиморфных модификаций TiO<sub>2</sub> с образованием крупных зерен рутила (Tyler, Marsden, 1938; Allen, 1956). Анализ изменчивости размерности зерен лейкоксена в рудах Ярегского месторождения показал, что этот параметр варьирует в узких пределах от 0.1 до 1 мм, в редких случаях достигает 3-4 мм, а отдельные индивиды рутила в них – 150 мкм по удлинению (Анисонян, 2014). Наши наблюдения свидетельствуют, что на заключительных стадиях преобразования рутилового лейкоксена происходит формирование не только участков относительно "чистого" рутила среди рутиловой матрицы, насыщенной включениями кварца, но и нарастание хорошо ограненных кристаллов рутила (рис. 2, *з*, *к*, *л*) и, предположительно, анатаза (рис. 2, *м*)



**Рис. 4.** Соотношение Nb и Cr (ppm) в рутиле из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения (проба T1). Поля составов рутила из метабазитов и метапелитов приведены по (Zack et al., 2004). Пунктиром показана граница поля состава рутила из метапелитов по (Meinhold, 2010). Условные обозначения соответствуют рис. 3. **Fig. 4.** The binary plots of Nb and Cr (ppm) in rutile from leucoxene ores of the Yarega deposit (sample T1). The fields of rutile compositions from metabasites and metapelites are given after (Zack et al., 2004). The dotted line shows the boundary of the field of rutile compositions from metapelites after (Meinhold, 2010). The symbols correspond to Fig. 3.

поздней генерации. Длина кристаллов новообразованного рутила и анатаза не превышает 50–60 мкм, что, конечно, не позволяет считать их крупными. Однако нельзя исключать, что такой процесс перекристаллизации рутила, сопровождаемый "очищением" рутила как от примесей редких элементов, так и от минеральных включений, имеет более широкий характер, чем это считалось ранее.

В последнее время лейкоксеновые руды Ярегского месторождения являются объектом интенсивных технологических исследований, призванных разработать механизмы очищения лейкоксенового концентрата от значительной примеси кварца для получения товарного продукта – пористого рутила. Этот ценный товарный продукт может использоваться как катализатор при хлорировании природных рутиловых концентратов. Разработана гидротермальная автоклавная переработка лейкоксеновых концентратов (Sadykhov et al., 2016) с использованием известкового молочка, в результате которой получается пористый рутил и дополнительный товарный продукт — волластонит CaSiO<sub>3</sub>. Также разработан автоклавный процесс с использованием NaOH (Zanaveskin et al., 2016; Nikolaev et al., 2017), в результате которого также получается пористый рутил, а кварц связывается в Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Есть все основания полагать, что подобный гидротермальный процесс в ограниченном объеме был реализован и в природных условиях. Предшествующее изотопно-геохимическое исследование циркона из Ярегского месторождения установило признаки гидротермальной переработки – высокое содержание LREE, Y, Ca, Sr и других неформульных элементов в цирконе (Красоткина и др., 2020). Аналогичные геохимические характеристики были обнаружены для гидротермально-измененного циркона из титановых месторождений Среднего Тимана (Макеев и др., 2016; Макеев, Скублов, 2016).

Проведенное ранее исследование зерен рутила из шлиховых проб рудопроявления Ичетъю (Средний Тиман), расположенного непосредственно над Пижемском псевдорутил-лейкоксен-кварцевым месторождением (в 240 км севернее Ярегского) и содержащего (наследующего) тот же набор титановых фаз, позволило выделить разновидности рутила в зависимости от содержания Fe и Nb (Макеев, 2016; Красоткина и др., 2017). Гидротермальная переработка высокониобиевого рутила, содержащего до 24 мас. % Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, привела к существенному выносу ниобия, вплоть до снижения содержания Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ниже 1 мас. %. Снижение содержания ниобия сопровождается выносом железа из железистого рутила, слагающего секущие прожилки в ниобийсодержащем рутиле. Для рутила из проявления Ичетъю было выделено две минеральные ассоциации: первая ассоциация представлена ниобиевым рутилом и колумбитом; во второй ассоциации ильменит замещается железистым рутилом и псевдорутилом, а последний, в свою очередь, очищается от примеси железа и преобразуется в лейкоксеновую фазу в гидротермальных условиях (Красоткина и др., 2017).

В отличие от проявления Ичетью, на Ярегском месторождении высокониобиевый рутил отсутствует. В единственном зерне рутила, отличающемся от других зерен повышенным содержанием Nb, его содержание не превышает 0.8 мас. % (точки 1x и 1dx, табл. 2). По всей видимости, проявление Ичетью и Ярегское месторождение имели различные источники поступления рутила, соответственно, отличающегося своим составом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате впервые проведенного исследования распределения редких элементов (SIMS метод) в рутиле из Ярегского нефтетитанового месторождения установлено существенное отличие по составу в ряду лейкоксен – рутиловый лейкоксен (рутил с микроскопическими включениями кварца) – рутил. Лейкоксен отличается повышенными содержаниями (средние значения): Al (20650 ppm), Fe (4833 ppm), Nb (2229 ppm), Zr (1273 ppm), Cr (436 ppm), V (1191 ppm), Sn (230 ppm), W (130 ppm) и Th (125 ppm). Содержания Mn, Hf, U, Ta, Sb и Мо в основном не превышают 100 ppm.

По мере преобразования лейкоксена в рутиловый лейкоксен зафиксировано понижение содержаний почти всех редких элементов, за исключением V. Среднее содержание Fe понижается до 1892 ppm, Al – до 1468 ppm, Nb – до 605 ppm, Zr – до 409 ppm, Sn – до 46 ppm, Cr –до 181 ppm. Содержание Мо незначительно повышается – до 44 ppm. Содержания других примесных компонентов не превышают 10–20 ppm.

Отдельную группу составляют зерна рутила, в которых наблюдается сочетание рутила с многочисленными включениями кварца и "чистого" рутила, образовавшегося по рутилу с включениями. Более поздний характер образования "чистого" рутила однозначно фиксируется в случае, когда несколько идиоморфных кристаллов рутила (анатаза?), свободных от включений, нарастают на ксеноморфную матрицу рутила с обильными включениями кварца. Основной тенденцией изменения состава рутила является значительное уменьшение содержаний ряда редких элементов, по сравнению с лейкоксеном и рутиловым лейкоксеном: в рутиле среднее содержание V составляет 71 ррт, Sn – 2.5 ррт, Zr – 144 ррт, Hf – 2.4 ррт, Cr – 52 ррт, Fe – 677 ррт. Также происходит понижение содержаний Sb, Th и U до уровня около 1 ррт. Отмечена тенденция к накоплению Nb при сравнении рутилового лейкоксена и "чистого" рутила (605 и 967 ррт соответственно).

Можно предположить, что очищение рутила от примесей по мере преобразования рутилового лейкоксена в участки "чистого" рутила, вплоть до образования отдельных идиоморфных кристаллов рутила, является следствием гидротермального процесса, ранее выявленного в геохимических характеристиках циркона из Ярегского месторождения (Красоткина и др., 2020).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Н.Г. Бережной за помощь в пробоподготовке, С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном микрозонде. Критические замечания анонимного рецензента позволили улучшить окончательный вариант статьи. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-35-60001), в рамках тем НИР ИГГД РАН (FMUW-2022-0005) и ИГЕМ РАН (№ FMMN-2021-0005).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Анисонян К.Г.* Физико-химические основы магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов для разделения лейкоксена и кварца магнитной сепарацией. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИММ РАН, **2014**. 143 с.

Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана. Минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, **1997**. 215 с.

*Калюжный В.А.* Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций. М.: Наука, **1982**. 262 с.

*Колокольцев В.Г.* Блочные метасоматиты в осадочных толщах и их диагностика. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, **1999**. 96 с.

Колокольцев В.Г. Новое о титаноносности Ярегского рудного узла (Южный Тиман) // Региональная геология и металлогения. **2016**. № 67. С. 107–117.

*Кочетков О.С.* Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина. Л.: Наука, **1967**. 200 с.

Красоткина А.О., Мачевариани М.М., Королев Н.М., Макеев А.Б., Скублов С.Г. Типоморфные особенности ниобиевого рутила из полиминерального рудопроявления Ичетъю (Средний Ти-ман) // ЗРМО. 2017. № 2. С. 88–100.

Красоткина А.О., Скублов С.Г., Кузнецов А.Б., Макеев А.Б., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А. Первые данные о возрасте (U-Pb, SHRIMP-II) и составе циркона из уникального нефтетитанового месторождения Ярегское, Южный Тиман // Докл. РАН. Науки о Земле. **2020**. Т. 495. № 2. С. 9–17.

*Макеев А.Б.* Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. **2016**. № 1. С. 24–49.

Макеев А.Б., Борисовский С.Е., Красоткина А.О. Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пижемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Ти-ман) // Георесурсы. **2020**. Т. 22. № 1. С. 22–31.

*Макеев А.Б., Красоткина А.О., Скублов С.Г.* Геохимия и U-Pb возраст циркона Пижемского титанового месторождения (Средний Тиман) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. **2016**. № 5. С. 3–17.

*Макеев А.Б., Скублов С.Г.* Иттриево-редкоземельные цирконы Тимана: геохимия и промышленное значение // Геохимия. **2016**. № 9. С. 821–828.

*Махлаев Л.В.* О природе лейкоксена в Ярегском нефтетитановом месторождении (в связи с оценкой перспектив других титановых палеороссыпей Притиманья) // Литосфера. **2008**. № 5. С. 117–121.

Первушин Н.Г., Корюков В.Н., Миронов С.Е., Пегушин А.А., Сторожев М.В., Банщикова Н.А. О перспективном комплексном освоении Ярегского нефтетитанового месторождения / Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I междунар. интерактив. науч.-практ. конф. (13–19 дек. 2011 г., г. Екатеринбург). Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, **2012**. Ч. 2. С. 133–139.

Скублов С.Г., Зак Т., Березин А.В., Мельник А.Е., Ризванова Н.Г. Результаты локального исследования (LA-ICP-MS) геохимии и U-Pb возраста рутилов из пород Беломорского подвижного пояса // Геохимия. **2013**. № 2. С. 180–187.

*Скублов С.Г., Красоткина А.О., Макеев А.Б., Ризванова Н.Г., Койман Э.* Первые данные о возрасте (U-Pb метод, TIMS, LA-ICP-MS) рутила из полиминерального рудопроявления Ичетью, Средний Тиман // Записки Горного института. **2018**. Т. 232. С. 357–363.

Швецова И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения. Л.: Наука, 1975. 127 с.

# Trace Element Composition of Titanium Phases of Leucoxene-Quartz Ores from the Yarega Oil-Titanium Deposit, South Timan

S. G. Skublov<sup>a, b,\*</sup>, A. O. Krasotkina<sup>a</sup>, A. B. Makeyev<sup>c, \*\*</sup>, and O. L. Galankina<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia <sup>b</sup>Saint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia <sup>c</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrology, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia \*e-mail: skublov@vandex.ru

\*\*e-mail: abmakeev@mail.ru

For the first time, a study of the distribution of trace elements (SIMS method) in rutile from the Yarega oil-titanium deposit was conducted. A significant difference in the composition in the series leucoxene – rutile leucoxene (rutile with microscopic inclusions of quartz) – rutile (recrystallized crystals) was found. Leucoxene is characterized by an increased contents (average values): Al 20650 ppm, Fe 4833 ppm, Nb 2229 ppm, Zr 1273 ppm, Cr 436 ppm, V 1191 ppm, Sn 230 ppm, W 130 ppm, and Th 125 ppm. As leucoxene is converted to rutile leucoxene, represented by rutile with numerous quartz inclusions, a decrease in contents of almost all trace elements, with the exception of V. The content of Fe decreases to 1892 ppm, Al to 1468 ppm, Nb to 605 ppm, Zr to 409 ppm, Sn to 46 ppm, Cr to 181 ppm. A separate group consists of rutile grains, in which there is a combination of rutile with numerous inclusions of quartz and "pure" rutile (recrystallized rutile with inclusions). The main trend in the composition of rutile is a significant decrease in contents of a number of trace elements, compared with leucoxene and rutile leucoxene: in rutile, the average content of V is 71 ppm, Sn - 2.5 ppm, Zr - 144 ppm, Hf - 2.4 ppm, Cr - 52 ppm, Fe - 677 ppm. There is also a decrease in contents of Sb, Th, and U to about 1 ppm. There is a tendency to accumulate Nb when comparing rutile leucoxene and "pure" rutile. It can be assumed that the purification of rutile from impurities as rutile leucoxene is transformed into areas of "pure" rutile (anatase?), up to the formation of individual idiomorphic rutile crystals, is a consequence of the hydrothermal process previously recorded in the geochemical characteristics of zircons from the Yarega deposit.

Keywords: rutile, leucoxene, trace elements, SIMS method, Yarega deposit

#### FUNDING

The reported study was funded by RFBR, project number 19-35-60001.

#### REFERENCES

Allen V.T. Is leucoxene always finely crystalline rutile?; discussion. Econ. Geol. 1956. Vol. 51. P. 830-833.

*Anisonyan K.G.* Physical and chemical bases of magnetizing roasting of leucoxene ores and concentrates for separation of leucoxene and quartz by magnetic separation. PhD thesis syn. Moscow: IMM RAS, **2014**. 143 p. (*in Russian*).

Dachille F., Simons P.Y., Roy R. Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II. Amer. Miner. **1968**. Vol. 53. P. 1929–1939.

Hanaor D.A., Sorrell C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. J. Materials Sci. 2011. Vol. 46. P. 855–874.

Ignatiev D.V., Burtsev I.N. The leucoxene of Timan: Mineralogy and problems of technology. Saint Petersburg: Nauka, **1997**. 215 p. (*in Russian*).

*Kalyuzhny V.A.* Geology of new placeforming metamorphic formations. Moscow: Nauka, **1982**. 264 p. (*in Russian*).

*Kochetkov O.S.* Accessory minerals in ancient sequences of Timan and Kanin regions. Leningrad: Nauka, **1967**. 200 p. (*in Russian*).

Kolokoltsev V.G. Block altered rocks in the sedimentary sequences and their diagnostics. Saint Petersburg: VSEGEI, **1999**. 96 p. (*in Russian*).

Kolokoltsev V.G. New about titanium content in the Yarega ore cluster (Southern Timan). Reg. Geol. Metallog. 2016. N 67. P. 107–117 (in Russian).

Krasotkina A.O., Machevariani M.M., Korolev N.M., Makeyev A.B., Skublov S.G. Typomorphic features of niobium rutile from the polymineral occurrence Ichetju (the Middle Timan). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 2. P. 88–100 (in Russian).

Krasotkina A.O., Skublov S.G., Kuznetsov A.B., Makeyev A.B., Astaf jev B.Yu., Voinova O.A. First data on the age (U-Pb, SHRIMP-II) and composition of zircon from the unique Yarega oil-titanium deposit, South Timan. Doklady Earth Sci. 2020. Vol. 495. N 2. P. 872–879.

*Luvizotto G.L., Zack T., Triebold S., Von Eynatten H.* Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany. *Miner. Petrol.* **2009**. Vol. 97. P. 233–249.

*Makeyev A.B.* Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pyzhemskoye deposit. *Mineralogy.* **2016**. N 1. P. 24–49 (*in Russian*).

*Makeyev A.B., Borisovsky S.E., Krasotkina A.O.* The chemical composition and age of monazite and kularite from titanium ore of Pizhemskoye and Yarega deposits (Middle and Southern Timan). *Georesources.* **2020**. Vol. 22. N 1. P. 22–31.

*Makeyev A.B., Krasotkina A.O., Skublov S.G.* Geochemistry and U-Pb-age of zircon from Pizhemskoe titanium deposit (Middle Timan). *Vestnik IG Komi SC UB RAS.* **2016**. N 5. P. 38–52 (*in Russian*).

*Makeyev A.B., Skublov S.G.* Y–REE-Rich zircons of the Timan region: Geochemistry and economic significance. *Geochem. Intern.* **2016**. Vol. 54. N 9. P. 788–794.

*Makhlaev L.V.* On the nature of leucoxene in Yarega oil-titanium field (in connection with the prospect estimation of other titanium paleoplacers in the Timan region. *Lithosphere.* **2008**. N 5. P. 117–121 (*in Russian*).

Meinhold G. Rutile and its applications in earth sciences. Earth-Sci. Rev. 2010. Vol. 102. P. 1–28.

Morton A.C., Hallsworth C. Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. Sediment. Geol. 1994. Vol. 90. P. 241–256.

Nikolaev A.A., Kirpichev D.E., Nikolaev A.V., Samokhin A.V. Plasma-arc production of synthetic rutile from leucoxene concentrate. J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 825. 012011.

Pervushin N.G., Koryukov V.N., Mironov S.E., Pegushin A.A., Storozhev M.V., Banshchikova N.A. On the prospective comprehensive development of the Yarega oil-titanium deposit. In: Proc. 1st Int. Interactive Sci.-Pract. Conf. Innovations in Material Science and Metallurgy (Yekaterinburg, Dec. 13–19, 2011). Yekaterinburg: Ural Federal University, **2012**. Pt. 2. P. 133–139 (in Russian).

Porter J.K., McNaughton N.J., Evans N.J., McDonald B.J. Rutile as a pathfinder for metals exploration. Ore Geol. Rev. 2020. Vol. 120. 103406.

*Rezvukhina O.V., Skublov S.G., Rezvukhin D.I., Korsakov A.V.* Rutile in diamondiferous metamorphic rocks: New insights from trace-element composition, mineral/fluid inclusions, and U-Pb ID-TIMS dating. *Lithos.* **2021**. Vol. 394. 106172.

Sadykhov G.B., Zablotskaya Y.V., Anisonyan K.G., Olyunina T.V. Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements. *Russian Metallurgy (Metally)*. **2016**. N 11. P. 1005–1011.

Shvetsova I.V. Mineralogy of leucoxene of the Yareg deposit. Leningrad: Nauka, 1975. 127 p. (in Russian).

*Skublov S.G., Krasotkina A.O., Makeyev A.B., Rizvanova N.G., Kooijman E.* The first data on the U-Pb age (TIMS and LA-ICP-MS) of rutile from the Ichetju polymineral occurrence, the Middle Timan. *J. Mining Inst.* **2018**. Vol. 232. P. 357–363.

*Skublov S.G., Zack T., Berezin A.V., Mel'nik A.E., Rizvanova N.G.* In situ LA-ICP-MS investigation of the geochemistry and U-Pb age of rutile from the rocks of the Belomorian mobile belt. *Geochem. Intern.* **2013**. Vol. 51. N 2. P. 164–171.

*Smith S.J., Stevens R., Liu S., Li G., Navrotsky A., Boerio-Goates J., Woodfield B.F.* Heat capacities and thermodynamic functions of TiO<sub>2</sub> anatase and rutile: Analysis of phase stability. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 236–243.

*Triebold S., von Eynatten H., Luvizotto G.L., Zack T.* Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: an example from the Erzgebirge, Germany. *Chem. Geol.* **2007**. Vol. 244. P. 421–436.

Tyler S.A., Marsden R.W. The nature of leucoxene. J. Sediment. Res. 1938. Vol. 8. P. 55–58.

Zack T., Stockli D.F., Luvizotto G.L., Barth M.G., Belousova E., Wolfe M.R., Hinton R.W. In situ U– Pb rutile dating by LA-ICP-MS: <sup>208</sup>Pb correction and prospects for geological applications. *Contr. Miner. Petrol.* **2011**. Vol. 162. P. 515–530.

Zack T.V., Von Eynatten H., Kronz A. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sediment. Geol.* **2004**. Vol. 171. P. 37–58.

Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Maslennikov A.N., Terekhov A.V., Makhin M.N., Zanaveskin L.N. Preparation of porous materials from a leucoxene concentrate. *Inorg. Mater.* **2016**. Vol. 52. P. 796–801.

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

## МАРГАНЦЕВЫЙ СТУРМАНИТ ИЗ РУДНИКА Н'ЧВАНИНГ 2 (КАЛАХАРИ, ЮАР)

© 2022 г. д. чл. Ю. Д. Гриценко<sup>1, 2,</sup> \*, С. К. Дедушенко<sup>3</sup>, М. Ф. Вигасина<sup>1</sup>, д. чл. Л. А. Паутов<sup>2, 4</sup>, Я. В. Голубев<sup>3</sup>, Л. П. Огородова<sup>1, \*\*</sup>, Д. А. Ксенофонтов<sup>1</sup>, Л. В. Мельчакова<sup>1</sup>, Ю. Д. Перфильев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр-т, 18, Москва, 119692 Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, тер. Ильменский Заповедник, Миасс, Челябинская область, 456317 Россия

> \*e-mail: ygritsenko@rambler.ru \*\*e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию 24.11.2021 г. После доработки 09.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Методом йодометрического титрования впервые проведено определение степени окисления марганца и установлено соотношение Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> (54/46%) в составе марганцевого стурманита из рудника Н'Чванинг 2 (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР). Мессбауэровский спектр стурманита, содержащий единичный асимметричный лоренцевый дублет с параметрами  $^{\text{RT}}$ IS<sub>*α*-Fe</sub> = 0.31(1) мм/с,  $^{\text{RT}}$ QS = 0.18(1) мм/с,  $FWHM_I = 0.55 \text{ мм/с}$  и  $FWHM_R = 0.33 \text{ мм/c}$ , подтверждает присутствие в составе минерала железа только в степени окисления +3. Процесс поэтапного термического преобразования минерала изучен методами термического анализа и спектроскопии ИК-поглощения: дегидратация и разрушение кальциевых полиэдров происходит до 200 °C, дегидроксилирование – до 600 °C, декарбонатизация – до 750 °C, полное разрушение структуры с образованием ангидрита, гематита, боратов кальция происходит при 1000 °С. Химическая формула изученного стурманита, рассчитанная по проведенных исследований на 8 катионов. результатам имеет вид:  $Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.54}^{4+}Mn_{0.44}^{3+}Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.49}(OH)_{12}\times \\$ × 22.7H<sub>2</sub>O. Методом порошковой рентгенографии определены параметры тригональной ячейки: a = 11.148(3) Å, c = 21.830(9) Å, V = 2349(2) Å<sup>3</sup>. Показано, что параметры элементарной ячейки в минералах ряда стурманит-журавскит линейно уменьшаются с увеличением мольной доли журавскитового минала. Предполагается, что изученный минерал может являться промежуточным членом серии стурманит-журавскит с гетеровалентным изоморфным замещением по схемам: в катионной октаэдрической позиции  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$ , в анионной позиции  $[CO_3]^{2-} \rightarrow [B(OH)_4]^-$  и  $[SO_4]^{2-}$ .

Ключевые слова: стурманит, журавскит, мессбауэровская спектроскопия, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, порошковая рентгенография, термический анализ, электроннозондовый анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия, йодометрия

DOI: 10.31857/S0869605522020022

#### введение

Стурманит — природный сульфат сложного состава из группы эттрингита, которая на данный момент насчитывает 15 минеральных видов (IMA list of minerals) и имеет общую формулу Ca<sub>6</sub>[ $M_2$ (OH,O)<sub>12</sub>·nH<sub>2</sub>O] $A_{2-3}$ , где M = Al, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Si; A = = [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [SO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PO<sub>3</sub>OH]<sup>2-</sup>, [CrO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, а *n* может варьировать в пределах 22–26. К группе эттрингита относятся минералы нескольких структурных типов: тригональные (пространственная группа P31c) – эттрингит, стурманит, чарлезит, бурятит, бенторит; гексагональные (пространственная группа  $P6_3$ ) – журавскит, таумасит, хильерит, имаешиит, татариновит, чийокоит, михеельсенит, сивакаит; гексагональные (пространственная группа  $P6_3$ /*m*) – каррараит, коттенхаймит. Все минералы довольно редкие, наиболее распространенными являются таумасит и эттрингит.

Впервые стурманит был обнаружен в породах рудника Блэк-Рок (Куруман, ЮАР) в 1981 г. и назван в честь известного канадского минералога Б.Д. Стурмана (Peacor et al., 1983). Стурманит встречается в виде выделений ярко-желтого, зеленовато-желтого, янтарного, оранжево-коричневого цветов, образует гексагональные кристаллы от дипирамидального таблитчатого до длиннопризматического габитуса. Минерал имеет стеклянный блеск, слегка жирный на поверхностях скола; он хрупок, имеет твердость 2.5 и совершенную спайность по (**10ī0**).

Стурманит встречается как редкий вторичный минерал в трещинах и полостях метаморфизованных пород марганцевых месторождений, расположенных в пустыне Калахари (рудники Весселс, Блэк-Рок, Н'Чванинг) (Peacor et al., 1983; Gutzmer, Beukes, 1996; Beukes et al., 2016).

Химический состав и структура стурманита были изучены и описаны в 1983 году (Peacor et al., 1983). В соответствии с результатами проведенных исследований эти авторы отнесли минерал к группе эттрингита, члены которой кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой P31c (Z = 2). Предложенная формула изученного ими минерала имела авторами химическая  $Ca_{6}(Fe_{1.5}^{3+}Al_{0.3}Mn_{0.2}^{2+})_{\Sigma=2.0}[SO_{4}]_{2.3}[B(OH)_{4}]_{1.2}(OH)_{12}$ ·25H<sub>2</sub>O. В дальнейшем Д.Ю. Пущаровским с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004) кристаллическая структура минерала была уточнена при изучении образца из того же месторождения. Особое внимание было уделено обсуждению степени окисления марганца и возможной форме вхождения бора в структуру. На основании проведенных исследований авторами была предложена новая кристаллохимическая формула изученного образца стурманита:  $Ca_{6}[Fe_{0.6}^{3+}Al_{0.2}Mn_{0.2}^{4+}]_{2}[SO_{4}]_{2.7}[B(OH)_{3}]_{0.3}[B(OH)_{4}](OH)_{12}\cdot 24H_{2}O.$ Согласно данным (Pushcharovsky et al., 2004) структура стурманита состоит из двух структурных модулей. Первый представляет собой колонки многогранников, образованных октаэдрами [Fe(OH)<sub>6</sub>] и <sup>VIII</sup>Ca-содержащими полиэдрами. Каждый из полиэдров кальция образован общими с двумя [Fe(OH)<sub>6</sub>] октаэдрами гидроксильными группами и содержит по четыре молекулы воды на внешней поверхности колонок. Второй структурный модуль образован тетраэдрами [SO<sub>4</sub>], а также треугольниками [B(OH)<sub>3</sub>] и тетраэдрами [B(OH)<sub>4</sub>], частично замещающими тетраэдры [SO<sub>4</sub>]. Оба структурных модуля связаны между собой сложной системой водородных связей.

Стурманит крайне слабо изучен, опубликованы результаты лишь единичных исследований. В работе (Antao et al., 2002) было изучено термическое поведение южно-африканского стурманита и определены параметры элементарной ячейки. Работа (Frost et al., 2014) посвящена ИК- и КР-спектроскопическому изучению образца стурманита (рудник Блэк-Рок, Калахари, ЮАР). В работе (Чуканов и др., 2016), касающейся изучения татариновита – еще одного минерала из группы эттрингита, для сравнения приведен спектр инфракрасного поглощения стурманита из рудника Хотазел (ЮАР), для которого в работе, к сожалению, не представлены сведения о его химическом составе.

В работе (Chukanov et al., 2019) были изучены три марганецсодержащих образца из рудника Н'Чванинг 3 (Куруман, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР), один из которых с составом Ca<sub>3</sub>(Mn<sup>4+</sup><sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>)[SO<sub>4</sub>][CO<sub>3</sub>](OH)<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O был отнесен журавскиту, другой образец авторами состава Са<sub>6</sub>(Fe<sub>1 3</sub>Si<sub>0 4</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0 2</sub>Al<sub>0 1</sub>)[SO<sub>4</sub>]<sub>2 1</sub>[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>0 6-0 7</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>0 1-0 2</sub>(OH)<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O был отнесен к стурманиту, а третий образец Ca<sub>3</sub>(Mn<sup>4+</sup><sub>0.6</sub>, Fe<sub>0.4</sub>)[SO<sub>4</sub>][B(OH)<sub>4</sub>]<sub>0.6-0.7</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>0.4-0.3</sub>(OH)<sub>x</sub>·nH<sub>2</sub>O авторами работы был назван [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-доминантным аналогом журавскита или Mn<sup>4+</sup>-доминантным с идеальной аналогом стурманита формулой  $Ca_{6}Mn_{2}^{4+}[SO_{4}]_{2} {}_{5}[B(OH)_{4}](OH)_{10}O_{2} \cdot nH_{2}O.$ 

Среди минералов группы эттрингита широко развиты серии твердых растворов с изоморфными замещениями как в катионной, так и в анионной частях. Наиболее распространены изоморфные замещения Al  $\leftrightarrow$  Fe<sup>3+</sup> (Peacor et al., 1983; Gougar et al., 1996; Frost et al., 2014). В некоторых случаях подобное изменение состава прослеживается даже в пределах одного кристалла, центральные части которого сложены практически чистым эттрингитом Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·26H<sub>2</sub>O, а краевые зоны обогащены железом. Менее распространенная схема гетеровалентного изоморфного замещения Fe<sup>3+</sup>  $\leftrightarrow$  Mn<sup>4+</sup> рассмотрена в (Pushcharovsky et al., 2004, Chukanov et al., 2019).

В соответствии с рекомендованной Международной минералогической ассоциацией (IMA List of minerals) идеализированной формулой стурманита  $Ca_{6}Fe_{2}^{3+}(SO_{4})_{2,5}[B(OH)_{4}](OH)_{12}$ :25H<sub>2</sub>O, в октаэдической позиции (*M*) минерала присутствуют исключительно катионы Fe<sup>3+</sup>. Однако в большинстве образцов стурманита из марганцевого рудного поля Калахари (ЮАР) присутствует в том или ином количестве марганец, степень окисления которого остается дискуссионной. Так в работах (Peacor et al., 1983; Antao et al., 2002; Frost et al., 2014) предполагается присутствие марганца в степени окисления +2. Д.Ю. Пущаровский с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004) отвергают существование в стурманите ионов  $Mn^{2+}$ , поскольку, по их мнению, присутствие трехвалентного железа и трехвалентного алюминия предполагает более высокую степень окисления марганца. Присутствие Mn<sup>4+</sup> авторы обосновывают тем, что минералы, содержащие Mn<sup>3+</sup>, имеют яркий пурпурный цвет (например, пурпурит, пьемонтит), а изучаемый авторами образец стурманита - желтый.

В работе Н.В. Чуканова с соавторами (Chukanov et al., 2019) было установлено, что в состав марганец-карбонат-доминантного члена эттрингитовой группы — журавскита,  $Ca_3(Mn_{0.9}^{4+}Fe_{0.1})[SO_4][CO_3](OH)_x nH_2O$ , в октаэдрическую позицию входит видообразующий марганец в степени окисления +4. Это заключение было сделано на основании схожести XANES-спектра изученного образца журавскита и спектра пиролюзита, MnO<sub>2</sub>, в состав которого входит четырехвалентный марганец.

Настоящая работа продолжает исследования минералов группы эттрингита, начатые авторским коллективом с исследования собственно эттрингита (Огородова и др., 2021), и посвящена комплексному физико-химическому изучению марганцевого стурманита. Одной из ключевых задач данного исследования является определение степени окисления железа и марганца.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### Материалы

Нами детально исследован образец стурманита из рудника Н'Чванинг 2, месторождения Куруман, марганцеворудного поля Калахари. Месторождение расположено в ЮАР в пределах юго-восточной части Калахари и приурочено к одноименному марганцеворудному полю, которое является крупнейшим в мире марганцеворудным бассейном (Gutzmer, Beukes, 1996; Beukes et al., 2016). Марганцевые руды слагают стратиформные залежи, локализованные в железистых отложениях. Главными минералами руд являются браунит, гаусманнит, биксбиит, гематит, кутнагорит и марганцевый кальцит. Минеральный состав основной массы руд сформировался в результате диагенеза марганценосных осадков хемогенного или, возможно, биогенного генезиса. Более поздние ассоциации связаны с метаморфогенно-гидротермальными процессами, в результате которых образовались жилы, прожилки и отдельные линзы, содержащие полости с хорошо ограненными кристаллами и щетками эттрингита, барита, тоберморита, кальцита, ксонотлита, чарлезита, таумасита, стурманита, журавскита и др. Температуры образования данных ассоциаций – около 250 °С и ниже (Gutzmer, Beukes, 1996). В зоне окисления рудные залежи преобразованы в скопления оксидов  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  (криптомеллан и др.).

Исследованый образец представлял собой щетку мелких (0.5–1 мм) дипирамидальных прозрачных кристаллов желтовато-коричневого цвета на массивном агрегате браунита (рис. 1). Для исследований с помощью микроскопа "AXIOPLAN 2 IMAGING" (Германия) были отобраны однородные кристаллы без видимых твердых и жидких включений.

#### Методы исследования

**Химический состав** минерала был определен на сканирующем электронном микроскопе с вольфрамовым термоэмиссионным катодом "JSM-6480LV" (Jeol Ltd., Japan), оборудованным энергодисперсионным спектрометром "X-Max-50" (Oxford Instruments Ltd., GB), при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была произведена в программе INCA (v. 22, Oxford Instruments). Кроме того, определение Ca, B, Al, Fe, Si, Mn, S было проведено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на спектрометре Varian 720-ES с аксиальным обзором плазмы. Пробы для анализа готовились растворением навесок образца в HCl концентрации 1 : 1 (квалификация "Ultrapur", фирма "Merck"). После полного разложения навесок, полученный раствор доводился до определенного объема деионизованной водой с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученной на установке "Milli-Q". Кислотность растворов для измерения соответствовала 2% HCl. Градуировка спектрометра проводилась по сертифицированным стандартным растворам фирм "Merck" и "SPEX".

С целью определения степени окисления марганца в стурманите было выполнено титриметрическое определение суммарного окислителя (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>) в соответствии с методическими указаниями (Кольтгоф и др., 1961). Титрование выполнялось на титраторе "809 Titrando" с автоматическим устройством смены образцов "815 Robotic USB Sample Processor XL" (Metrohm, Швейцария), что исключало вклад субъективной составляющей в погрешность определения.

Для проведения анализа к навеске (10–20 мг) измельченного стурманита при перемешивании добавлялось 7 мл 0.2 М раствора йодида калия KI, а затем 5 мл соляной кислоты HCl концентрации 1 : 1. После паузы в 30 с, необходимой для растворения образца, добавлялось дополнительное количество раствора KI (21 мл) для достижения оптимальных кислотности и концентрации иодид-ионов согласно (Кольтгоф и др.,



**Рис. 1.** Щетка дипирамидальных кристаллов марганцевого стурманита (желтовато-коричневый) и биксбиита (черный) из рудника Н'Чванинг 2 (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР).

**Fig. 1.** Brush of dipyramidal crystals of manganese sturmanite (brownish yellow) and bixbyite (black) from the N<sup>2</sup>Chwaning 2 mine (Kalahari manganese ore field, South Africa).

1961), при этом происходило восстановление катионов железа и марганца в соответствии с реакциями (1)–(3):

$$Fe^{3^+} + I^- \to Fe^{2^+} + 1/2I_2,$$
 (1)

$$Mn^{3+} + I^- \to Mn^{2+} + 1/2I_2,$$
 (2)

$$Mn^{4+} + 2I^- \to Mn^{2+} + I_2.$$
 (3)

Далее проводилось йодометрическое титрование выделившегося йода тиосульфатом натрия  $Na_2S_2O_3$  концентрации 0.01 моль/л согласно уравнению (4):

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \to S_4O_6^{2-} + 2I^-.$$
(4)

Для установления вклада трехвалентного железа в величину полученного суммарного окислителя (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>) был проведен дополнительный эксперимент. Минерал был растворен в 5 мл HCl концентрации 1 : 1, а затем раствор был доведен до кипения для восстановления ионов Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup> до Mn<sup>2+</sup>. После добавления 28 мл раствора KI выполнялось титрование тиосульфатом натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (концентрация 0.01 моль/л) охлажденного до комнатной температуры раствора по реакции (4).

Абсорбционные мессбауэровские спектры были записаны на спектрометре "ЯГРС-6 "Персей" (Всесоюзный институт приборостроения, СССР) в режиме постоянных

скоростей с использованием стандартного мессбауэровского источника <sup>57</sup>Со в матрице металлического родия активностью около 4 мКи (АО "РИТВЕРЦ", Россия). Изомерные сдвиги представлены относительно  $\alpha$ -железа. Моделирование спектра выполнено при помощи компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru).

**КР-спектроскопическое изучение** проведено на рамановском микроскопе "EnSpectr R532" (Россия). Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, выходная мощность луча — около 4 мВт, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр./мм, спектральное разрешение — 6 см<sup>-1</sup>, диаметр фокального пятна — 10 мкм при увеличении 40×. Спектр был получен в интервале от 100 до 4000 см<sup>-1</sup> на неориентированном образце в режиме накопления сигнала в течение 1 секунды при усреднении по 200 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния 520 см<sup>-1</sup>.

**ИК-спектроскопическое исследование** выполнено при комнатной температуре на воздухе на Фурье-спектрометре "ФСМ-1201" (Россия) в режиме пропускания в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>; накопление сигнала осуществлялось в течение 20 сканов при спектральном разрешении 2 см<sup>-1</sup>. Образец был приготовлен в виде суспензии порошка минерала (3–5 мг) в вазелиновом масле. Суспензия наносилась на пластинку из бромида калия. Предварительно записывался спектр чистой пластинки в качестве образца сравнения.

Поведение минерала при нагревании изучено в интервале температур от комнатной до 1000 °C на дериватографе "Q-1500D" (Венгрия) со скоростью нагрева 20 град/мин, а также до 700 °C на термической установке "NETZSCH STA 449 F3 Jupiter" (Германия) в атмосфере аргона (30 мл/мин). Приборы были откалиброваны по тепловым эффектам и температурам фазовых превращений стандартных эталонов, предоставленных фирмами-изготовителями установок. Обработка результатов ДСК проведена с использованием программного обеспечения "NETZSCH Proteus Analysis".

Рентгенографическое изучение проведено на порошковом дифрактометре ДРОН-3 под управлением аппаратно-программного комплекса "DifWin". Использовались рентгеновская трубка БСВ-29 с Fe-анодом, Мп-фильтр, ускоряющее напряжение 35 кВ, ток через трубку 25 мкА. Скорость сканирования составляла 1 градус/мин. В качестве внутреннего стандарта использовался кремний.

Порошковый дифрактометр и атомно-эмиссионный-спектрометр установлены в Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана, сканирующий электронный микроскоп, инфракрасный Фурье-спектрометр, рамановский микроскоп и дериватограф установлены на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова; термическая установка, титратор и мессбауэровский спектрометр установлены на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав. Результаты химического анализа изученного образца, представлены в табл. 1. Особенностью химического состава данного минерала является практически равное содержание оксидов железа и марганца, что на диаграмме Al–Fe–Mn (рис. 2) отражается точками, расположенными на середине стороны треугольника между стурманитом и журавскитом идеальных составов. Составы стурманита из мест его предыдущих находок отличались существенно меньшими содержаниями марганца (Peacor et al., 1983; Pushcharovsky et al., 2004). Это дает основания рассматривать изученный нами минерал как новую – марганцевую разновидность стурманита.

В табл. 2 представлены результаты титриметрического определения суммарного окислителя (Fe<sup>3+</sup>,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) и результаты титрования трехвалентного железа, полученные с целью определения степени окисления марганца.

Компонент	Электр	онно-зо	ндовый	анализ	Атомно-эмиссион	ная спектрометрия	Среднее
Romitonent	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	0.13	0.07	0.12	0.09	Не опр.	Не опр.	0.10
$Al_2O_3$	0.11	0.18	0.15	0.08	0.01	0.17	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	6.73	5.57	5.57	6.47	6.75	7.18	6.38
Мn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	5.90	6.55	6.39	5.61	6.10	5.67	6.04
CaO	25.92	25.02	25.57	26.72	26.23	25.88	25.89
SO <sub>3</sub>	14.31	14.76	14.99	14.03	14.48	14.16	14.46
$B_2O_3^*$	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3.09	2.93	3.01

Таблица 1. Содержание главных компонентов (мас. %) в изученном стурманите Table 1. Contents of main components (wt %) of studied sturmanite

Таблица 2. Результаты йодометрического титрования стурманита Table 2. Results of iodometric titration of sturmanite

№ опыта	Масса образца ( <i>m</i> ), мг	Объем титранта (V), мл	<i>V/m</i> , мл/мг
1	17.728	3.694	0.2083
2	14.747	3.074	0.2085
3	11.576	2.569	0.2219
4	13.373	2.914	0.2179
			Среднее: 0.2142
5	15.720	1.381	0.08785
6	18.145	1.571	0.08658
7	16.823	1.555	0.09243
8	12.778	1.192	0.09329
			Среднее: 0.09004

Содержание суммарного окислителя (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>) было рассчитано по реакциям (1)–(4) с использованием среднего значения V/m из опытов (1)–(4) (табл. 2), исходя из титра раствора тиосульфата (0.916) и его концентрации (0.01 моль/л). Количество Fe<sup>3+</sup> было рассчитано по уравнениям (1), (4) с использованием среднего значения V/m (табл. 2, опыты 5–8), титра раствора тиосульфата (0.867) и его концентрации (0.01 моль/л). Полученная величина содержания Fe<sup>3+</sup> в стурманите, равная 4.36 мас. % (что соответствует 6.23 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), согласуется со средними значениями, полученными при микрозондовом анализе и данными атомно-эмиссионной спектрометрии (6.38 мас. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Это, с одной стороны, говорит о применимости использованной методики для анализа железа в стурманите. С другой стороны, это указывает на отсутствие заметных количеств двухвалентного железа в исследуемом образце стурманита.

Суммарное содержание  $Mn^{4+}$  и  $Mn^{3+}$  было рассчитано исходя из определенных количеств суммарного окислителя (Fe<sup>3+</sup>,  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ ) и трехвалентного железа. Расчет соотношения катионов  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  в составе изучаемого стурманита был проведен в соответствии с реакциями (2), (3), исходя из общего содержания Mn, определенного из среднего значения результатов микрозондового анализа и атомно-эмиссионной



**Рис. 2.** Соотношение компонентов в минералах группы эттрингита: *1* – марганцевый стурманит, изученный в данной работе; *2* – стурманит (Pushcharovsky et al., 2004); *3* – стурманит (Peacor et al., 1983); *4* – журавскит (Chukanov et al., 2019); *5* – журавскит (Granger, Protas, 1969).

**Fig. 2.** Ratio of components in minerals of the ettringite group: 1 - manganese sturmanite, this work; 2 - sturmanite (Pushcharovsky et al., 2004); 3 - sturmanite (Peacor et al., 1983); 4 - jouravskite (Chukanov et al., 2019); 5 - jouravskite (Granger, Protas, 1969).

спектрометрией 4.20 мас. % (что соответствует 6.04 мас. %  $Mn_2O_3^{o^{6}u}$  (табл. 1)). Рассчитанное таким образом соотношение  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  составило 54/46 %, что соответствует следующему процентному содержанию оксидов марганца 3.61 мас. %  $MnO_2$  и 2.76 мас. %  $Mn_2O_3$ .

**Мессбауэровская спектроскопия.** Мессбауэровские спектры изучаемого в настоящей работе образца стурманита, ранее записанные при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия, были частично расшифрованы и опубликованы в материалах международной конференции по мессбауэровской спектроскопии (Dedushenko et al., 2017). Спектр поликристаллического образца стурманита при комнатной температуре представляет собой одиночную асимметричную уширенную линию с центром тяжести около 0.31 мм/с (рис. 3). Согласно результатам исследований (Pushcharovsky et al., 2004) катионы Fe<sup>3+</sup> занимают в структуре две сходные октаэдрические позиции со средними межатомными расстояниями Fe–O 1.98 и 1.99 Å, что позволяет допустить близость изомерных сдвигов. Действительно, спектр стурманита, полученный при комнатной температуре, удовлетворительно описывается единичным асимметричным лоренцевым дублетом с изомерным сдвигом <sup>RT</sup>IS<sub>α-Fe</sub> = 0.31(1) мм/с, квадрупольным



**Рис. 3.** Мессбауэровский спектр при комнатной температуре марганцевого стурманита. **Fig. 3.** Room-temperature Mössbauer spectrum of high-manganese sturmanite.

расщеплением  $^{\rm RT}QS = 0.18(1)$  мм/с и ширинами линий поглощения на половине их высоты FWHM<sub>L</sub> = 0.55 мм/с и FWHM<sub>R</sub> = 0.33 мм/с. Асимметрия спектра не вызвана текстурой образца: повороты образца относительно направления мессбауэровского луча не приводили к изменениям соотношения интенсивностей линий дублета.

Данные мессбауэровского анализа подтверждают присутствие в минерале ионов Fe<sup>3+</sup> в октаэдрическом кислородном полиэдре (Menil, 1985). Признаки присутствия в образце двухвалентного или четырехвалентного железа обнаружены не были.

**КР спектроскопия**. Спектр комбинационного рассеяния изученного стурманита (рис. 4) согласуется со спектром, полученным в работе (Frost et al., 2014). В частотной области зарегистрированы две линии рассеяния: широкая линия с максимумом 3459 см<sup>-1</sup> и более слабая линия при 3612 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп соответственно. Линия рассеяния при 1068 см<sup>-1</sup> относится к симметричным валентным колебаниям молекул волабой интенсивностью при 1114 см<sup>-1</sup> относится к трижды вырожденной моде валентных колебаний [SO<sub>4</sub>]-тетраэдров. Линия малой интенсивности с частотой 757 см<sup>-1</sup> соответствует полносимметричным валентным колебаниям аниона [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Накамото, 1991). Серия линий с частотами 579, 503 и 452 см<sup>-1</sup> приписывается деформационным колебаниям [SO<sub>4</sub>]-тетраэдров. Полоса с частотой 359 см<sup>-1</sup> и плечом 385 см<sup>-1</sup> относится к трижцы вырок за линия с очень колебаниям (SO<sub>4</sub>]-тетраэдров. Полоса с частотой 359 см<sup>-1</sup> и плечом 385 см<sup>-1</sup> относится к трика.

**ИК спектроскопия.** Спектр ИК-поглощения (рис. 5, *a*) аналогичен спектрам стурманита из рудников Весселс (Калахари, ЮАР) № S131 (Chukanov, 2014) и Хотазел (ЮАР) (Чуканов и др., 2016).

В высокочастотной спектральной области зарегистрирована очень интенсивная широкая полоса поглощения сложной формы с максимумом при ~3430 см<sup>-1</sup> и с плечами на низкочастотном крыле при ~3180 см<sup>-1</sup> и высокочастотном крыле при ~3587 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям молекул воды и гидроксильных групп. Интенсивная узкая полоса при 1684 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям молекул H<sub>2</sub>O. Плечо с волновым числом около 1415 см<sup>-1</sup>, зарегистрированное на крыле линии поглощения вазелинового масла, относится к антисимметричным валентным колебаниям [CO<sub>3</sub>]<sup>2–</sup>. На присутствие в структуре карбонат-иона указывает также неинтенсивная полоса при 878 см<sup>-1</sup>, соответствующая внеплоскостным деформационным ко-



**Рис. 4.** Спектр комбинационного рассеяния изученного стурманита. **Fig. 4.** Raman spectrum of studied sturmanite.

лебаниям этого аниона. Интенсивная полоса с максимумом при 1116 см<sup>-1</sup> соответствует трижды вырожденным валентным колебаниям  $[SO_4]^{2-}$ ; деформационным колебаниям аниона отвечает линия при 625 см<sup>-1</sup>. На низкочастотном крыле этой линии зарегистрировано плечо при 586 см<sup>-1</sup>, относящееся к валентным колебаниям связей Mn<sup>4+</sup>–О (Chukanov et al., 2019), полоса поглощения с максимумом при 474 см<sup>-1</sup> может быть отнесена к валентным колебаниям связей Fe<sup>3+</sup>–О (Chukanov et al., 2019), полоса поглощения с еще более низкой частотой, которую можно было бы связать с валентными колебаниями связей Mn<sup>3+</sup>–О, зарегистрирована не была. Дублет при 989 и 945 см<sup>-1</sup> соответствует трижды вырожденным валентным колебаниям аниона [B(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (Накамото, 1991), а слабо интенсивное плечо при 1228 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям молекул B(OH)<sub>3</sub> (Чуканов и др., 2016; Chukanov, Chervonnyi, 2016; Chukanov et al., 2019).

**Термический анализ**. На рис. 6 представлены результаты изучения термического поведения стурманита на установке "NETZSCH". На термогравиметрической (ТГ) кривой зафиксирован процесс потери массы, который начинается около 80 °C и происходит в один этап ( $t_{max} \sim 151$  °C), не заканчиваясь при 700 °C. На кривой ТГ наблюдаются незначительные перегибы, связанные с изменением скорости удаления летучих компонентов при 200 °C (точка А) и 600 °C (точка Б). Для интерпретации процесса термической трансформации минерала методом ИК-спектроскопии было проведено исследование продуктов, полученных в результате поэтапного нагревания стурманита до температур 200 и 600 °C (рис. 5, точки А и Б на кривой ДСК соответственно) и до температур 750 и 1000 °C при нагревании на дериватографе "Q-1500D".

В ИК-спектре образца, нагретого до 200 °С (рис. 5, б), отмечается полное отсутствие полос поглощения молекул воды; по данным термического анализа (рис. 6) при



**Рис. 5.** ИК-спектры изученного стурманита (*a*) и продуктов его нагревания до 200 °С (*b*), 600 °С (*b*), 750 °С (*c*) и 1000 °С (*b*); \* – полосы поглощения масла.

**Fig. 5.** IR spectra of studied sturmanite (*a*) and products of its heating to 200 °C ( $\delta$ ), 600 °C (*e*), 750 °C (*e*), and 1000 °C ( $\partial$ ); \* – oil absorption bands.



**Рис. 6.** ТГ и ДСК кривые нагревания изученного стурманита. **Fig. 6.** TG and DSC heating curves of the studied sturmanite

этой температуре потеря массы составляет 34.08 мас. %. Полоса поглощения, регистрируемая в стурманите (рис. 5, a), и соответствующая трансляционным колебаниям Са полиэдров, исчезает полностью вследствие удаления воды и разрушения кальциевых полиэдров. Кроме этого наблюдаются изменения в области колебаний кристаллической решетки минерала: полоса валентных асимметричных колебаний  $[SO_4]^{2-}$ уширяется и сдвигается в сторону более высоких частот с максимумом  $\sim 1136$  см<sup>-1</sup>, скрывая при этом ранее зафиксированное плечо около 1228 см<sup>-1</sup>, относящееся к асимметричным валентным колебаниям В(ОН);; полосы поглощения, приписываемые колебаниям  $[B(OH)_4]^-$ , меняют свои частоты на 933 и 995 см<sup>-1</sup> и становятся менее интенсивными, что, по-видимому, связано с началом удаления гидроксильных групп. Полосы поглощения, отвечающие валентным и внеплоскостным деформационным колебаниям [СО<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, практически не меняют своей интенсивности и частоты, так же как и полосы деформационных колебаний аниона  $[SO_4]^{2-}$ , а также полосы валентных колебаний Mn<sup>4+</sup>–О. Достаточно интенсивная и широкая полоса поглощения с максимумом около 3524 см<sup>-1</sup> подтверждает сохранение некоторого количества гидроксильных групп в структуре минерала. В спектре продукта дегидратации стурманита после нагрева до 200 °C прослеживается начало формирования новой безводной фазы – ангидрита.

В ИК-спектре продукта нагревания до 600 °С (рис. 5, *в*) отмечается практически полное отсутствие полос поглощения, относящихся к гидроксильным группам. По данным термогравиметрии потеря массы к этой температуре составляет 9.11 мас. %, что соответствует окончательному удалению всех гидроксильных групп из структуры минерала. Суммарная потеря массы, связанная с процессами дегидратации и дегидроксилирования, составила 43.19 мас. %. Исчезновения полос поглощения, соответствующих анионам  $[CO_3]^{2-}$  (~1500 плечо и 1416 плечо см<sup>-1</sup>) и  $[SO_4]^{2-}$  (1138, 1106 и 610 см<sup>-1</sup>), не отме-

чается. Полосы поглощения, относящиеся к колебаниям  $[B(OH)_4]^-$  и  $B(OH)_3$ , меняют свои частоты на 1287 плечо, 1002, 930 см<sup>-1</sup>, а частота валентных колебаний  $Mn^{4+}-O$  смещается к 584 см<sup>-1</sup>. Продолжается совершенствование структуры ангидрита.

ИК-спектр образца, нагретого до 750 °С (рис. 5, *г*), демонстрирует дальнейшее формирование структуры ангидрита (1151, 1109, 673, 609, 593 см<sup>-1</sup>), что отражается на кривой ДСК экзотермическим эффектом с максимумом при ~ 620 °С. Плечо с частотой 1287 см<sup>-1</sup>, соответствующее валентным колебаниям В–О, преобразуется в слабый дублет при 1275 и 1302 см<sup>-1</sup>. Отсутствие в веществе анионов  $[CO_3]^{2-}$  подтверждается отсутствием соответствующих полос поглощения в спектре. Регистрируемая на кривой ТГ (рис. 5) потеря массы, равная 0.58 мас. %, соответствует частичному удалению из минерала диоксида углерода в интервале температур 800–900 °С, процесс полного удаления СО<sub>2</sub> заканчивается при нагревании до 1000 °С Процесс частичной декарбонатизации стурманита регистрируется и на кривой ДСК (рис. 6).

В ИК-спектре продукта разложения образца, нагретого до 1000 °С (рис. 5,  $\partial$ ), фиксируется присутствие полностью сформировавшегося ангидрита (1167 плечо, 1145, 1102 плечо, 677, 609, 593 см<sup>-1</sup>) (Chukanov, 2014), гематита (520, 458 см<sup>-1</sup>) (Chukanov, 2014). Полосы поглощения при 1296, 1233 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к валентным колебаниям анионов [BO<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> (Накамото, 1991), которые, вероятно, принадлежат борату кальция. Рентгенофазовый анализ продукта разложения подтвердил наличие в нем гематита, ангидрита и рентгеноаморфных продуктов термического преобразования стурманита.

На основании полученных средних содержаний оксидов (табл. 1) с учетом установленных процентных содержаний оксидов марганца и воды была рассчитана на 8 катионов химическая формула изученного образца стурманита  $Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.54}^{4+}Mn_{0.44}^{3+}$   $Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.49}(OH)_{12}$ ·22.7H<sub>2</sub>O.

Количество аниона  $[CO_3]^{2-}$  рассчитано по стехиометрии. Таким образом, изученный стурманит имеет следующий средний химический состав (мас. %): SiO<sub>2</sub> 0.10, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.12, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.38, MnO<sub>2</sub> 3.61, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.76, CaO 25.89, SO<sub>3</sub> 14.46, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.01, H<sub>2</sub>O 43.19, CO<sub>2 выч</sub> 1.67; сумма 101.19.

Однако следует отметить, что спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света не дали подтверждения присутствия катионов  $Mn^{3+}$  в структуре стурманита. В предположении, что, если весь марганец в исследованном образце находится в степени окисления 4+, альтернативная формула изученного образца стурманита может иметь вид:  $Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.98}^{4+}Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.71}(OH)_{12}\cdot22.7H_2O.$ 

**Рентгенографическое исследование.** Результаты порошкового рентгендифракционного анализа изученного образца представлены в табл. 3. Полученные данные близки к данным для стурманита из рудника Блэк-Рок, Куруман, ЮАР, описанного в работе (Peacor et al., 1983) и содержащего 1.30 мас. % MnO и 1.13 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки изученного минерала (табл. 4) практически совпадают с параметрами стурманита из упомянутой выше работы, но и несколько ниже значений, полученных Д.Ю. Пущаровским с соавторами (Pushcharovsky et al., 2004). Полученные параметры превышают известные значения для журавскита (Granger, Protas, 1969; Chukanov et al., 2019).

Зависимость параметра элементарной ячейки *a* от мольной доли журавскитового минала (рис. 7) в минералах ряда стурманит—журавскит по данным упомянутых выше работ и нашим результатам может быть аппроксимирована прямой. Для параметра *c* также прослеживается изменение значений. Для сопоставления параметров стурма-

Изуче обра	нный ізец	(1	Стур Peacor e	мани et al.,	іт 1983)		(M	Этт <u>г</u> oore, 7	оинги Гayloi	ит :, 1970	))	(Gr	Жур anger,	авски Protas	ит s, 1969	<del>)</del> )
d	Ι	d	Ι	h	k	l	d	Ι	h	k	l	d	Ι	h	k	l
							10.740	58	0	0	2					
9.65	57	9.67	100	1	0	0	9.751	999	1	0	0	9.578	999	1	0	0
5.58	100	5.58	70	1	1	0	5.630	463	1	1	0	5.530	327	1	1	0
4.96	5	4/97	15	1	1	2	4.986	149	-1	-1	2	4.893	72	1	1	1
4.74	6	4.75	20	1	0	4	4.704	264	1	0	4	4.604	68	1	0	2
3.887	31	3.89	70	1	1	4	3.886	375	-1	-1	4	3.807	363	1	1	2
3.610	5	3.612	20	2	0	4	3.610	83	2	0	4	3.538	141	2	0	2
3.456	14	3.447	20	2	1	2	3.486	175	-2	-1	2	3.423	159	1	2	1
3.222	15	3.223	20	3	0	0	3.250	92	3	0	0	3.193	84	3	0	0
2.765	24	2.774	50	3	0	4	2.781	225	3	0	4	2.728	213	3	0	2
2.718	2	2.725	1	0	0	8	2.705	25	3	1	0					
2.597	11	2.582	60	2	1	6	2.623	98	-3	-1	2	2.625	62	0	0	4
2.569	10						2.568	269	-2	-1	6	2.575	45	3	1	1
												2.516	170	2	1	3
2.479	2	2.485	5	2	2	4	2.493	27	-2	-2	4	2.446	16	2	2	2
2.401	7	2.404	15	3	1	4	2.416	53	-3	-1	4					
2.212	13	2.215	50m	2	2	6	2.213	244	-2	-2	6					
		2.215	m	3	2	0										
2.168	6	2.161	40	3	1	6	2.158	131	-3	-1	6	2.170	130	2	2	3
2.153	6						2.135	20	-3	-2	3	2.151	62	3	2	1
2.105	3	2.110	5	4	1	0	2.087	17	-4	-1	2	2.116	82	3	1	3
2.049	3	2.053	10	3	2	4	2.065	29	-3	-2	4					
							1.950	63	5	0	0					
1.929	7						1.924	2	3	0	9	1.916	61	5	0	0
1.855	1						1.856	51	-2	-1	10	1.867	22	1	3	4
1.830	3						1.833	18m	5	0	4	1.800	6	5	0	2
1.798	2						1.790	19m	0	0	12					
1.757	2	1.759	2	3	3	4	1.751	11	5	1	0	1.750	10	0	0	6
1.733	1	1.732	5	4	2	4	1.729	10	-5	-1	2	1.739	34	3	3	2
1.711	2						1.706	24	-1	-1	12	1.711	8	2	4	2
1.665	3	1.668	15	4	1	8	1.668	74	-4	-1	8	1.668	19	1	1	6
		1.612	5	6	0	0	1.625	47	6	0	0					
1.608	2						1.610	3	-2	-1	12	1.608	1	4	2	3
1.570	2	1.578	2	5	0	8	1.578	33m	5	0	8	1.596	23	6	0	0
												1.547	36	5	0	4

**Таблица 3.** Межплоскостные расстояния минералов группы эттрингита **Table 3.** X-ray powder diffraction data for minerals of the ettringite group



**Рис. 7.** Зависимости параметров элементарной ячейки минералов серии стурманит—журавскит от соотношения компонентов по данным: 1 — Pushcharovsky et al., 2004; 2 — Chukanov et al., 2019; 3 — Granger, Protas, 1969; 4 — данные, полученные в настоящей работе: (*a*) — параметр *a*; ( $\delta$ ) — параметр *c*.

**Fig. 7.** Dependences of unit cell parameters of minerals of the sturmanite—jouravskite series on the ratio of components according to the data: 1 – Pushcharovsky et al., 2004; 2 – Chukanov et al., 2019; 3 – Granger, Protas, 1969; 4 – data obtained in this work: (*a*) – parameter *a*; ( $\delta$ ) – parameter *c*.

нита и журавскита (Granger, Protas, 1969; Chukanov et al., 2019) параметр *с* гексагонального журавскита был удвоен.

Наблюдаемая на рис. 7 близкая к линейной зависимость изменения параметров элементарной ячейки в ряду стурманит  $Ca_6Fe_2^{3+}(SO_4)_{2.5}[B(OH)_4](OH)_{12}\cdot 25H_2O - жу-равскит <math>Ca_3Mn^{4+}(SO_4)(CO_3)(OH)_6\cdot 12H_2O$  (IMA List of minerals) позволяет предположить существование изоморфной серии между этими минералами. Изученный минерал кристаллизуется в тригональной сингонии и может рассматриваться как промежуточный член серии стурманит—журавскит с отношением  $Fe^{3+}$ :  $(Mn^{4+} + Mn^{3+})$ близким к 1 : 1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стурманит из рудника Н'Чванинг 2 (Калахари, ЮАР) был исследован комплексом физико-химических методов. Химический состав минерала, определенный методами микрозондового анализа и ICP-OES, характеризуется высоким содержанием марганца (до 6.6. мас. % Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Впервые методом йодометрического титрования проведено определение степени окисления марганца в стурманите. В исследованном образце со-

Параметры	Изученный образец	Стурманит (Peacor et al., 1983)	Стурманит (Pushcharovsky et al., 2004)	Журавскит (Chukanov et al., 2019)	Журавскит (Granger, Protas, 1969)
Сингония		Тригональная		Гексаго	нальная
<i>a</i> , Å	11.148(3)	11.16(3)	11.188(9)	11.07129(14)	11.06(3)
<i>c,</i> Å	21.830(9)	21.79(3)	21.91(7)	10.62650(14)	10.50(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2349(2)	2350.23	2375.08	1128.02(3)	1112.32

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек стурманита и журавскита Table 4. Parameters of unit cells of sturmanite and jouravskite

отношение  $Mn^{4+}/Mn^{3+} = 54/46\%$  (3.61 мас. %  $MnO_2$  и 2.76 мас. %  $Mn_2O_3$ ). Методом мессбауэровской спектроскопии впервые выполнено прямое определение степени окисления железа в составе стурманита. Уставлено, что железо присутствует только в степени окисления +3, железа в других степенях окисления не обнаружено. Термическая трансформация стурманита изучена с привлечением инфракрасной спектроскопии, определены этапы дегидратации, дегидроксилирования и декарбонатизации. В соответствии с результатами проведенных исследований химическая формула изученного стурманита, рассчитанная на 8 катионов, имеет вид:  $Ca_{5.94}Fe_{1.03}^{3+}Mn_{0.54}^{4+}Mn_{0.44}^{3+}Al_{0.03}Si_{0.02}[B(OH)_4]_{1.00}[B(OH)_3]_{0.11}[SO_4]_{2.32}[CO_3]_{0.49}(OH)_{12}$ ·22.7H<sub>2</sub>O. На основании результатов рентгенографического исследования марганцевого стурманита и литературных данных была установлена близкая к линейной зависимость параметров элементарной ячейки от мольной доли журавскитового минала в ряду стурманит–журавскит, что позволяет предположить существование изоморфной серии между этими минералами.

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией локальных методов исследования вещества к. г.-м. н. В.О. Япаскурту за проведение микрозондовых анализов образцов стурманита и д. ф.-м. н. Н.В. Чуканову за плодотворное обсуждение результатов исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Перевод с англ. под ред. Лурье Ю. Ю. М.: ГХИ. Т. 3. **1961**. 840 с.

*Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, **1991**. 505 с.

Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Косова Д.А., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А., Дедушенко С.К. Физико-химическое и термохимическое изучение эттрингита // Геохимия. 2021. № 12. С. 1156–1166.

Чуканов Н.В., Касаткин А.В., Зубкова Н.В., Бритвин С.Н., Паутов Л.А., Пеков И.В., Варламов Д.А., Бычкова Я.В., Лоскутов А.Б., Новгородова Е.А. Татариновит Са<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)[B(OH)<sub>4</sub>](OH)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O – новый минерал группы эттрингита из Баженовского месторождения (Средний Урал, Россия) и его кристаллическая структура // ЗРМО. **2016**. № 1. С. 48–67.

## Manganese Sturmanite from N'Chwaning 2 Mine (Kalahari, South Africa)

# Yu. D. Gritsenko<sup>a, b, \*</sup>, S. K. Dedushenko<sup>c</sup>, M. F. Vigasina<sup>a</sup>, L. A. Pautov<sup>b, d</sup>, Ya. V. Golubev<sup>c</sup>, L. P. Ogorodova<sup>a, \*\*</sup>, D. A. Ksenofontov<sup>a</sup>, L. V. Melchakova<sup>a</sup>, and Yu. D. Perfilyev<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Leninskie Gory, 1, Moscow, 1119991 Russia <sup>b</sup>Fersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky prospect, 18, Moscow, 119692 Russia

<sup>c</sup>Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, Leninskie Gory, 1, Moscow, 1119991 Russia

<sup>d</sup>South Ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology, Ural Branch of the Russian Academy

of Sciences, terr. Ilmensky Nature Reserve, Miass, Chelyabinsk Region, 456317 Russia

\*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

\*\*e-mail: logor48@mail.ru

For the first time, the method of iodometric titration was used to determine the oxidation state of manganese and the ratio  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  (54/46%) in high-manganese sturmanite from the N'Chwaning 2 mine (Kalahari manganese ore field, South Africa). Mössbauer spectrum of sturmanite containing a single asymmetric Lorentzian doublet with the parameters  $^{RT}IS_{\alpha-Fe} = 0.31(1)$  mm/s,  $^{RT}QS = 0.18(1)$  mm/s, FWHM<sub>L</sub>= 0.55 mm/s and FWHM<sub>R</sub> = = 0.33 mm/s confirms the presence of iron in composition of the mineral only in the oxidation state +3. The process of thermal transformation of the mineral has been studied by thermal analysis and IR absorption spectroscopy: dehydration and destruction of calcium polyhedra occur up to 200 °C, dehydroxylation – up to 600 °C, decarbonatization – up to

750  $^{\circ}$ C, complete destruction of the structure with formation of anhydrite, hematite, calcium borates occurs up to 1000 °C. The chemical formula of the studied sturmanite, calculated according to investigation results for 8 cations, has the form: Ca<sub>5.94</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>1.03</sub>Mn<sup>4+</sup><sub>0.54</sub>Mn<sup>0,44</sup><sub>0.03</sub>Si<sub>0.02</sub>[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>1.00</sub>[B(OH)<sub>3</sub>]<sub>0.11</sub>[SO<sub>4</sub>]<sub>2.32</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>0.49</sub>(OH)<sub>12</sub> × 22.7H<sub>2</sub>O. The parameters of the trigonal unite cell were determined by X-ray powder diffraction: a = 11.148 (3) Å, c = 21.830 (9) Å, V = 2349 (2) Å<sup>3</sup>. It is shown that the unit cell parameters in minerals of the sturmanite-jouravskite series decrease linearly with an increase in the molar fraction of the jouravskite component. It is assumed that the studied mineral can be an intermediate member of the sturmanite-jouravskite series with heterovalent isomorphic substitution according to the following schemes:  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$  in the cationic octahedral position,  $[CO_3]^{2-} \rightarrow [B(OH)_4]^-$  and  $[SO_4]^{2-}$  in the anionic position.

Keywords: sturmanite, jouravskite, Mössbauer spectroscopy, FTIR, Raman, X-ray powder diffraction, thermal analysis, electron probe analysis, atomic emission spectrometry, iodometry

#### REFERENCES

Antao S.M., Duane M.J., Hassan I. DTA, TG, and XRD studies of sturmanite and ettringite. Canad. Miner. 2002. Vol. 40. P. 1403-1409.

Beukes N.J., Swindell E.P.W., Wabo H. Manganese deposits of Africa. Episode. 2016. Vol. 39. N 2. P. 285-317.

Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library Dordrecht-Heidelberg-New York–London: Springer-Verlag GmbH, 2014. 1726 p.

*Chukanov N.V., Chervonnyi A.D.* Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Heidelberg–New York–Dordrecht–London: Springer Cham, **2016**. 1109 p.

Chukanov N.V., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pautov L.A., Pekov I.V., Varlamov D.A., Bychkova Ya.V., Loskutov A.B., Novgorodova E.A. Tatarinovite  $Ca_3Al(SO_4)[B(OH)_4](OH)_6:12H_2O, a$ new ettringite-group mineral from the Bazhenovskoe deposit, Middle Urals, Russia, and its crystal structure. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.) **2016**. N 1. P. 48-67 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2016. Vol. 58. N 8. P. 653-665).

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Göttlicher J., Kasatkin A.V., Van K.V., Ksenofontov D.A., Pekov I.V., Vozchikova S.A., Pushcharovsky D.Yu. Jouravskite: refined data on the crystal structure, chemical composition and spectroscopic properties. Phys. Chem. Miner. 2019. Vol. 46. P. 417-425.

Dedushenko S.K., Baltrunas D., Reclaitis J., Perfiliev Yu D., Chuev M.A. Mössbauer study of sturmanite. In: Abs. Int. Conf. on the Applications of the Mössbauer Effect, ICAME 2017, Saint-Peterburg, Russia, 3–8 September. St.-Petersburg: "Aising", **2017.** P. 261.

Frost R.L., Scholz R., López A., Xi Y., Lana C. Vibrational spectroscopy of the sulphate mineral stur-manite from Kuruman manganese deposits, South Africa. Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectr. 2014. Vol. 133. P. 24-30.

Gougar M.L.D., Scheetz B.E., Roy D.M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. Waste Manage. 1996. Vol. 16. N. 4. P. 295-303.

Granger M.M., Protas J. Détermination et etude de la structure cristalline de la jouravskite Ca<sub>3</sub>Mn(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>6</sub>·12(H<sub>2</sub>O). Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. **1969.** Vol. 25. P. 943–1951. Gutzmer J., Beukes N.J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. Ore Ge-ology Review. **1996.** V. 11. N. 3. P. 405–428.

IMA list of minerals. http://cnmnc.main.jp/IMA\_Master\_List\_(2021-11).pdf

Kolthoff M., Belcher R., Stenger V.A., Matsuyama G. Volumetric analysis. New York: Interscience Publishers, Inc., 1957. 714 p.

*Menil F.* Systematic trends of the <sup>57</sup>Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO<sub>n</sub>) and (FeF<sub>n</sub>) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X $(\rightarrow$ Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge). J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46. N. 7. P. 763-789.

Moore A.E., Taylor H.F.W. Crystal structure of ettringite. Acta Cryst. 1970. Vol. B26. P. 386-391. *Nakamoto K.* Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Willey and Sons, 1986. 505 p.

Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Kosova D.A., Vigasina M.F., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A., Dedushenko S.K. Physicochemical and thermochemical study of ettringite. Geochem. Intern. 2021. Vol. 59. N 12. P. 1189–1198.

*Peacor D.R., Dunn P.J., Duggan M.* Sturmanite, a ferric, boron analogue of ettringite. *Canad. Miner.* **1983.** Vol. 21. P. 705–709.

Pushcharovsky D.Yu., Lebedeva Y.S., Zubkova N.V., Pasero M., Bellezza M., Merlino S., Chukanov N.V. The crystal structure of sturmanite. Canad. Miner. 2004. Vol. 42. P. 723–729.

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

## НАХОДКА УЭДДЕЛЛИТА В ЗАПАДНОЙ ЯКУТИИ

© 2022 г. Т. И. Васильева<sup>1, \*</sup>, д. чл. Н. В. Заякина<sup>1</sup>, Я. Б. Легостаева<sup>1</sup>, О. В. Шадринова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения РАН, пр. Ленина, 39, Якутск, 677000 Россия

\*e-mail: vasilevatig@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г. После доработки 02.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Двухводный оксалат кальция уэдделлит Ca(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O обнаружен в виде тонкого белого порошкообразного налета на поверхности почвенно-растительной толщи на территории промышленной площадки Удачнинского горно-обогатительного комбината. Территория расположена в пределах Далдынского кимберлитового поля, сложенного однообразной толщей карбонатных пород нижнего палеозоя. Минеральный состав породы представлен доломитом и кварцем с небольшим количеством полевого шпата, слюды и хлорита. В статье обсуждаются возможные варианты образования уэдделлита. Авторы связывают образование оксалата с взаимодействием щавелевой кислоты, являющейся продуктом жизнедеятельности лишайников и грибов, с доломитом, который наследуется почвой от материнской породы. Химический состав почвы, высокая влажность обусловленная микрорельефом, растительность и мохово-лишайниковый покров создают благоприятные условия для формирования уэдделлита. Образец изучен методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и термогравиметрии. Дифрактограмма и термограмма изученного образца соответствуют уэдделлиту, элементный анализ подтвердил наличие кальция, углерода и кислорода. Минерал представляет собой бесформенную массу с изредка встречающимися бипирамидально-призматическими кристаллами. В ассоциации с уэдделлитом зафиксированы незначительные примеси кварца, доломита и полевого шпата.

*Ключевые слова:* уэдделлит, оксалаты кальция, органические минералы, Далдынское кимберлитовое поле, Западная Якутия

DOI: 10.31857/S0869605522020095

## введение

Оксалаты образуют большую группу органических минералов, они достаточно широко распространены в природе, наиболее часто встречаются оксалаты кальция: уэвеллит –  $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$  и уэдделлит –  $Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O$ , реже – трехводный оксалат кальция – каоксит –  $Ca(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ , который является нестабильной формой и легко переходит в одноводный уэвеллит (Echigo, Kimata, 2010). Уэвеллит, согласно работам многих авторов (Glasauer, 2005; Echigo, Kimata, 2010; Изатулина, 2017), более распространенная форма оксалатов кальция. Однако известно, что в зависимости от условий окружающей среды (pH, влажности и присутствия органических кислот) уэдделлит может преобладать над уэвеллитом, либо присутствовать один (Thomas, 2012; Sazanova, 2020; Rusakov et al., 2021).

Оксалаты кальция были найдены в различных геологических объектах: в донных отложениях моря Уэдделла в виде мельчайших бесцветных тетрагональных кристаллов (Bannister, Hey, 1936), в виде прожилков в буром угле в зоне вечной мерзлоты (Жемчужников, Гинзбург, 1960), на серпентинитах, покрытых лишайниками (Wilson et al., 1980), на мраморе докембрийских пород Онтарио (Mandarino, 1983), в керне скважины угольных разрезов Кузбасса (Пельдяков, Карпенко, 1983), в месторождении марганцевых и железных руд Черкьяра в Италии (Basso et al., 1997), в поверхностном слое почвы и на поверхности горных пород на территории Болгарии (Minčeva-Stefanova et al., 2008), на поверхности мрамора и известняка зданий и памятников (Русаков и др., 2010), в полости кварца кварц-карбонатной жилы в Кольском регионе (Волошин и др., 2018), на поверхности апатит-нефелиновых пород Хибинского щелочного массива (Frank-Kamenetskaya et al., 2019). Известны находки оксалатов кальция в высших и низших растениях (Malainine et al., 2003; Nakata, 2003; Osyczka, 2018), уэвеллит и уэдделлит – это наиболее известные и часто вместе образующиеся патогенные минералы в организмах людей или животных (Graustein et al., 1977; Изатулина, 2017). Подробно история находок оксалатов и описание уэдделлита рассмотрены в работе (Mandarino, Witt, 1983).

В Якутии, по известным нам данным, находки уэдделлита и других оксалатов описаны в прожилках бурых углей на Тыллахском и Чайтумусском месторождений (бассейн р. Лены, Булунский район), где также найдены степановит — NaMgFe<sup>3+</sup>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8—9H<sub>2</sub>O, жемчужниковит — NaMg(Al,Fe<sup>3+</sup>)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O, глушинскит — Mg(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O, уэвеллит — Ca(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O (Жемчужников, Гинзбург, 1960). Оксалаты найдены в ассоциации с кальцитом и доломитом в зоне вечной мерзлоты.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минерал в виде светлого порошкового налета был обнаружен на почвенно-растительном покрове территории Далдынского кимберлитового поля (Западная Якутия) в западинах редкостойного мохово-лишайникового северотаежного лиственничного леса, рядом с действующим Удачнинским горно-обогатительным комбинатом (УГОК) АК АЛРОСА (ПАО) (рис. 1) (Легостаева и др., 2019). Далдынское кимберлитовое поле расположено в северо-восточной части Средне-Сибирского плоскогорья. Территория сложена однообразной толщей карбонатных пород (известняков, доломитизированных известняков, доломитов) нижнего палеозоя (Легостаева, 2008). Место находки минерала расположено в середине пологого склона, между пульпопроводом и хвостохранилищем на расстоянии 1.2 и 2.6 км, соответственно, над подземным полигоном захоронения дренажных и высокоминерализованных вод в естественном коллекторе многолетнемерзлых пород. Минеральный состав почв характеризуется, главным образом, кварцем, полевыми шпатами и карбонатами с небольшим количеством хлоритов и слюд (Васильева, Легостаева, 2020). В отобранном образце присутствуют остатки хвойного и лиственного опада, лишайников и мха. Выделенный под бинокулярным микроскопом минерал представлял собой белую рыхлую, мягкую массу, нерастворимую в воде.

Изучение минерала было проведено методами порошковой рентгенографии, электронной микроскопии, термического и спектрального анализов.

Рентгенографическое изучение минерала выполнено на дифрактометре D2 PHASER в ИГАБМ СО РАН. Препараты готовили из отобранных под бинокулярным микроскопом и истертых в агатовой ступке проб. Съемка образцов проводилась на CuK $\alpha$  излучении, напряжение 30 кВ, сила тока 10 мА, интервал углов 20° от 4.5° до 65°, с шагом 0.03° и временем экспозиции 1 с. Для интерпретации использовали базу данных ICDD (PDF-2, 2011). Термический анализ проводился на анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter (ИГАБМ СО РАН, аналитик Н.Н. Емельянова). Режим съемки от



**Рис. 1.** Схема территории промышленной площадки Удачнинского горно-обогатительного комбината (Легостаева, Гололобова, 2021) (*a*) и фотография места находки уэдделлита – точка Р-29 (*б*), координаты: 66°22′58.2″ N 112°23′14.3″ Е.

**Fig.1.** Scheme of the industrial site of the Udachny mine (Legostaeva, Gololobova, 2021) (*a*) and a photograph of sampling point R-29 of the weddellite find ( $\delta$ ), coordinates:  $66^{\circ}22'58.2''$  N 112°23'14.3" E.

комнатной температуры до 1000 °C в инертной среде аргона со скоростью 1 °C в минуту. Морфологию кристаллов изучали на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-7800F с энергетическим дисперсионным спектрометром Oxford X-MAX-20: ускоряющее напряжение 2 кВ (АИЦ СВФУ, аналитик А.А. Дьяконов), элементный состав — на JEOL JSM-6480LV с энергетическим дисперсионным спектрометром Energy 350 Oxford: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА (ИГАБМ СО РАН, аналитик А.В. Попов).

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлена дифрактограмма выделенной монофракции минерала. Выявлено, что минерал хорошо кристаллизован, пики дифрактограммы четкие, острые. Помимо уэдделлита, в образце диагностированы небольшие примеси доломита, полевого шпата и кварца. На рентгенограммах нижележащих горизонтов почвы уэдделлит не зафиксирован.

Минерал представлен в основном мелкими обломками неправильной формы, изредка встречаются хорошо ограненные кристаллы размером 1-3 мкм, бипирамидально-призматического габитуса (рис. 3, *a*). Элементный анализ (рис. 3, *б*) показал наличие в минерале кальция, углерода и кислорода.

Термогравиметрический анализ показал, что в исследуемом образце наблюдаются 5 эндотермических эффектов (рис. 4). Значения потери веса указаны на кривой TG.


**Рис. 2.** Дифрактограмма образца уэдделлита. Wd – уэдделлит (PDF 00-017-0541), Qz – кварц, Fsp – полевой шпат, Dol – доломит.

**Fig. 2.** X-ray powder diffraction pattern of the studied samples of weddellite. Wd – weddellite (PDF 00-017-0541), Qz – quartz, Fsp – fieldspat, Dol – dolomite.



Рис. 3. Уэдделлит: (*a*) SEM изображение, ( $\delta$ ) спектр EDS. Fig. 3. Weddellite: (*a*) SEM image, ( $\delta$ ) EDS spectrum.

Первый эндотермический эффект при температуре 74.9 °C связан с потерей адсорбированной и возможно имеющейся в минерале цеолитной воды (Wadsten, Moberg, 1985; Изатулина, 2017).



**Рис. 4.** Термограмма (кривые ТГ и ДТГ) уэдделлита. **Fig. 4.** Thermogram – TG/DSC curves of weddellite.

Второй – двойной пик при 153.2 °C – двухступенчатая потеря кристаллизационной воды, при которой уэдделлит сначала переходит в одноводный оксалат кальция уэвеллит, затем в безводный оксалат кальция. Этому пику соответствуют следующие реакции:  $Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O \rightarrow Ca(C_2O_4) \cdot H_2O + H_2O$  и  $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O \rightarrow Ca(C_2O_4) + H_2O$ , (теоретическая потеря массы 21.95%). Третий пик при 490.7 °C соответствует распаду оксалата кальция до карбоната кальция с выделением монооксида углерода:  $Ca(C_2O_4) \rightarrow CaCO_3 + CO$  (теоретическая потеря массы 30.54%). Четвертый пик при 706.9 °С отвечает термическому разложению карбоната кальция до оксида кальция и диоксида углерода: CaCO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  CaO + CO<sub>2</sub> (теоретическая потеря массы 43.97%). Следует отметить, что если полученные значения температур разложения оксалата практически не отличается от приведенных в работах (Wendlandt, 1964; Frost, Weier, 2003; Echigo et al., 2005; Perez-Rodriguez et al., 2011), то реальные потери массы в каждом пике отличаются от теоретических. Это можно объяснить тем, что исследуемый образец не является идеальной монофракцией уэдделлита и может содержать некоторое количество аморфных примесей как неорганических, так и органических соединений. Дополнительный эффект — эндотермический при 316.4 °С связан с присутствием примесных фаз. Примеси органических соединений в природном уэдделлите были установлены в работе Перес-Родригеса с соавторами (Perez-Rodriguez et al., 2011). Очевидно, что наличие примесей повлияло на значения потерь массы.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование заметного количества оксалата — уэдделлита на поверхности почвенно-растительного слоя территории Далдынского кимберлитового поля вызывает немало вопросов, связанных как с проблемой возникновения таких достаточно редких в

Якутии минералов, так и с фактом нахождения только двухводной модификации оксалата кальция. По литературным данным (Wilson et al., 1981; Mandarino, 1983; Frank-Катепеtskaya et al., 2012; Франк-Каменецкая, Власов, 2018а; Osyczka, 2018) большинство авторов связывают образование оксалатов в природе с лишайниками и грибами, продуцирующими щавелевую кислоту, взаимодействующую затем с породами, на которых они произрастают. Возможно, и в нашем случае лишайники были субстратом для накопления и выброса оксалатов, что, могло стать одной из причин образования уэдделлита. В то же время, и почва является субстратом для образования и накопления различного рода карбоновых кислот при переработке органических и растительных остатков почвенными бактериями и микроскопическими грибами, при этом одним из продуктов трансформации является щавелевая кислота (Александрова, 1980; Шеглов и др., 2008; Макаров, 2018; Соколова, 2020). Не исключена возможность техногенного воздействия, хотя, по известным нам данным, шавелевая кислота не используется в технологических процессах при добыче алмазов и обогащении кимберлитов. Территория, на которой обнаружен оксалат, находится между пульпопроводом захоронения дренажных и высокоминерализованных вод в естественном коллекторе многолетнемерзлых пород и комплексом, предназначенным для хранения или захоронения отвальных отходов обогащения кимберлитовых пород (Легостаева и др., 2019). Косвенно подземный полигон и хвостохранилище могли повлиять на состояние растительности на территории и способствовать образованию оксалата. Установлено, что увеличение синтеза щавелевой кислоты в растениях возможно, как механизм адаптации к условиям окружающей среды из-за интоксикации тяжелыми металлами (Nakata, 2003; Osyczka et al., 2018).

Известно, что среди оксалатов кальция наиболее устойчивым для зон резко континентального климата является одноводный — уэвеллит, присутствие которого даже в виде примеси в исследуемом образце не зафиксировано. Образование уэдделлита можно объяснить влиянием условий окружающей среды. Ранее установлено, что кристаллизации уэдделлита способствуют низкие температуры и повышенная влажность со слабым воздействием солнечного света, а также избыток ионов кальция в среде (Франк-Каменецкая, Власов, 2018б; Изатулина, 2017; Frank-Kamenetskaya et al., 2019; Sazanova et al., 2020; Rusakov, et al., 2021). Такие условия характерны для бугорковатозападинного микрорельефа исследованной территории: в западинах скапливается влага, редкостойная растительность и плотный мохово-лишайниковый покров препятствует проникновению солнечного света. Благодаря карбонатным породам Далдынского кимберлитового поля в почвах высокое содержание ионов кальция и оптимальная для образования оксалата слабонейтральная среда. Таким образом, создаются благоприятные условия для формирования уэдделлита именно в понижениях микрорельефа.

Следует отметить, что нами обнаружены оксалаты кальция в пробах аллювиальных почв в районе нижнего течения р. Марха (левый приток р. Вилюй) и в пробах песчаника, отобранных из береговых обнажений р. Аллах-Юнь (Южное Верхоянье). В перечисленных образцах на рентгенограммах проявились основные линии соответствующие уэвеллиту и уэдделлиту. Поэтому, вероятно распространенность оксалатов в Якутии намного шире, чем это принято считать.

### выводы

Двухводный оксалат кальция, найденный на территории Далдынского кимберлитового поля, по рентгенометрическим, химическим и термографическим данным соответствует уэдделлиту. Минерал представлен в виде мелких обломков неправильной формы, изредка встречаются хорошо ограненные кристаллы бипирамидально-призматического габитуса. Элементный анализ подтвердил наличие в минерале кальция, углерода и кислорода.

На сегодняшний день остаются открытыми вопросы по механизму образования уэдделлита, а также распространенности оксалатов в Якутии, что требует дальнейшего более детального изучения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ИГАБМ СО РАН О.В. Королеву за проявленный интерес к работе и ценные советы, аналитиков отдела физико-химических методов анализа за проведенную работу. Статья подготовлена по плану НИР ИГАБМ СО РАН, проект FUEM-2019-0003, раздел "Эколого-геохимическое изучение техногенных массивов на территории Якутской алмазоносной провинции".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы ее трансформации. Л.: Наука, **1980**. 287 с.

Васильева Т.И., Легостаева Я.Б. Минералогический состав природных и техногенно-преобразованных почв Далдынского кимберлитового поля / Геология и минеральные ресурсы Северо-Востока России. Якутск: Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, **2020**. С. 448–452.

Волошин А.В., Карпов С.М., Чернявский А.В., Компанченко А.А. Новые данные о минералах. Вып. 4. Первые находки в России и в Кольском регионе // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2018. Вып. 15. С. 95–102.

Жемчужников Ю.А., Гинзбург А.И. Основы петрологии углей. М.: Изд. АН СССР, 1960. 185 с.

*Изатулина А.Р.* Кристаллогенезис и кристаллохимия оксалатов кальция почечных камней человека. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. СПб, **2017**. 22 с.

Легостаева Я.Б. Экологическая значимость микроэлементного состава почв Далдынского кимберлитового поля // Проблемы региональной экологии. **2008**. № 2. С. 15–20.

Легостаева Я.Б., Гололобова А.Г. Особенности распределения микроэлементов в почвах фоновых и импактных зон на участках алмазодобычи на Северо-Западе сибирской платформы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. **2021**. Т. 332. № 9. С. 142–153.

Легостаева Я.Б., Ксенофонтова М.И., Попов В.Ф. Геоэкологический мониторинг на территории подземных полигонов утилизации высокоминерализованных вод в Западной Якутии // Экология и промышленность России. **2019**. Т. 23. № 4. С. 58–63.

*Макаров В.Н.* Ионы органических карбоновых кислот (формиат, ацетат и оксалат) в снежном покрове мерзлотных ландшафтов бореальной зоны Восточной Сибири // Геохимия. **2018**. № 6. С. 594–602.

Пельдяков Н.И., Карпенко М.В. Об уэвеллите в Кузбассе // ЗВМО. 1983. № 1. С. 83-85.

Русаков А.В., Франк-Каменецкая О.В., Зеленская М.С., Власов Д.Ю., Гимельбрант Д.Е., Кнауф И.В., Плоткина Ю.В. Оксалаты кальция в биопленках на поверхности археологических памятников из херсонесского известняка (Крым) // ЗРМО. 2010. № 5. С. 100–108.

Соколова Т.А. Низкомолекулярные органические кислоты в почвах: источники, состав, содержание, функции в почвах (обзор) // Почвоведение. **2020**. № 5. С. 559–575.

Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. Вторичное минералообразование при участии микроскопических грибов и бактерий / Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2018). Сыктывкар: ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН. **2018а.** С. 150–151.

Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. Современное минералообразование при участии литобионтного микробного сообщества / Геология, геоэкология, эволюционная география: Коллективная монография. СПб: Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, **20186**. Т. XVII. С. 126–130.

*Щеглов Д.И., Дудкин Ю.И., Крамарева Т.Н.* Учение о факторах почвообразования: учебнометодическое пособие для вузов. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, **2008**. 33 с.

#### Find of Weddellite in Western Yakutia

## T. I. Vasileva<sup>*a*</sup>, \*, N. V. Zayakina<sup>*a*</sup>, Ya. B. Legostaeva<sup>*a*</sup>, and O. V. Shadrinova<sup>*a*</sup>

## <sup>a</sup> Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia \*e-mail: vasilevatig@gmail.com

Calcium oxalate  $Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  has been found as a thin-grained powdery coating on the surface of soil in industrial area of Udachny mine. The territory is located within Daldyn kimberlite field composed of a uniform formationm of the Lower Paleozoic carbonate rocks. The mineral composition of the rock is represented by dolomite and quartz with small amounts of feldspar, mica and chlorite. The article discusses the possible options for the formation of weddellite. Authors associate formation of oxalate with interaction of oxalic acid, as a product of vital activity of lichens and fungi, with dolomite inherited by soil from the parent rock. Chemical composition of the soil, its high humidity due to microrelief, vegetation and moss-lichen cover create favorable conditions for the weddellite formation. The sample was studied by X-ray phase analysis, scanning electron microscopy and thermogravimetry. The diffractogram and thermogram of the studied mineral substance correspond to weddellite; elemental analysis confirms the presence of calcium, carbon and oxygen. The mineral consist mainly of shapeless mass with rare bipyramidal-prismatic crystals. In association with weddellite, there are minor admixtures of quartz, dolomite, and feldspar.

*Keywords:* weddellite, calcium oxalates dihydrates, organic minerals, Daldyn kimberlite field, Western Yakutia

### REFERENCES

Aleksandrova L.N. Soil organic matter and the processes of its transformation. Leningrad: Nauka, **1980**. 287 p. (*in Russian*).

Bannister F.A., Hey M.H. Report on some crystalline components of the Weddell sea deposits. Discovery Reports. **1936**. Vol. 19. P. 60–69.

*Basso R., Lucchetti G., Zefiro L., Palenzona A.* Caoxite,  $Ca(H_2O)_3(C_2O_4)$ , a new mineral from the Cerchiara mine, northern Apennines, Italy. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie*. **1997**. Vol. 2. P. 84–96.

*Echigo T., Kimata M.* Crystal chemistry and genesis of organic minerals: a review of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. P. 1329–1358.

Frank-Kamenetskaya O.V., Ivanyuk G.Y., Zelenskaya M.S., Izatulina A.R., Kalashnikov A.O., Vlasov D.Y., Polyanskaya E.I. Calcium oxalates in lichens on surface of apatite-nepheline ore (Kola Peninsula, Russia). Minerals. **2019**. Vol. 9. P. 656–669.

Frank-Kamenetskaya O.V., Rusakov A.V., Barinova K.V., Zelenskaya M.S., Vlasov D.Y. The formation of oxalate patina on the surface of carbonate rocks under influence of microorganisms. In: Proc. 10th International Congress of applied mineralogy. Berlin: Springer Verlag, **2012**. P. 213–220.

Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Y. Secondary mineral formation with the involvement of microscopic fungi and bacteria. In: Modern problems of theoretical, experimental, and applied mineralogy (Yushkin Memorial Seminar – 2018). Syktyvkar. IG Komi SC UB RAS. 2018a. P. 150–151 (in Russian).

Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Y. Modern mineral formation with participation of litherbont microbial community. In: Geology, Geoecology and evolution Geography: Materials of the XVIII international conference. Saint Petersburg: Herzen Russian state pedagogical University, **2018b**. Vol. XVII. P. 126–130 (in Russian).

*Frost R., Weier M.* Thermal treatment of weddellite – a raman and infrared emission spectroscopic study. *Thermochim. Acta.* **2003**. Vol. 406. P. 221–232.

Glasauer S.M., Beveridge T.J., Burford E.P., Harper F.A., Gadd G.M. Metals and metalloids, transformation by microorganisms. Encyclopedia of Soils in the Environment. 2005. P. 438–447.

Graustein W.C., Cromack K., Jr., Sollins P. Calcium oxalate: occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles Science. Science. 1977. Vol. 23. P. 1252–1254.

*Izatulina A.R.* Crystallogenesis and crystal chemistry of calcium oxalates of human kidney stones. *Ph. D. thesis. syn.* Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2017**. 22 p. (*in Russian*).

*Legostaeva Ya.B.* Ecological importance of microelement soil composition of Daldinskiy kimberlitic Field. *Probl. Reg. Ekol.* **2008**. N 2. P. 15–20 (*in Russian*).

Legostaeva Ya.B., Gololobova A.G. Features of distribution of trace elements in soils of background and impact zones in diamond mining areas in the northwest of the Siberian platform. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2021. Vol. 332. N 9. P. 142–153 (in Russian).

Legostaeva Ya.B., Ksenofontova M.I., Popov V.F. Geoecological monitoring on the territory of underground disposal sites of highly mineralized waters in Western Yakutia. Russian Ecology and Industry. **2019**. Vol. 4. P. 58–63 (in Russian).

Mandarino J.A. Weddellite from Lutterworth Township, Haliburton country, Ontario. Canad. Miner. 1983. Vol. 21. P. 509–511.

Mandarino J.A., Witt N.V. Weddellite from Biggs, Oregon, U.S.A. Canad. Miner. 1983. Vol. 21. P. 503-508.

*Minčeva-Stefanova J., Kostov I., Petrussenko S., Kostov R.* Organic minerals from the upper soil layer and rock surfaces on the territory of Bulgaria. *Geochem. Miner. Petrol.* **2008**. N 46. P. 9–29 (*in Bulgarian*).

*Malainine M.E., Alain D., Dupeyre D., Vignon M.R., Mahrouz M.* First evidence for the presence of weddellite crystallites in Opuntia ficus indica Parenchyma. *Z. Naturforschung.* **2003**. Vol. 58. N 11–12. P. 812–816.

*Makarov V.N.* Ions of organic carboxylic acids (formic, acetic, and oxalic) in the snow cover of permafrost landscapes of Boreal Eastern Siberia. *Geochemistry Int.* **2018**. Vol. 56. N 6. P. 594–602.

*Nakata P.A.* Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants. *Plant Science*. **2003**. Vol. 164. P. 901–909.

*Osyczka P., Boroń P., Lenart-Boroń A., Rola K.* Modifications in the structure of the lichen Cladonia thallus in the aftermath of habitat contamination and implications for its heavy-metal accumulation capacity. *Envir. Science and Pollution Research.* **2018**. Vol. 25(2). P. 1950–1961.

Peldyakov N.I., Karpenko M.V. About whewellite in Kuzbass. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1983. N 1. P. 83–85 (in Russian).

Perez-Rodriguez J.L., Duran A., Perez-Maqueda L.A. Thermal study of unaltered and altered dolomitic rock samples from ancient monuments. J. Thermal Anal. Calorim. 2011. Vol. 104(2). P. 467–474.

Rusakov A.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Zelenskaya M.S., Vlasov D.Yu., Gimelbrand D.E., Knauf I.V., Plotkina J.V. The first find of calcium oxalates in biofilms on the surface of archeological monuments of Tauric Chersonesos limestone (Crimea, Ukraine). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2010. N 5. P. 100–108 (in Russian).

Rusakov A.V., Kuzmina M.A., Frank-Kamenetskaya O.V. Biofilm medium chemistry and calcium oxalate morphogenesis. Molecules. 2021. Vol. 26. N 16. P. 5030.

Sazanova K.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Vlasov D.Y., Zelenskaya M.S., Vlasov A.D., Rusakov A.V., Petrova M.A. Carbonate and oxalate crystallization by interaction of calcite marble with Bacillus subtilis and Bacillus subtilis–Aspergillus niger association. Crystals. 2020. Vol. 10. P. 756.

Shcheglov D.I., Dudkin Yu.I., Kramareva T.N. The doctrine of the factors of soil formation: a teaching aid for universities. Voronezh: Voronezh State University, **2008**. 33 p. (*in Russian*).

Sokolova T.A. Low-molecular-weight organic acids in soils: sources, composition, concentrations, and functions: a review. *Eurasian Soil Science*. **2020**. Vol. 53. N 5. P. 580–594 (*in Russian*).

*Thomas A., Rosseeva E., Hochrein O., Carrillo-Cabrera W., Simon, P., Duchstein P., Zahn D., Kniep R.* Mimicking the growth of a pathogenic biomineral: Shape development and structures of calcium oxalate dehydrate in the presence of polyacrylic acid. *Chem.-A Eur. J.* **2012**. Vol. 18. P. 4000–4009.

Vasilieva T.I., Legostaeva Y.B. Mineralogical composition of natural and technogenic transformed soils of the Daldyn kimberlite field. In: Geology and Mineral Resources of the North-East of Russia: Mat. of the All-Russian Sci. Practical Conf. Yakutsk: NEFU, **2020.** P. 448–452 (in Russian).

Voloshin A.V., Karpov S.M., Chernyavsky A.V., Kompanchenko A.A. New data on minerals. Issue 4. The first finds in Russia and in the Kola region. In: Proc. Fersman scientific session of the State Institute of the KSC RAS, 2018. Issue 15. P. 95–102 (in Russian).

Wadsten T., Moberg R. Calcium Oxalate Hydrates on the Surface of Lichens. The Lichenologist. 1985. Vol. 17(3). P. 239–245.

Wendlandt W. Thermal Methods of Analysis. New York: Wiley-Interscience Publication, 1964. 424 p.

*Wilson M.J., Jones D., Russell J.D.* Glushinskite, a naturally occurring magnesium oxalate. *Miner. Mag.* **1980**. Vol. 43. P. 837–840.

Wilson M.J., Jones D., Mc Hardy W.J. The weathering of serpentinite by Lecanora atra. Lichenologist. 1981. Vol. 13. P. 167–176.

Zhemchuzhnikov Yu.A., Ginzburg A.I. Basics of coal petrology. Moscow: USSR Acad. Sci., **1960**. 185 p. (*in Russian*).

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ И АГРЕГАТОВ АЛМАЗА

© 2022 г. д. чл. Е. А. Васильев<sup>1, \*</sup>, А. А. Кудрявцев<sup>2</sup>, д. чл. И. В. Клепиков<sup>3</sup>, А. В. Антонов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

<sup>2</sup>000 "Тескан", Гражданский пр., 11, Санкт-Петербург, 195220 Россия <sup>3</sup>Санкт-Петербургский университет, кафедра минералогии,

Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>4</sup>Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний проспект В.О., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия \*e-mail: vasilev ea@pers.spmi.ru

> Поступила в редакцию 14.02.2022 г. После доработки 25.02.2022 г. Принята к публикации 25.02.2022 г.

Методом дифракции обратно-рассеянных электронов EBSD исследованы кристаллы алмаза различных морфологических типов, в том числе карбонадо. Выявлены случаи неоднородностей различной природы: ростового и механического двойникования, расщепленного роста. Показаны различия характера распределения граничных углов при разных типах неоднородностей: преимущественно дискретное в сростках, непрерывное распределение малоугловых границ в балласе, непрерывное случайное распределение в карбонадо. Показано, что каналы Розе в алмазе возникают в результате травления по пересечению механических двойников. Выявленные механические двойники имеют толщину от 60 до 600 нм.

*Ключевые слова:* алмаз, EBSD, рост кристаллов, двойникование, баллас, карбонадо **DOI**: 10.31857/S0869605522020083

### введение

Форма кристаллов алмаза всегда искажена (Orlov, 1977; Rakin, 2016), и сами индивиды часто состоят из разориентированных блоков – субиндивидов (Ragozin et al., 2016; 2017; 2018; Shiryaev et al., 2019). Разориентация блоков выявляется рентгеновской дифрактометрией (Rylov et al., 2006; Moore, 2009; Agrosì et al., 2016; Shikata et al., 2021). Пространственное соотношение блоков этим методом выявляется только в простейших случаях – в двойниковых кристаллах или сростках. Использование синхротронного источника при исследовании алмаза позволяет визуализировать блочность, распределение плотности дислокаций (Fritsch et al., 2005; Dewael et al., 2006), проводить томографические исследования поликристаллических образцов (Shiryaev et al., 2019). Однако эта техника имеет пока ограниченное пространственное разрешение. Для решения некоторых задач необходимо выявлять границы между блоками, углы их разориентации, определять толщину субиндивидов с разной ориентацией с высокой локальностью. Выявление границ субиндивидов с разрешением до 10 нм и углов между ними проводится методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) (Schwartz et al., 2009).

При исследовании алмаза есть несколько задач, которые решаются только методом EBSD. Этот метод позволяет объяснить морфологические особенности кристаллов

(Ragozin et al., 2016; 2018; Vasilev et al., 2019; Pavlushin et al., 2021), изучать структурнотекстурные особенности агрегатов, выявлять двойникование, особенности образования дислокаций и механизмов деформации (Howell et al., 2012; Rubanova et al., 2012), выявлять особенности постростовых изменений и остаточные напряжения (Cayzer et al., 2008; Zedgenizov et al., 2015; Ragozin et al., 2020). На многих кристаллах регистрируется ступенчатый рельеф полос пластической деформации (ППД) (Orlov, 1977). Толщина ступеней на поверхности таких кристаллов лежит в широких пределах и достигает десятков мкм. Секущие весь объем ППД в кристаллах алмаза с этим рельефом отчетливо наблюдаются в катодо- (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) (Gaillou et al., 2010; 2012). К зонам кристалла с ППД приурочена окраска наиболее ценных фиолетовых и розовых кристаллов (Gaillou et al., 2010). При пластической деформации возникают микродвойники (Howell et al., 2012; Titkov et al., 2012), они проявляются в рельефе кристаллов при растворении. Микродвойники не обнаруживаются в рельефе кристаллов без признаков растворения. Следовательно, их толщина меньше предела разрешения оптической микроскопии, но может быть определена методом EBSD.

Согласно последнему исследованию каналов Розе в алмазе (Schoor et al., 2016), они возникают в результате нарушения сплошности кристалла при пересечении микродвойников. На приведенной в статье (Schoor et al., 2016) схеме показано, что один из пересекающихся двойников прерывается на канале. Такая трактовка возникла из аналогии с двойникованием в металлах при растяжении (Seeger, 2007). По-видимому, эта аналогия не правомерна, так как кристаллы алмаза подвергались только сжатию. Поэтому необходимо выявить реальное соотношение и толщину микродвойников в кристалле алмаза с каналами Розе. Другая задача для метода EBSD – выявление внутреннего строения сферолитов (Pavlushin et al., 2021). Можно рассматривать рост сферолитов по аналогии с оболочкой, нарастающей в некоторых случаях на октаэдрические кристаллы (Kamiya et al., 1965; Boyd et al., 1987). Важно выявить реальное строение сферокристаллов: являются ли они продуктом расшепленного роста, либо имеют другую природу. Важны задачи выявления преимущественных значений граничных углов между субиндивидами, их соответствие модели решетки совпадающих узлов, определения возможного диапазона трансляционного и углового смещения частей монокристалла при механических воздействиях. Необходимо изучить влияние примесей – азота и водорода, на расщепленный рост кристаллов. Эти данные могут объяснить сложную морфологию некоторых образцов (Ragozin et al., 2016; 2018). Главной целью работы, как основы для решения перечисленных выше вопросов, было выявление возможных вариантов внутреннего строения кристаллов и агрегатов алмаза.

## МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ

Для изучения были отобраны кристаллы алмаза из россыпей Бразилии, Урала, россыпи Ичетью Среднего Тимана, из кимберлитовой трубки Ботуобинская (Россия). Критериями отбора были морфологические особенности, часть образцов отобрана так же на основании высокой концентрации в них азота, выявленной методом инфракрасной спектроскопии. Для исследования отобраны: 1) кристаллы с концентрацией азота более 1500 ppm из россыпей Урала, Тимана; 2) кристаллы в оболочке из кимберлитовой трубки Ботуобинская; 3) образцы с выраженными признаками пластической деформации из россыпей Красновишерского района Урала; 4) сферолиты (баллас) из басс. р. Щугор и из современных отложений р. Макаубас, Бразилия; образец карбонадо из Бразилии. Образцы были распилены лазером и приполированы. Из некоторых образцов изготовлены пластины толщиной от 1 до 0.4 мм. Толщина пластин зависела от размера образцов, количества в них трещин и включений. Поверхности лазерного реза отполированы механически стандартной ограночной техникой. В некоторых случаях поверхности подвергались дополнительной полировке пучком ионов аргона с

энергией 6 кэВ на установке SEMPrep2 SC-2100 (Technoorg Linda Ltd.). Ионная полировка позволяет очистить изучаемую поверхность от различных дефектов, снизить процент неиндексируемых точек и ошибку определения ориентации зерна. Исследование EBSD проводилось на SEM TESCAN MIRA3 LMH с детектором EBSD Symmetry (Oxford Instruments Nanoanalysis). Измерения проводились при токе 10 нА и ускоряющем напряжении 20 кВ. Средне угловое отклонение решения EBSD для заданной ориентации лежит в пределах до 0.5°, но может увеличиваться (до 1.8°) в случае большой площади сканирования или структурных дефектов поверхности. Результаты исследования методом EBSD приводятся в разных вариантах, в зависимости от решаемых задач (Schwartz et al., 2009). Для выявления пространственного распределения разориентированных областей строятся карты с кодировкой цвета в соответствии с обратной полярной диаграммой (Inverse Polar Figure, IPF). Эти карты показывают угол отклонения субиндивидов относительно одной из осей координат. Цветовая кодировка выбирается в соответствии с углом отклонения ориентации фрагментов относительно заданного оператором начала координат. Статистические распределения отклонения ориентации от заданного приводятся на двумерных диаграммах в координатах "частота-угол отклонения". Для демонстрации кристаллографической ориентации субиндивидов и преимущественных ориентаций наглядно представление выбранных направлений структуры на стереографической проекции – на прямых полярных диаграммах. В этом случае цвет определяется долей фрагментов с одинаковым отклонением от заданного направления. Результаты приводятся, соответственно, на картах IPF, и либо на стереографической проекции, либо на частотных распределениях. Границы с углом 60° на картах IPF маркируются красным цветом. Выбор координат при построении карт IPF EBSD позволяет либо максимизировать цветовой контраст между субиндивидами, либо продемонстрировать преимущественную ориентацию.

Во всех образцах по ранее описанной методике (Vasilev et al., 2019) измерялась концентрация азота (N<sub>tot</sub>), доля азота в форме *B1* (N<sub>BS</sub>), коэффициент поглощения азотно-водородного дефекта N<sub>3</sub>*V*H (a<sub>3107</sub>). Панхроматические изображения катодолюминесценции (КЛ) получены на SEM CamScan MX2500S с детектором CLI/QUA 2 при ускоряющем напряжении 12 кВ в ЦИИ ВСЕГЕИ, образцы напылялись золотом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллы с аномально высокой концентрацией азота. Все отобранные кристаллы со сложной морфологией, концентрацией азота более 1200 ppm и высокой долей высокотемпературных азотных дефектов *B1* имеют блочное строение. На рис. 1 представлен кристалл B16531 (р. Вижай) с очень высокой концентрацией азота ( $N_{tot} = 2450$  ppm,  $N_{BS} = 84\%$ ). В нем по данным SEM EDS обнаружено включение рутила с включением циркона. Включения эклогитового парагенезиса типичны в аналогичных, специфических для севера Якутии алмазах V–VII разновидности (Ragozin et al., 2016).

Разброс точек на полярной диаграмме (рис. 1, *в*) показывает точность определения угла ориентировки монокристаллического индивида при выбранном режиме измерения. На карте IPF EBSD видно, что образец состоит из двух субиндивидов, развернутых на  $60^{\circ}$  по оси [-1-11]. Этот тип двойникования, по шпинелевому закону, является наиболее частым в алмазе.

В образце В16489 (р. Вижай) пять двойниковых субиндивидов развернуты по осям  $\langle 111 \rangle 60^{\circ}$  (рис. 2, *a*-*в*). Четыре из пяти двойниковых субиндивидов занимают подчиненное положение в объеме кристалла. Концентрация азота в этом кристалле 840 ppm, N<sub>RS</sub> = 93%, *a*<sub>3107</sub> = 60 см<sup>-1</sup>.

Додекаэдроид Ич44 (рис. 3) из россыпи Ичетью является двойником прорастания, но во внешней морфологии эта особенность почти не проявлена. На поверхности



**Рис. 1.** Кристалл B16531 (р. Вижай): общий вид (*a*); карта IPF EBSD среза через центр кристалла (*б*), шаг карты 12 мкм; полярная диаграмма {100} (*в*), цвет на диаграмме соответствует кодировке (*б*). **Fig. 1.** Crystal B16531 (Vizhay river): general view (*a*); IPF EBSD map of the plate cut through the center of the crystal (*б*), map step is 12 µm; pole figure {100} (*в*), the color on the diagram corresponds to the coding (*б*).



**Рис. 2.** Двойник прорастания B16489 (р. Вижай): общий вид (*a*); карта IPF EBSD среза через центр ( $\delta$ ), шаг карты 5 мкм; полярная диаграмма {100} ( $\epsilon$ ), обозначения полярной диаграмме соответствуют схеме ( $\delta$ ). **Fig. 2.** Crystal B16489: interpenetrant twins (Vizhay river): general view (*a*); IPF EBSD map of the plate cut through the center ( $\delta$ ), map step is 5 µm; pole figure {100} ( $\epsilon$ ), marks correspond to the scheme ( $\delta$ ).

кристалла граница между субиндивидами маркируется небольшой ступенькой. В объеме кристалла  $N_{tot}$  меняется от 1500 до 2000 ppm,  $N_{BS}$  близка к 100%. Основной объем кристалла сформирован двумя субиндивидами, но в центре выявляются еще три, все имеют границы 60° (рис. 3, d). Субиндивиды 2 и 5 сдвойникованы по шпинелевому закону относительно 1, а субиндивиды 3 и 4 — относительно 2.

Образец А-52 (верховья р. Анабар) является сложным незакономерным сростком (рис. 4, a,  $\delta$ ), в нем отмечаются и двойники прорастания. Искажения во внутреннем строении субиндивида с двойником прорастания аналогичны визуализируемым в образце Ич44. На полярной диаграмме показаны рефлексы  $\langle 100 \rangle$  для всех выявленных субиндивидов. Различия в контрасте между двойниковыми субиндивидами хорошо проявляются при сравнении карт IPF EBSD ортогональных направлений (рис. 4, a).



**Рис. 3.** Кристалл Ич44 (Ичетью): КЛ пластины  $(a, \delta)$  и карта IPF EBSD среза через центр (b), карта IPF EBSD фрагмента центральной части (c), шаг карты 5 мкм, полярная диаграмма {100}  $(\partial)$ . **Fig. 3.** Crystal Ich44 (Ichet'yu): CL of the plate cut through the center of the crystal  $(a, \delta)$ ; IPF EBSD map of the plate (b), IPF EBSD map of the fragment of the central part (c), map step is 5 µm; polar figure {100}  $(\partial)$ .

Кристалл Ич61 представляет собой незакономерный сросток (рис. 5). В отличие от образца A-52, в Ич61 ходе дальнейшего роста субиндивиды сформировали общую поверхность. В центральной области кристалла  $N_{tot}$  достигает 3100 ppm,  $N_{BS}$  близка к 95%,  $a_{3107}$  до 75 см<sup>-1</sup>. Этот образец обладает несколькими различными типами неоднородности, и имеет сложную ростовую историю. Основная особенность, которая обусловила детальное исследование этого кристалла (Vasilev et al., 2019), заключается в более темной КЛ его центральной области, имеющей очень контрастные границы без закономерной кристаллографической ориентации. В этом образце помимо малоугловых границ (диапазон до 10°), на диаграмме распределения граничных углов выделяются 40°, 50°, 60°.

Таким образом, все изученные кристаллы из россыпей Урала и Тимана с высокими значениями  $N_{tot}$  и  $N_{BS}$  имеют блочное строение. Особенности образования таких кристаллов можно проследить на примере незакономерного сростка из россыпи верховья р. Анабар. По-видимому, при росте субиндивиды в сростках образуют сложную поверхность с входящими углами, но при растворении положительные формы сглаживаются и сростки приобретают округлую форму.

**Кристаллы алмаза в оболочке.** На рис. 6 приведены изображения КЛ (рис. 6, *a*, *б*), BSE (рис. 6 *в*, *е*) и контраста полос EBSD (рис. 6, *д*) фрагментов поверхности двух кристал-



1 мм

Растр: 285×118 Размер шага: 8.476 мкм

**Рис. 4.** Незакономерный сросток с двойниками прорастания A-52 (Анабар): КЛ после приполировки (*a*) и карта IPF EBSD (*б*), шаг карты 8.5 мкм, красным выделены границы 60°; полярная диаграмма {100} (*в*); карты IPF EBSD для двух ортогональных направлений (*г*), демонстрирует различия в контрасте между двойниковыми субиндивидами.

**Fig. 4.** Irregular intergrowth interpenetrant twins A-52 (Anabar river): CL after polishing (*a*) and IPF EBSD map ( $\delta$ ), map step is 8.5 µm, boundaries of 60° are highlighted in red; polar figure {100} (*s*); IPF EBSD maps for two orthogonal directions (*z*) show differences in contrast between twins.

лов в оболочке из кимберлитовой трубки Ботуобинская. На КЛ и BSE изображениях видна четкая граница между центральной частью кристалла и оболочкой. Оболочка пористая, насыщена включениями. На изображении контраста полос EBSD видно, что оболочка сохраняет монокристалличность.

Оболочечная зона кубооктаэдрического кристалла из трубки Ботуобинская (Петровский и др., 2018) прозрачная, свободна от включений (рис. 7, *a*). В центре индивида обнаружено поликристаллическое непрозрачное темное ядро (рис. 7, *b*, *d*), оно состоит из хаотично ориентированных зерен размером 10-50 мкм (рис. 7, *e*, *ж*). Алмаз с такой степенью поликристалличности, аналогичной карбонадо, ранее не был описан в месторождениях ЯАП. Ядро сменяется зоной бесцветного блочного алмаза (рис. 7, *b*). В ней выделяются три однотипные яркие в КЛ зоны (рис. 7, *e*). Окраска оболочки обусловлена низкотемпературными *С*-дефектами, что свидетельствует о краткости ее отжига при ростовых температурах. На КЛ изображениях видно, что оболочка сложена ламелями с тонкой октаэдрической зональностью, перемежающихся алмазом без явных параллельных слоев. В этой области одновременно реализовывались тангенциальный и нормальный механизм роста. Такие неоднородности характерны для оболоченой части кристаллов IV разновидности Орлова. Положительные формы рельефа при комбинированном росте формируются по нормальному механизму, а отрицательные формы рельефа заполняются алмазом, образовавшимся по тангенциальному ме



**Рис. 5.** КЛ пластины из кристалла Ич61 (*a*) и карта IPF EBSD ( $\delta$ ), шаг карты 5 мкм, красным выделены границы 60°; диаграмма частотного распределения граничных углов (*a*); полярная диаграмма {100} (*c*), цвета рефлексов соответствуют схеме ( $\delta$ ).

**Fig. 5.** Crystal Ich61: CL image of the plate (*a*); IPF EBSD map ( $\delta$ ), map step 5 µm, 60° boundaries of 60° are highlighted in red; diagram of boundary angles ( $\theta$ ); polar figure{100} (*z*), colors correspond to scheme ( $\delta$ ).

ханизму роста от существующих поверхностей. Как видно из рис. 7, при нарастании оболочки на поликристаллический алмаз, она наследует ориентацию образовавшихся ранее монокристаллических субиндивидов. На диаграмме распределения граничных углов выделяются преимущественные значения  $22^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $60^\circ$ , но в целом распределение равномерное (углы менее  $2^\circ$  на диаграмме не показаны).

Сферолиты и карбонадо. Ю.Л. Орлов выделил несколько разновидностей поликристаллического алмаза (Orlov, 1977). К VI разновидности был отнесен баллас, к X – карбонадо. Баллас – это индивиды округлой формы с радиально-лучистым строением; карбонадо – поликристаллические агрегаты алмаза с заметной долей силикатных минералов (Kaminsky et al., 2013). На рис. 8 представлены карты IPF EBSD двух образцов балласа и фрагмента пришлифованной поверхности карбонадо, и диаграммы распределения граничных углов (рис. 8, e-e). На вставках приведены углы разориентировки в полярных координатах.

Сферолит Br1 из россыпи р. Макауба состоит из разориентированных блоков (рис. 8, *a*); выделяется центральная часть квадратного сечения и периферийная зона. Углы между границами субиндивидов не превышают 8° (рис. 8, *c*). Центральная область, квадратного очертания, состоит из последовательных субиндивидов, во внешней зоне есть только разнонаправленные субиндивиды. Образец 225-76 (Красновишерский район)



**Рис. 6.** Изображения фрагментов пластин, выпиленных из кристаллов с оболочкой Я1 (тр. Ботуобинская): КЛ (*a*, *b*); BSE (*s*, *e*); контраст полос EBSD (*d*). Пунктиром обозначена граница между внутренней частью кристалла и оболочкой.

**Fig. 6.** Coated diamond J1 (Botuobinskaya pipe): CL image  $(a, \delta)$ ; BSE image (a, z); band contrast of EBSD  $(\partial)$ . The dotted line marks the boundary between the inner part of the crystal and the coat.





**Fig. 7.** Coated diamond J7 (Botuobinskaya pipe): dark field view (*a*), the growth center highlighted in red; IPF EBSD map ( $\delta$ ), map step is 4 µm; CL image ( $\epsilon$ ,  $\epsilon$ ,  $\partial$ ); polar figure {100} ( $\epsilon$ ), colors correspond to scheme ( $\delta$ ); diagram of boundary angles ( $\kappa$ ). In the ( $\epsilon$ ), the areas are marked from ( $\epsilon$ ,  $\partial$ )



**Рис. 8.** Карты IPF EBSD ( $a, \delta, e$ ) и диаграммы распределения граничных углов ( $c, \partial, e$ ) сферолитов ( $a, \delta$ ) и фрагмента карбонадо (e) из россыпи басс. р. Макаубас, Бразилия (a, e); из басс. р. Щугор Красновишерского района Урала ( $\delta$ ); ориентация IPF подобрана для максимального контраста неоднородностей. На вставках приведены полярные диаграммы {111} (a, e) и {100} ( $\delta$ ). На ( $\partial, e$ ) серым показан контур теоретического случайного распределения граничных углов, диапазон менее 5° ( $\partial$ ) не показан для повышения наглядности. **Fig. 8.** IPF EBSD maps ( $a, \delta, e$ ) and boundary angles diagrams ( $c, \partial, e$ ) of ballas ( $a, \delta$ ) from the placer of Macaubas river (Brazil); and carbonado fragment (e) from Shchugor river (the Urals); The orientation of the IPF is chosen for maximum contrast of inhomogeneities. The insets show{111} (a, e) and ( $\delta$ ) polar figures. The contour of the theoretical random distribution of boundary angles is shown in gray (e), the range less than 5° ( $\partial$ ) is not shown for clarity.

массой более 10 карат состоит из разориентированных субиндивидов (рис. 8,  $\delta$ ). На изображении в проходящем свете (Pavlushin et al., 2021) видно, что в прозрачном, свободном от включений центре образца есть несколько зональных субиндивидов с одинаковой ориентацией: на каком-то этапе этот образец представлял собой закономерный сросток. Центральная монокристаллическая область сменяется разориентированными сильно вытянутыми субиндивидами. В приповерхностной части границы между субиндивидами переходят в нарушение сплошности. Граничные углы в этом образце соответствуют малоугловому диапазону (рис. 8,  $\partial$ ). Предельным случаем поликристалличности среди разновидностей алмаза является карбонадо — мелкозернистый агрегат. Карбонадо состоит из монокристаллических областей размером 5–30 мкм (рис. 8, e), зональность или текстура не выявлены. График частоты встречаемости граничных углов (рис. 8, e) соответствует модели их случайного распределения.

Кристаллы с микродвойниками. На примере кристалла 16-658 изучено взаимоотношение каналов травления с микродвойниками. Выходы каналов на поверхность кристаллов имеют гексагональную форму. Область около одного из каналов исследована методом EBSD с максимальным пространственным разрешением. На изображениях поверхности (рис. 9) видно, что каналы располагаются на пересечении плоскостей деформационной штриховки разных направлений.



**Рис. 9.** Изображение поверхности кристалла 16-658 (р. Щугор) с каналами травления на пересечении плоскостей двух плоскостей пластической деформации. На поверхности различимы три системы плоскостей пластической деформации.

**Fig. 9.** Crystal 16-658 (Shchugor river) with etch channels at the intersection of the planes of two planes of plastic deformation. Three systems of plastic deformation planes are distinguishable on the surface.



**Рис. 10.** Изображение пластины алмаза (рис. 9) с каналом травления на пересечении двух микродвойников: (*a*) КЛ, черный ромб – выход канала; ( $\delta$ ) карта IPF EBSD с шагом 100 нм, красный цвет соответствует разориентировке 60°; (*в*) карта IPF EBSD области, выделенной на ( $\delta$ ), с шагом 5 нм. Разная ориентация линий на (a,  $\delta$ , b) обусловлена наклоном в 70° при изучении EBSD.

**Fig. 10.** The diamond plate 16-658 (Fig. 9) with an etching channel at the intersection of two microtwins: (*a*) CL image, black rhombus – channel outlet; ( $\delta$ ) IPF EBSD map with 100 nm step, red color corresponds to  $60^{\circ}$  misorientation; (*s*) IPF EBSD map of the area highlighted in ( $\delta$ ) with a step of 5 nm. The different orientation of the lines in (*a*,  $\delta$ , *s*) is due to the 70° slope in EBSD technique.

На КЛ изображении участка с каналом (рис. 10, *a*) видно, что он располагается на пересечении двух четких линий. Эти линии соответствуют микродвойникам толщиной 600 и 60 нм. Субиндивид толщиной 600 нм уверенно регистрируется при шаге карты IPF EBSD 100–50 нм (рис. 10,  $\delta$ ), при шаге 1 мкм не выделяется. Приемлемое качество расшифровки картин IPF EBSD для субиндивида толщиной 60 нм получилось при регистрации карты с шагом 5 нм (рис. 10, *в*). При меньшем разрешении этот субиндивид выделяется только несколькими точками нулевых решений (рис. 10,  $\delta$ ).

Таким образом, толщина выявленных двойниковых субиндивидов существенно меньше размеров сечения канала Розе, и меньше обособленных в рельефе кристаллов ступенек ППД.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сложность морфологии многих кристаллов алмаза обусловлена их блочным строением. Блочность может заключаться в двойниковании, незакономеном срастании, наличии малоугловых границ, микродвойников. В большинстве случаев блочность проявляются в морфологии кристаллов как при их росте, так и на растворенных кристаллах. Ранее методом EBSD было проведено исследование блочно-мозаичных кристаллов из трубки Зарница (Ragozin et al., 2017; 2018) из россыпей севера Сибирской платформы (Ragozin et al., 2016). Кристаллы такого типа характеризуются большим количеством включений, относящихся к эклогитовому парагенезису. Описанные выше кристаллы россыпей Красновишерского района Урала имеют похожие морфологические особенности и внутреннее строение. Для них характерна высокая концентрация азота (1000–3000 ppm), центра  $N_3VH$ , высокая степень агрегации азота. Значения этих параметров выходят за пределы статистического распределения, характерного для выборки (Vasilev et al., 2019). Особенности блочности этих образцов состоят преимущественно в двойниковании, возможны и незакономерные срастания. Комплекс этих особенностей позволяет утверждать, что такие кристаллы образуются в специфических условиях. Также можно утверждать, что существует генетическая связь между высокой концентрацией азота, высокой степенью его агрегации и блочностью. Высокая степень агрегации достигается при длительном естественном отжиге, в случае повышенной температуры. Таким образом, а) исследованные кристаллы росли в специфических условиях; б) их постростовая среда существенно отличается от таковой типичных кимберлитовых алмазов. Выявленные особенности являются дополнительным подтверждением близости условий формирования алмаза Западного Приуралья и Анабаро-Оленекского междуречья. В этих регионах до сих пор не обнаружены коренные источники алмазов этого типа.

Разновидностью поликристаллического алмаза с более сложной анатомией является баллас. Классический баллас – это радиально-лучистый сферолит, зачастую бесцветный. Детальное изучение округлых кристаллов с округлыми формами роста показывает, что их анатомия может быть различной (Pavlushin et al., 2021). В двух исследованных случаях реализовывались разные сценарии кристаллогенеза. В одном случае центральная часть состоит из крупных монокристаллических блоков. При дальнейшем росте кристалла происходил захват включений и образование малоугловых границ, для которых углы разориентировки субиндивидов не превышают 8°. К периферии индивида эти границы переходят в нарушения сплошности. Во втором случае в ростовом центре фиксируется множество малоугловых границ, при росте они сохранялась, но новые блоки не образовывались, субиндивиды не расщеплялись. Таким образом, по степени разориентировки в пределах 8° исследованные образцы занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами. Распределение граничных углов в этих образцах имеет непрерывный, резко спадающий вид. Карбонадо представляет собой предельный случай поликристалличности. Это агрегат из зерен размером 10-50 мкм с хаотической ориентировкой. Условия образования карбонадо остаются предметом дискуссии (Shiryaev et al., 2019). Распределение граничных углов в агрегате соответствует теоретической модели случайной ориентации зерен.

Последним этапом роста кристаллов может быть образование оболочки — внешней зоны, отличающейся от основного объема индивида механизмом роста и набором де-



**Рис. 11.** Схема изменения рельефа при растворении алмаза с микродвойниками. **Fig. 11.** Scheme of the relief change when diamond with micro-twins is dissolved.

фектов кристаллической структуры. Эта зона наследует блочность внутренних зон кристалла. Новые блоки на этом этапе не появляются. В одном из кристаллов в оболочке обнаружена мелкозернистая центральная зона. По минералогической классификации Ю.Л. Орлова ее можно отнести к IX разновидности. Однако, описанные при составлении индивиды имеют на два порядка больший размер кристаллитов. По характеру распределения граничных углов и размеру кристаллитов, эта зона соответствует карбонадо. Изучение условий образования таких агрегатов важно для понимания закономерностей и условий алмазообразования, и выявления их региональных особенностей.

После окончания роста кристаллов, оболочность возникает вследствие деформации. Изучение микродвойников показало, что их толщина в большинстве случаев менее 1 мкм, поэтому оптической микроскопией в рельефе они не выявляются. Следовательно, толщина ступенек штриховки ППД на поверхности растворенных кристаллов не соответствует толщине двойников. Но связь такой штриховки с двойникованием несомненна и доказана ранее (Titkov et al., 2012). Связь особенностей рельефа с микродвойниками можно объяснить, как следствие послойного растворения. Растворение начинается от ребер и вершин, и при переходе к сдвойникованному алмазу растворяемый слой заканчивается, так как направление слоев меняется (рис. 11).

Таким образом, микродвойники выступают стопорами растворения, и индуцируют возникновение ступенек штриховки ППД. При таком механизме образования штриховки ППД толщина микродвойников не сказывается на величине ступенек. По-видимому, толщина механических двойников зависит от уровня напряжений и в большинстве случаев менее 100 нм. С ростом толщины микродвойников резко падает вероятность их образования. Поэтому зарегистрировать такие структуры классическими дифракционными методами, и даже методом EBSD удается не всегда. Дальнейшее исследование в этом направлении будут направлены на определение особенностей субмикронных ППД, их изучение необходимо проводить просвечивающей микроскопией.

Результаты исследования методом EBSD показали, что блочность в алмазах встречается чаще, чем это следует из морфологического изучения кристаллов. Выявление и определение параметров блочности необходимо для понимания причин разнообразия анатомии и морфологии кристаллов алмаза и условий их возникновения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, метод EBSD позволяет выявлять в алмазе без специальной пробоподготовки блочное строение с локальностью до 50 нм. Внешняя зона кристаллов в оболочке сохраняет монокристаллическое строение, может наследовать блочность центральной части индивида. В исследованных индивидах балласа (VI разновидность классификации Ю.Л. Орлова), углы разориентировки субиндивидов менее 8°. Следовательно, балласы не являются настоящими поликристаллами, но кристаллами с расщепленным ростом, они занимают промежуточную позицию между моно- и поликристаллами. Установлено, что в алмазе каналы Розе возникают при травлении (растворении) по линиям пересечения механических двойников. Толщина механических двойников существенно меньше обособленных в рельефе кристаллов ступенек штриховки пластической деформации. Для определения условий возникновения блочности необходимо детальное изучение зародышевых областей кристаллов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-77-20026.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Петровский В.А., Сухарев А.Е., Васильев Е.А., Антонов А.В. Внутреннее строение и некоторые особенности природных поликристаллов алмаза из трубки Ботуобинская // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. **2018**. № 6. С. 30–34.

Васильев Е.А., Клепиков И.В., Лукьянова Л.И. Сравнение кристаллов алмаза Рассольнинской депрессии и современных аллювиальных россыпей Красновишерскогорайона (Приуралье) // ЗРМО. 2018. № 1. С. 55–68.

### Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: EBSD Data

E. A. Vasilev<sup>a</sup>, \*, A. A. Kudriavtsev<sup>b</sup>, I. V. Klepikov<sup>c</sup>, and A. V. Antonov<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia <sup>b</sup>TESKAN Ltd., Saint-Petersburg, Russia <sup>c</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia <sup>d</sup>Karpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg, Russia \*e-mail:vasiley ea@pers.spmi.ru

Diamond crystals of various morphological types, including carbonado, were studied by the EBSD method. Cases of inhomogeneities of different nature were revealed: interpenetrant and mechanical twins, incoherent intergrowth, split growth. Differences in the nature of the distribution of boundary angles for different types of inhomogeneities are shown: predominantly discrete in intergrowths, continuous distribution of low-angle boundaries in ballas, continuous random distribution in carbonado. It is shown that Rose channels in diamond arise as a result of etching at the intersection of mechanical twins. The revealed mechanical twins have a thickness of 60 to 600 nm.

Keywords: diamond, EBSD, crystal growth, twinning, ballas, carbonado

#### REFERENCES

*Petrovsky V.A., Sukharev A.E., Vasilev E.A., Antonov A.V.* Internal structure of some diamond polycrystals from the Botuobinskaya pipe. *Vestnik IG Komi SC UB RAS.* **2018**. N 6. P. 30–34 (*in Russian*).

*Agrosi G., Nestola F., Tempesta G., Bruno M., Scandale E., Harris J.* X-ray topographic study of a diamond from Udachnaya: Implications for the genetic nature of inclusions. *Lithos.* **2016**. Vol. 248–251. P. 153–159.

Boyd S.R., Mattey D.P., Pillinger C.T., Milledge H.J., Mendelssohn M., Seat M. Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **1987**. N 86. P. 341–357.

*Cayzer N.J., Odake S., Harte B., Kagi H.* Plastic deformation of lower mantle diamonds by inclusion phase transformations. *Eur. J. Mineral.* **2008**. Vol. 20. P. 333–339.

Dewaele A., Loubeyre P., Andre R.. An X-ray topographic study of diamond anvils: Correlation between defects and helium diffusion. J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. 104906. *Gaillou E., Post J.E., Bassim N., Fries M., Rose T., Stroud R., Butler J.E.* Spectroscopic and microscopic characterization of color lamellae in natural pink diamonds. *Diam. Relat. Mater.* **2010**. Vol. 19. P. 1207–1220.

*Gaillou E., Post J.E., Rose T., Butler J.E.* Cathodoluminescence of natural, plastically deformed pink diamonds. *Microsc. Microanal.* **2012**. Vol. 18. P. 1292–1302.

Jacob D.E., Wirth R., Enzmann F., Schwarz J.O., Kronz A. Constraints on process of diamond formation from inclusions in polycrystalline diamond (framesite). 9 IKC Extended Abstract, 2008. No. 9IKCA-00159.

*Jacob D.E., Dobrzhinetskaya L., Wirth R.* New insight into polycrystalline diamond genesis from modern nanoanalytical techniques. *Earth-Science Reviews.* **2014**. Vol. 136. P. 21–35.

*Howell D., Piazolo S., Dobson D.P., Wood I.G., Jones A.P., Walte N., Frost D.J., Fisher D., Griffin W.L.* Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD). *Diam. Relat. Mater.* **2012**. Vol. 30. P. 20–30.

Hunt L., Stachel T., Pearson D.G., Stern R., Muehlenbachs, K.McLean H., Marcheggiani-Croden V. Polycrystalline fibrous diamonds from the Diavik diamond mine, Canada. *10 IKC Extended Abs.* **2012**. N 101KC-150.

*Klein-BenDavid O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J., McNeill J.C.R., Cartigny P.* Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by constrained by Sr–Nd–Pb–C–N isotopes and trace elements. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2010**. Vol. 289. P. 123–33.

*Fritsch E., Moore M., Rondeau B., Waggett R.G.* X-ray topography of a natural twinned diamond of unusual pseudo-tetrahedral morphology. *J. Cryst. Growth.* **2005**. Vol. 280. N 1–2. P. 279–285.

Kaminsky F.V., Wirth R., Morales L. Internal texture and syngenetic inclusions in carbonado. Canad. Miner. 2013. Vol. 51. No 1. P. 39–55.

*Kamiya Y., Lang A.R.* On the structure of coated diamonds. *Phil Mag.* **1965**. N 11. P. 347–356. *Moore M.* Imaging diamond with x-rays. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2009**. Vol. 21. N 36. 364217.

Orlov Yu. L. The Mineralogy of the Diamond. Wiley-Interscience, 1977. 235 p.

*Pavlushin A., Zedgenizov D., Vasilev E., Kuper K.* Morphology and genesis of ballas and ballas-like diamonds. *Crystals.* **2021**. N 1. P. 1–23.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Kuper K.E., Shatsky V.S. Radial mosaic internal structure of rounded diamond crystals from alluvial placers of Siberian platform. *Contrib. Miner. Petrol.* **2016**. N 6. P. 861–875.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Kuper K.E., Palyanov Y.N. Specific internal structure of diamonds from Zarnitsa kimberlite pipe. Crystals. 2017. No 7. 133.

Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Kuper K.E. Formation of mosaic diamonds from the Zarnitsa kimberlite pipe. Russ. Geol. Geophys. 2018. Vol. 59. P. 486–498.

Ragozin A., Zedgenizov D., Shatsky V., Kuper K., Kagi H. Deformation features of super-deep diamonds. Minerals. 2020. No 10. 18.

*Rakin V.I., Kovalchuk O.Y., Pomazansky B.S.* Dissymmetrization of artificial and natural diamonds. *Dokl. Earth Sci.* **2016.** Vol. 471. N 2. P. 1303–1306.

Rubanova E.V., Piazolo S., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Deformation microstructures reveal a complex mantle history for polycrystalline diamond. Geochem. Geophys. Geosyst. 2012. Vol. 13. Q10010.

*Rylov G.M., Fedorova E.N., Sobolev N.V.* Study of the internal structure of imperfect diamond crystals by the Laue-SR method. *Russ. Geol. Geophys.* **2006**. Vol. 47. P. 249–256.

Schwartz A.J., Brent M.K., Adams L., Field D.P. (eds) Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. New York: Springer Science+Business Media, **2009**. 403 p.

*Seeger A*. Production of lattice vacancies in metals by deformation twinning. *Phil. Mag. Lett.* **2007**. Vol. 87. P. 95–102.

*Shiryaev A., Kaminsky F., Ludwig W., Zolotov D., Buzmakov A., et al.* Texture and genesis of polycrystalline varieties of diamond based on phase-contrast and diffraction contrast tomography. *Geochem. Int.* **2019.** Vol. 57. N 9. P. 1015–1023.

Shikata S., Miyajima K., Akashi N. Analysis method of diamond dislocation vectors using reflectance mode X-ray topography. *Diam. Relat. Mater.* **2021**. Vol. 118. 108502.

Schoor M., Boulliard J.C., Gaillou E., Duparc O.H., Estève I., Baptiste B., Rondeau B., Fritsch E. Plastic deformation in natural diamonds: Rose channels associated to mechanical twinning. *Diam. Relat. Mater.* **2016**. Vol. 66. P. 102–106.

*Titkov S.V., Krivovichev S.V., Organova N.I.* Plastic deformation of natural diamonds by twinning: evidence from X-ray diffract ion studies. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 143–149.

*Vasilev E., Petrovsky V., Kozlov A. Antonov A.V., Kudryavsev A.A., Orekhova K.* The story of one diamond: the heterogeneous distribution of the optical centres within a diamond crystal from the Ichetju placer, northern Urals. *Miner. Mag.* **2019**. N 4. P. 515–522.

Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. Comparison of diamonds from the Rassolninskaya depression and modern alluvial placers of the Krasnovishersky district (Ural Region). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2018. N 1. P. 55–68 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2019. Vol. 61. N 7. P. 1–8).

Zedgenizov D.A., Shatsky V.S., Panin A.V., Evtushenko O.V., Ragozin A.L., Kagi H. Evidence for phase transitions in mineral inclusions in superdeep diamonds of the São Luiz deposit (Brazil). Rus. Geol. Geophys. 2015. Vol. 56. N 1–2. P. 296–305.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

## РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ НОРТУПИТА (ТИХИТ, МАНГАНОТИХИТ И ФЕРРОТИХИТ)

© 2022 г. д. чл. М. Ю. Сидоров<sup>1, \*</sup>, д. чл. А. А. Компанченко<sup>1</sup>, Е. Н. Фомина<sup>1</sup>, Е. Н. Козлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия \*e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

> Поступила в редакцию 17.02.2022 г. После доработки 17.02.2022 г. Принята к публикации 21.02.2022 г.

Рамановская спектроскопия тихита, манганотихита и ферротихита, входящих в группу нортупита, выявила существенные различия в положении доминирующих полос в их спектрах, особенно проявленные в полносимметричных  $v_1$  колебаниях анионов  $[SO_4]^{2-}$  и  $[CO_3]^{2-}$ . Рамановские спектры манганотихита и ферротихита публикуются для этих минералов впервые. Применение данных, полученных в результате сравнительного анализа рамановских спектров, позволит отличить друг от друга тихит, манганотихит и ферротихит, что особенно актуально при исследовании микроскопических твердофазных включений, когда применение других методов затруднительно.

*Ключевые слова:* рамановская спектроскопия, тихит, манганотихит, ферротихит, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605522020046

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния), основанная на неупругом рассеянии веществом монохроматического оптического излучения за счет взаимодействия фотонов с молекулами, ионами и кристаллической решеткой, в настоящее время широко применяется при исследовании природных минеральных образований (Щапова и др., 2012). Благодаря своему почти неразрушающему характеру и возможности проводить исследования микронных по размеру объектов *in situ*, рамановская спектроскопия позволяет решать различные задачи в кристаллографии (определение симметрии кристалла, состава, структурных параметров, природы дефектов и изоморфных замещений (Архипенко, 1975; Колесов, 2009), термобарометрии (Сгеѕро et al., 2006; Гульбин, Васильев, 2015; Kirilova et al., 2018; Fomina et al., 2019), при диагностике флюидных и твердофазных включений в минералах (Frezzotti et al., 2012; Zeug et al., 2017; Grishina et al., 2020).

Применение рамановской спектроскопии вместе с другими методами дает возможность более полно охарактеризовать изучаемые минералы (Brooker et al., 1983; Tomić et al., 2010), при этом особенно интересные результаты получаются при комплексном исследовании минералов, для которых выявлен одинаковый мотив кристаллической структуры, состоящих из химически близких элементов и объединенных в одну группу (Mingsheng et al., 1994; Freeman et al., 2008; Wang et al., 2015; Dufresne et al., 2018; Kozlov et al., 2021). В нашем исследовании мы приводим сравнительные характеристики рамановских спектров минералов группы нортупита — тихита, манганотихита и ферроти-



Рис. 1. Минералы группы нортупита. (*a*) – фотография образца манганотихита (ГИМ 6379); (*b*) – включение ферротихита в магнетите (Салл-50-186-1-1), изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE); (*b*) – фотография образца тихита (R060700). *Fe-tyc* – ферротихит, *Ank* – анкерит, *Mgt* – магнетит. **Fig. 1.** Northupite group minerals: *a* – photograph of the manganotychite sample (GIM 6379); *b* – sample of the fer-

rotychite inclusion in magnetite (Sall-50-186-1-1), BSE image; e - photograph of tychite sample (R060700). Fe-tyc - ferrotychite, Ank - ankerite, Mgt - magnetite.

хита, причем для двух последних минералов, выявленных в массивах палеозойской Кольской щелочной провинции, подобные данные приводятся впервые.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образец манганотихита (ГИМ 6379, г. Аллуайв, Ловозерский массив, рис. 1, *а*) предоставлен Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН). Этот образец был передан в дар Музею в 2007 г. А.П. Хомяковым, первооткрывателем минерала (Хомяков и др., 1990). Несколько кристаллов манганотихита были залиты эпоксидной смолой и отполированы. Образец ферротихита обнаружен в виде единственного включения в кристалле магнетита из карбонатитовой эксплозивной брекчии массива Салланлатва (прозрачно-полированный шлиф Салл-50-186-1-1, рис. 1, *б*).

Рамановские спектры, фотографии (рис. 1, в) и рентгеноспектральные анализы тихита были взяты из международной базы данных RRUFF (Lafuente et al., 2015; URL: https://rruff.info/Tvchite/R060700). Рамановские спектры манганотихита и ферротихита регистрировались на рамановском спектрометре EnSpectr R532 (производство ООО "Спектр-М", ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты). Мощность лазера (с длиной волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение — 5-8 см<sup>-1</sup>, объектив микроскопа – 20× (NA 0.4), время экспозиции – 500 миллисекунд, число повторений -20, точность определения волновых чисел не превышала  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ , диметр лазерного луча около 2 мкм. Для диагностики ферротихита и определения его количественного химического состава применялся метод рентгеноспектрального анализа, который проводился в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета "Геомодель" на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДСприставкой AzTec Energy 350 (аналитик H.C. Власенко). При обработке рамановских спектров (приведение к базовой линии, нормализация, сглаживание и поиск максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

	Тихит*	Ферротихит	Манганотихит***		
Na <sub>2</sub> O	35.80	26.05**	32.21		
MgO	15.45	3.95	1.98		
FeO	0.01	16.62	6.00		
MnO	0.03	2.09	15.00		
CaO	0.21	_	_		
SO <sub>3</sub>	15.30	13.91	14.13		
Сумма	66.81	61.53	69.32		
Коэффициенты в формулах					
(расчет на 4 аниона [CO3] <sup>2-</sup> и 4 атома О)					
Na	6.01	5.17	5.99		
Mg	1.99	0.63	0.28		
Fe <sup>2+</sup>	_	1.42	0.48		
Mn	—	0.18	1.22		
Ca	0.02	—	—		
S	0.99	1.08	1.02		
Сумма	9.01	8.48	8.99		

**Таблица 1.** Химические составы тихита, ферротихита и манганотихита **Table 1.** Chemical compositions of tychite, ferrotychite, and manganotychite

\* Химический состав тихита взят из базы данных RRUFF (URL: https://rruff.info/Tychite/R060700). \*\* – меньшее содержание Na в составе ферротихита по сравнению с тихитом и манганотихом объясняется "выгоранием" этого элемента при рентгеноспектральном анализе (Nielsen, Sigurdsson, 1981). \*\*\* – химический состав манганотихита взят из работы А.П. Хомякова (1990).

## ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ НОРТУПИТА

Минералы группы нортупита — тихит (Na<sub>6</sub>Mg<sub>2</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[SO<sub>4</sub>]), ферротихит (Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[SO<sub>4</sub>]) и манганотихит (Na<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>4</sub>[SO<sub>4</sub>]) — относятся к классу карбонатов и включены в подкласс безводных карбонатов с добавочными анионами. Минералы этой группы характеризуются кубической сингонией и точечной группой симметрии  $m\overline{3}$ . В их кристаллической структуре шесть искаженных NaO<sub>6</sub> октаэдров, у которых общие ребра с [SO<sub>4</sub>]-тетраэдрами связаны вершинами с треугольными группами [CO<sub>3</sub>], которые, в свою очередь, имеют общие ребра с октаэдрами FeO<sub>6</sub> (ферротихит), MgO<sub>6</sub> (тихит) или MnO<sub>6</sub> (манганотихит) (Strunz, Nickel, 2002). Все минералы группы нортупита растворяются в холодной воде. Химические составы тихита, ферротихита и манганотихита приведены в табл. 1.

Тихит вместе с нортупитом, гейлюсситом, тенардитом, шайреритом и пирссонитом встречается в эвапоритовых отложениях содовых озер Невады (США) и Уганды (Keester et al., 1969), а также в мантийных ксенолитах из кимберлитов (Sharygin et al., 2016). Ферротихит обнаружен в юго-восточной части Хибинского массива в зоне щелочно-карбонатного метасоматоза по рисчорритам и ийолит-уртитам в тесной ассоциации с шортитом и бонштедтитом (Хомяков, Малиновский, 1981), а также в виде твердофазных включений в минералах из пород карбонатитовых комплексов. Манганотихит выявлен в северо-западной части Ловозерского массива (г. Аллуайв) в пегматитах и гидротермалитах агпаитового типа вместе с виллиомитом, криолитом, когаркоитом, троной, сидоренкитом и шортитом (Хомяков и др., 1990).



**Рис. 2.** Рамановские спектры минералов группы нортупита. (*a*) – тихит (R060700); (*б*) – манганотихит (ГИМ 6379); (*в*) – ферротихит (Салл-50-186-1-1).

**Fig. 2.** Raman spectra of northupite group minerals: a - tychite (R060700);  $\delta - \text{manganotychite (GIM 6379)}$ ; e - ferrotychite (Sall-50-186-1-1).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольшее количество (более 10) рамановских полос проявлено в спектрах тихита (рис. 2, *a*) и манганотихита (рис. 2, *б*), в то время как для ферротихита (рис. 2, *в*) были зарегистрированы только четыре основные полосы из-за того, что его включение в магнетите было выжжено лазерным лучом во время эксперимента. Выполненное нами распределение рамановских полос по видам колебаний в кристаллических решетках тихита, манганотихита и ферротихита (табл. 2) в целом совпадает с данными, приведенными для рамановских полос тихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита доминирующими являются полосы, характеризующие собственные колебания групп [CO<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> и [SO<sub>4</sub>]<sup>2–</sup>. Группа внутренних колебаний [CO<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> представлена полносимметричными v<sub>1</sub> колебаниями в интервале 1065–1113 см<sup>-1</sup>, деформационными колебаниями v<sub>4</sub> в интервале 711–722 см<sup>-1</sup>, а антисимметричные колебания v<sub>3</sub> проявились только в спектре манганотихита (1419 см<sup>-1</sup>) (Dufresne et al., 2018).

Области внутренних колебаний тетраэдрического аниона  $[SO_4]^{2-}$  представлены полносимметричными  $v_1$  колебаниями в интервале 966—993 см<sup>-1</sup>, антисимметричные валентные колебания  $v_3$  — в интервалах 1197—1065 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания  $v_2$  и  $v_4$  — в интервалах 455—467 и 614—634 см<sup>-1</sup> соответственно. Для решеточных колебаний (собственных колебаний кристаллической решетки), обусловленных колебани

Вид колебаний	Тихит	Манганотихит	Ферротихит
Решеточные колебания	217	209	
	233	233	
	253		
v <sub>2</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	455	464	
	467		
$v_4 [SO_4]^{2-}$	618	614	
	634	630	
v <sub>4</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sup>2–</sup>	718		
	722	711	
Не опред.	926	888	
v <sub>1</sub> [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	966		969
	971	967	993
$v_{3} [SO_{4}]^{2-}$	1075		
	1108		
v <sub>1</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sup>2–</sup>	1113	1095	1065
$v_{3} [SO_{4}]^{2-}$	1140	1136	1097
v <sub>3</sub> [CO <sub>3</sub> ] <sup>2–</sup>		1419	
Не опред.	1552	1529	
Не опред.	1557	1533	

**Таблица 2.** Рамановские полосы для тихита, манганотихита и ферротихита (см<sup>-1</sup>) **Table 2.** Raman bands for tychite, manganotychite, and ferrotychite (сm<sup>-1</sup>)

ями связей в системе "катион-кислород", характерны интервалы 209–253 см<sup>-1</sup> (Mabrouk et al., 2013; Шукшин и др., 2019).

Наиболее ярко различия в спектрах тихита, манганотихита и ферротихита проявляются в положении полносимметричных  $v_1$  колебаний для анионов  $[SO_4]^{2-}$  и  $[CO_3]^{2-}$ , причем не только в их распределении на волновой шкале, но и в относительной разнице  $(v_1 [CO_3]^{2-} - v_1 [SO_4]^{2-})$ , которая для тихита составляет 142 см<sup>-1</sup>, манганотихита – 128 см<sup>-1</sup>, ферротихита – 72 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Как было показано для минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021), различия в положении рамановских полос для наиболее интенсивных колебаний в рамановских спектрах минералов, принадлежащих одной группе и отличающихся только катионами, обусловлены влиянием длин связи между катионами (Mg<sup>2+</sup> для бредлеита, Mn<sup>2+</sup> для сидоренкита и Fe<sup>2+</sup> для бонштедтита) и атомами кислорода на колебании различия в рамановских спектрах тихита, манганотихита и ферротихита имеют такую же природу, так как в каждом из этих минералов видообразующим является только один катион (Mg<sup>2+</sup> для тихита, Mn<sup>2+</sup> для манганотихита, Fe<sup>2+</sup> для ферротихита.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рамановский спектрометр EnSpectr R532, являющийся отечественной разработкой, по своим техническим параметрам и качеству зарегистрированных спектров не уступает аналогичным и более дорогим спектрометрам иностранного производства (например, Almega (Thermo Fisher Scientific, США) или Horiba LabRam HR800 (Horiba, Япония–Франция)). Сравнительный анализ рамановских спектров тихита, манганотихита и ферротихита позволил выявить существенные различия в расположении доминирующих полос, особенно в положении полносимметричных  $v_1$  колебаний для анионов  $[SO_4]^{2-}$  и  $[CO_3]^2$ . Полученные данные позволяют диагностировать и отличать друг от друга минералы группы нортупита методом рамановской спектроскопии, что особенно важно при изучении мельчайших включений в минералах-хозяевах, в т.ч. расположенных под поверхностью препаратов, когда применение других методов (например, рентгеноспектрального анализа) невозможно. Дальнейшие исследования будут направлены на получение полных спектров ферротихита и нортупита, изучение эффекта поляризации полос и проведение сравнительного анализа рамановских спектров для всех минералов группы нортупита.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научного фонда "Механизм образования поздних редкометальных (РЗЭ, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза" № 19-77-10039.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипенко Д.К. Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск. Наука. **1975**. 92 с. *Гульбин Ю.Л., Васильев Е.А.* Использование рамановской спектроскопии включений кварца в гранате для оценки давления при метаморфизме // ЗРМО. **2015**. Т. 144. № 6. С. 106–114.

*Колесов Б.А.* Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск. Издательство СО РАН, **2009**. 189 с.

*Хомяков А.П., Малиновский С.М.* Ферротихит Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(SO4)(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – новый минерал // ЗВМО. **1981**. Вып. 5. С. 600–603.

Хомяков А.П., Бахчисарайцев А.Ю., Мартынова А.В., Паращенко Т.М. Манганотихит Na<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – новый минерал // ЗВМО. **1990**. Вып. 5. С. 46–49.

Шукшин В.Е., Федоров П.П., Генералов М.Е. Низкочастотные линии спектров комбинационного рассеяния света как индикатор присутствия свинца в оксидных материалах // Журн. неорганической химии. **2019**. Том 64. № 11. С. 1215–1218.

Шапова Ю.В., Вотяков С.Л., Главатских С.П., Поротников А.В., Вовкотруб Э.Г. Рамановская микроспектроскопия в исследованиях структуры и дефектности минералов // Минералы: строение, свойства, метод исследования (материалы IV Всероссийской молодежной конференции). Екатеринбург. Институт геологии и геохимии УрО РАН. **2012**. С. 66–67.

## Raman Spectroscopic Study of Northupite Group Minerals (Tychite, Manganotychite, and Ferrotychite)

M. Yu. Sidorov<sup>a, \*</sup>, A. A. Kompanchenko<sup>a</sup>, E. N. Fomina<sup>a</sup>, and E. N. Kozlov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Geological Institute, Kola Science Center RAS, Apatity, Russia \*e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Raman spectroscopic study of tychite, manganotychite, and ferrotychite, belonging to the northupite group revealed significant differences in positions of dominant bands in their spectra. These differences are especially pronounced in the totally symmetrical  $v_1$  vibrations of the  $[SO_4]^{2-}$  and  $[CO_3]^{2-}$ . The Raman spectra of manganotychite and ferrotychite obtained in our study are published here for the first time. Using our data from a comparative analysis of Raman spectra will make it possible to distinguish tychite, manganotychite, and

ferrotychite. This is especially important in studying microscopic solid-phase inclusions when other methods are inapplicable.

*Keywords:* Raman spectroscopy, tychite, manganotychite, ferrotychite, Kola alkaline province

#### REFERENCES

Arkhipenko D.K. Spectroscopic and X-ray study of minerals. Novosibirsk: Nauka, 1975. 92 p. (in Russian).

Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. Can. J. Chem. 1983. Vol. 61. N 3. P. 494–502.

*Crespo E., Luque F.J., Barrenechea J.F., Rodas M.* Influence of grinding on graphite crystallinity from experimental and natural data: implications for graphite thermometry and sample preparation. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. N 6. P. 697–707.

Dufresne W.J.B., Rufledt C.J., Marshall C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. J. Raman Spectrosc. **2018**. Vol. 49. N 12. P. 1999–2007.

*Fomina E., Kozlov E., Lokhov K., Lokhova O., Bocharov V.* Carbon sources and the graphitization of carbonaceous matter in Precambrian rocks of the Keivy Terrane (Kola Peninsula, Russia). *Minerals.* **2019**. Vol. 9. N 2.

*Freeman J.J., Wang A., Kuebler K.E., Jolliff B.L., Haskin L.A.* Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. N 6. P. 1477–1500.

*Frezzotti M.L., Tecce F, Casagli A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochemical Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.

Grishina S., Koděra P., Goryainov S., Oreshonkov A., Seryotkin Y., Šimko F., Polozov A.G. Application of Raman spectroscopy for identification of rinneite (K3NaFeCl6) in inclusions in minerals. J. Raman Spectrosc. **2020**. Vol. 51. N 12. P. 2505–2516.

*Gulbin Yu., L. Vasilyev E.A.* The use of Raman spectroscopy of quartz inclusions in garnet for estimation of metamorphic pressure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2015**. Vol. 144. N 6. P. 106–114 (*in Russian*).

Keester K.L., Johnson G.G., Vand V. New data on tychite. Amer. Miner. **1969**. Vol. 54. P. 302–305. Khomyakov A.P., Malinovskiy C.M. Ferrotychite Na<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(SO4)(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> – a new mieral. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1981**. N 5. P. 600–603 (in Russian).

Khomyakov A.P., Bakhchisaraytsev A.Yu., Martynova A.V., Parashchenko T.M. Manganotychite  $Na_6Mn_2(SO_4)(CO_3)_4$  – a new mineral. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1990**. N 5. P. 46–49 (in Russian).

Kirilova M., Toy V., Rooney J.S., Giorgetti C., Gordon K.C., Collettini C., Takeshita T. Structural disorder of graphite and implications for graphite thermometry. Solid Earth. 2018. Vol. 9. N 1. P. 223–231.

Kolesov B.A. Raman spectroscopy in inorganic chemistry and mineralogy. Novosibirsk: SB RAS, **2009**. 189 p. (*in Russian*).

Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates Na<sub>3</sub>MCO<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (M is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 3. P. 283–297.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. 1. The power of databases: The RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography. 2015. De Gruyter. P. 1–30.

*Mabrouk K.B., Kauffmann T.H., Aroui H., Fontana M.D.* Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions. *J. Raman Spectrosc.* **2013**. Vol. 44. P. 1603–1608.

Mingsheng P., Mao H.K., Dien L., Chao E.C.T. Raman spectroscopy of garnet-group minerals. Chinese J. Geochem. 1994. Vol. 13. N 2. P. 176–183.

*Nielsen C.H., Sigurdsson H.* Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Amer. Miner.* **1981**. Vol. 66. P. 547–552.

Schmidt G.R., Reynard J., Yang H., Downs R.T. Tychite, Na<sub>6</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: structure analysis and Raman spectroscopic data. Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. **2006**. Vol. 62. N 10. P. i207–i209.

Sharygin I.S., Golovin A. V., Korsakov A. V., Pokhilenko N.P. Tychite in mantle xenoliths from kimberlites: The first find and a new genetic type. Dokl. Earth Sci. 2016. Vol. 467. N 1. P. 270–274.

Shchapova Yu.V., Votykov S.L., Glavatskikh S.P., Porotnikov A.V., Vovkotrub E.G. Raman microspectroscopy in studies of the structure and defectiveness of minerals. In: *Minerals: structure, properties, re*search method (Proc. of the IV All-Russian Youth Conf.). Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2012**. P. 66–67 (in Russian).

Shukshin V.E., Fedorov P.P., Generalov M.E. Low-frequency lines of Raman spectra as an indicator of the presence of lead in oxide materials. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2019**. Vol. 64. N 11. P. 1215-1218 (*in Russian*).

*Strunz H., Nickel E.H.* Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.

*Tomić Z., Makreski P., Gajić B.* Identification and spectra–structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction. *J. Raman Spectrosc.* **2010**. Vol. 41. N 5. P. 582–586.

Tychite R060700. *RRUFF database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*. URL: https://rruff.info/Tychite/R060700 (Date accessed site: 15th December **2021**).

*Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L.* Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J. Raman Spectrosc.* **2015**. Vol. 46. N 10. P. 829–845.

*Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program. J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43. P. 1126–1128.

Zeug M., Vargas R.A.I., Nasdala L. Spectroscopic study of inclusions in gem corundum from Mercaderes, Cauca, Colombia. Phys. Chem. Miner. 2017. Vol. 44 P. 221–233.

# ИСТОРИЯ НАУКИ

### 100 ЛЕТ "ДИЗАЙНУ АЛМАЗОВ" МАРСЕЛЯ ТОЛКОВСКОГО

© 2022 г. Почетный член Ю. Л. Войтеховский<sup>1, 2, \*, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия <sup>2</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия \*e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru \*\*e-mail: voytekhovskiy\_yul@pers.spmi.ru

> Поступила в редакцию 30.01.2022 г. После доработки 12.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Статья посвящена 100-летию выхода в свет книги "Дизайн алмазов" М. Толковского. Именно в ней впервые математически рассчитаны круглые огранки бриллиантов, ставшие классическими. Коротко рассмотрено содержание этой книги, до сих пор не переведенной на русский язык и ставшей библиографической редкостью. Статья предназначена студентам, обучающимся геммологии, огранщикам самоцветов и любителям истории минералогии.

*Ключевые слова:* алмаз, огранка, бриллиант, отражение, преломление, дисперсия, Марсель Толковский

DOI: 10.31857/S0869605522020101

Незаметно для минералогического сообщества прошла знаменательная дата — 100летие выхода в свет книги "Дизайн алмазов" (Tolkowsky, 1919а). Ссылок на нее нет в работах, где речь идет о бриллиантах и где она была бы уместна (Шафрановский, 1964; Милашев, 1981; Самсонов, Туринге, 1984; Корнилов, Солодова, 1986; Куликов, Буканов, 1989; Синкенкес, 1989; Буканов, 2014; и др.).<sup>1</sup> Причина — редкость книги и отсутствие перевода на русский язык. По-видимому, российские читатели узнали о ней из обширного списка литературы в книге Г. Смита (1984, с. 544).

Лежащая передо мной копия имеет свою историю, подтверждающую сказанное. Профессор Санкт-Петербургского горного университета М.А. Иванов, замечательный минералог и искусный огранщик самоцветов, однажды заинтересовался этой книгой и не нашел ее в библиотеке Российского минералогического общества и других библиотеках Санкт-Петербурга. Коллеги из Фрайбергской горной академии не нашли ее и у себя. По их запросу книга была найдена в национальной библиотеке США. Американцы одарили копиями коллег во Фрайберге и Санкт-Петербурге.

В интернете можно прочесть о том, как огранщик и продавец драгоценных камней А. Толковский (1838–1913) переехал из Польши в Антверпен и заложил успешную династию производителей бриллиантов. Каждый, кто затем возглавлял семейный бизнес, добавлял в него что-то свое. Сегодня его продолжает уже седьмое поколение. Нас

В книге (Корнилов, Солодова, 1986, с. 58, рис. 3) показан "бриллиант Толковского", почти совпадающий с таковым на рис. 1 нашей статьи. Этого рисунка нет в работе М. Толковского (1919). У него на рис. 36 (с. 98) дан контур без граней, с линейными пропорциями, но без угловых. Кроме того, авторами ошибочно указано, что "в 1938 г. М. Толковским была рассчитана "идеальная огранка бриллианта" (с. 55). Очевидно, они пользовались пересказом работы М. Толковского.



**Рис. 1.** М. Толковский и его книга "Diamond Design". Интернет, свободный доступ. **Fig. 1.** M. Tolkowsky and his book "Diamond Design". Internet, free access.

интересует внук основателя М. Толковский (1899–1991), проявивший интерес не к финансам или управлению бизнесом, а к оптике алмаза (рис. 1). "Дизайн алмазов" – упрощенная диссертация (Tolkowsky, 1919b), защищенная в Лондонском университете. Именно в ней впервые математически рассчитана бриллиантовая огранка, ставшая классической. Согласитесь, это необычный вклад в семейное дело. "Дизайн алмазов" можно найти в интернете, что освобождает нас от подробного пересказа. Дадим ее беглый обзор и современную оценку. При этом мы придерживаемся авторской терминологии. Некоторые формулировки сегодня выглядят спорными.

Введение (с. 5–7). Автор указывает, что написал книгу главным образом для студентов, изучающих драгоценные камни, распиловщиков и полировщиков алмазов, и собирается проследить в ней эволюцию форм, в разное время придававшихся алмазам, обсудить их достоинства и причину почти повсеместного отказа от старых огранок в пользу современной бриллиантовой. Посвящение книги студентам смотрится свежим и через сто лет — сегодня геммология вводится на минералогических кафедрах университетов как актуальная специализация.

Обработка алмазов известна более двух тысяч лет, многие проницательные умы нацелены на алмаз, список книг по теме быстро растет, но никто математически не определил его наилучшую форму. Цель книги — расчет такой формы. В целом формулировка понятна, но недостаточно конкретна. Самому автору ясно, что рассчитанные им огранки не универсальны, но требуют заготовок определенной формы (изометричных) и качества (чистой воды).

Расчеты сделаны автором "проще некуда" для читателей с элементарными знаниями физики, геометрии, алгебры и тригонометрии. Более сложная математика исполь-

зована лишь там, где того требовала точность вычислений. Эти слова адресованы не кристаллографам – их расчетами не испугать. Скорее, это призыв к минералогам получить удовольствие от точного математического знания. Если так, то он вполне адресуем и современным минералогам.

Результаты сверены с хорошо ограненными бриллиантами и показали поразительную сходимость. Предложенный автором стандарт творчески применим для огранки других прозрачных и полупрозрачных камней. Так, чтобы в полной мере использовать преимущества интенсивно окрашенных разностей, им рекомендовано делать огранку несколько толще, чем требует расчет.

В целом этот раздел выглядит скорее как аннотация, нежели введение к диссертации со строгими формулировками целей, задач, материалов, методов, теоретических результатов и практических приложений. Эти академические требования с тех пор не изменились. Перед нами – адаптация диссертации для широкого круга читателей, что не уменьшает нашего интереса к ней. Но следует ожидать, что в сравнении с диссертацией описательная часть в книге расширена, математическая — сокращена. К сожалению, самой диссертации нам разыскать не удалось.

Часть І. Историческая (с. 8–25). Автор сообщает, что до открытия алмазов в Бразилии в 1728 г. их единственным поставщиком была Индия. Но знания об алмазе не восходят к ее глубокой древности, как об этом пишут. Первые сведения о нем как камне с исключительными твердостью и блеском относятся к IV-III в. до н. э., как драгоценном камне – к I в. до н. э. Неизвестно, где и когда зародилось искусство шлифовки и полировки алмаза и других драгоценных камней. Первое описание ограненных алмазов дал француз Ж.-Б. Тавернье (1605–1689) в 1679 г. по результатам пяти путешествий в Индию.<sup>2</sup> Из описанных им алмазов наиболее замечателен Великий Могол (280 карат).<sup>3</sup> Он огранен треугольными гранями.<sup>4</sup> В том же стиле оформлены алмазы Орлов (193 3/4 карат) и Кохинур (186 карат). Ж.-Б. Таверные отметил важную особенность индийских огранок – покрытие алмазов большим числом мелких треугольных граней с максимальным сохранением веса, природных граней и, как результат, часто неправильной исходной формы.5

А что же в Европе? Известно, что в 1375 г. в Нюрнберге работала гильдия гранильщиков алмазов. Образцы изделий до нас не дошли. Если ранее драгоценные камни были символами власти и богатства князей и жрецов, то с середины XV в. стали украшениями. Благодаря А. Сорель, в прямом смысле слова блиставшей около 1450 г. при дворе Карла VII, мода на алмазы быстро распространилась. В 1476 г. Л. ван Беркем из Брюгге первый ввел в огранку строгую симметрию. В этой форме (пенделок, бриолетта) огранены Санси (53 3/4 карат) и Флорентиец (133 1/5 карат). Она оказалась непопулярной — при большой потере веса не дала должного блеска и игры цвета. Сегодня она используется, только если отвечает природной форме крупного алмаза.

Новая огранка (роза, розетта) появилась в середине XVI в., преобладала в течение века в различных дизайнах и пропорциях и применяется до сих пор. Она дала меньшие потери веса, особенно для плоских заготовок, но более яркий блеск. Отсылая к

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Умер в Москве по пути из Копенгагена в Персию, место захоронения неизвестно.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> По просьбе владельца Ауранг Зеба алмаз огранен венецианскими мастерами. Это ставит вопрос, на который пока нет ответа: сами ли европейцы освоили искусство огранки или переняли у индийцев, обогнав их 4 затем в ходе технической революции? 4 Сегодня мы назвали бы это триангуляцией Делоне выпуклой поверхности.

лен "Алмаз Хоупа" (45.52 карат), сменивший много владельцев. В начале 1930-х он принадлежал Э. Уолш-Маклин, супруге владельца газеты Washington Post H. Маклина. Она поспорила, что не побоится носить бриллиант, прогуливаясь по улицам "коммунистической Москвы". Сотрудники американского посольства убедили ее, что сбыть такой бриллиант в России невозможно, поэтому кража не состоится. Потеряв интерес к спору, хозяйка оставила алмаз в гостинице. Сотрудники посольства тут же организовали охрану номера.

оптической части книги, автор утверждает, что роза изготовлялась, как правило, недостаточно толстой, поэтому значительная часть падающего света гасилась, яркий блеск и игра цвета не достигались. В середине XVII в. она была вытеснена бриллиантовой огранкой. На верхней стороне последняя имела 16 граней, не считая таблицы. Вначале такие бриллианты называли мазаринами в честь кардинала Мазарини, сегодня бриллиантами с двойной огранкой. Венецианец В. Перуцци увеличил число граней до 32 (тройная огранка), улучшив блеск и игру цвета. Но и они кажутся тусклыми по сравнению с современными бриллиантами из-за чрезмерной толщины и неправильных углов между гранями. Постепенное исправление углов привело к современной бриллиантовой огранке. Автор полагает, что это случилось в Амстердаме или Антверпене, американцы отдают приоритет Генри Д. Морсу. Так или иначе, именно европейский стиль огранки — достижение максимального блеска и игры цвета, несмотря на потерю веса (часто более половины исходного) — обеспечил развитие отрасли.

**Часть II. Оптическая** (с. 26–52). Драгоценный камень обязан своим блеском и игре цвета отражению, рефракции (преломлению) и дисперсии (разложению) света. Именно их следует учесть, чтобы рассчитать идеальную огранку. Автор указывает, что ювелирные алмазы обычно бесцветны или слабо окрашены. Доля отраженного света определяется площадью поверхности.<sup>6</sup> Она мало варьирует для разных огранок и в расчетах может быть игнорирована. Главная задача – направить обратно поток света, проходящий сквозь алмаз.<sup>7</sup> В этом и состоит искусство гранильщика.

Отражение (reflection, с. 29–33). Отражение происходит на поверхности, разделяющей две различных среды. Если она хорошо отполирована, то отраженные лучи формируют идеальное изображение. Иначе отраженный свет рассеивается. Благодаря чрезвычайной твердости алмаз дает отличную полировку и сохраняет ее навсегда. Для такой поверхности действует закон: угол падения луча равен углу отражения; изображение того же размера находится на том же расстоянии от поверхности, что и исходный предмет.

**Преломление** (refraction, с. 33–41). Пересекая границу двух сред, свет преломляется. Автор вводит показатель преломления как отношение синусов угла падения и угла преломления.<sup>8</sup> Для алмаза относительно воздуха он равен 2.417, что совпадает с современными данными для желтого луча. Вещество с большим показателем называется оптически более плотным. Переходя из воздуха в алмаз, луч света прижимается к нормали, проведенной к границе в точке преломления. Но важнее обратная картина. Луч, выходящий из алмаза, отклоняется от нормали, и тем более, чем больше угол падения. В критический момент преломленный луч совпадает с границей раздела сред, а при еще большем угле падения полностью отражается. Это явление называется полным внутренним отражением. Бриллиант не может сверкать иначе как отраженным светом. Максимальный поток выйдет из него, если падающий свет отразится от нижних граней, скрытых оправой, т. е. когда угол падения превысит критический. Для алмаза он равен 24°26'. Это очень важная константа.

**Дисперсия** (dispersion, c. 41–47). Белый свет состоит из множества различных цветов. Именно его разложение на компоненты определяет радугу и игру цветов в бриллианте. Показатели преломления для лучей разного цвета отличаются: красный луч преломляется меньше, фиолетовый – больше всего. Разница между ними называется дисперсией (показателя преломления). Как правило, она растет с показателем преломления среды. Если белый свет падает на стеклянную пластинку с параллельными

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>7 Именно поэтому минералы с высоким отражением кабошонят.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> В черном алмазе свет поглощается почти полностью, в цветном – частично. Для изготовленных из них бриллиантов важна и доля отраженного света. <sup>8</sup> Из рис. 14 на с. 34 следует более фундаментальное физическое определение (относительного) показателя

<sup>&</sup>lt;sup>о</sup> Из рис. 14 на с. 34 следует более фундаментальное физическое определение (относительного) показателя преломления как отношение скоростей света в воздухе и алмазе. Автор сводит его к геометрическому ради удобства дальнейшего применения.

поверхностями, то, преломившись дважды, все лучи выходят параллельно исходному, причем близко друг к другу, вновь создавая белый свет. Но в алмазной призме, преломившись дважды, вместо того, чтобы собраться, лучи расходятся и образуют радужный спектр. Сильная дисперсия алмаза<sup>9</sup> действует так, что в один момент мы видим луч ярко-синего цвета, в другой — огненно-алого или сияющего зеленого. Они меняются при его малейшем движении. Эта игра цвета — одна из главных причин привлекательности бриллианта.

**Измерение преломления** (с. 47–52). Этот раздел имеет технический характер, но очень важен. Ведь показатель преломления определяет угол полного отражения лучей от нижних граней бриллианта, т.е. геометрию идеальной огранки. Излагается метод "минимальной девиации". На основе геометрического анализа прохождения луча сквозь алмазную призму выводится формула для расчета показателя преломления.

**Часть III. Математическая** (с. 53–104). До XX в. искусство огранки драгоценных камней развивалось путем проб и ошибок. Даже самые основательные работы лишь грубо указывают на то, как оптические принципы и исключительные свойства алмаза объясняют его необыкновенное сверкание (brilliancy). Цель главы — установить наилучшие пропорции бриллианта. При этом алмаз рассматривается как "бесполезный" кристалл, при огранке которого нужно получить желаемые результаты, т.е. без учета влияний, оказываемых рынком и модой. Коротко повторены принципы отражения, преломления и дисперсии, использованные далее в расчетах.

Определение наилучших углов и наилучших пропорций (с. 57–59). Раздел начинается с постулата: огранка драгоценного камня должна быть симметричной относительно оси, т.к. правильное расположение граней "дает приятный результат". Далее показано, что параллельность верхней и нижней граней бриллианта невыгодны – для значительной части падающих лучей полное отражение от нижней грани не достигается. Проблемы можно избежать, наклонив верхние или нижние грани. В первом случае получим огранку "роза", во втором – "бриллиантовую".

Роза (с. 59–63). Автор рассматривает поперечное сечение "розы" и ставит вопрос о наклоне боковых граней к основанию, дающем полное отражение света. Геометрически доказывается, что искомый угол равен удвоенному критическому, т. е. 48°52′. Но хорош ли он, если иметь в виду преломление? Лучи, отвечающие различным цветам спектра, выходят из "розы" параллельно и снова дают белый свет. Это и есть ее основной недостаток – в ней нет игры цвета, т.е. "огня". Отчасти проблему можно устранить, "сломав" наклонные грани. При этом непременно теряется часть падающего света. Если сделать круче грани у основания, то лучи, проходящие через них, уйдут в сторону. Если сделать более пологими грани у вершины (так обычно и делают), то проходящие через них лучи уйдут в основание. "Наименее плоха" огранка с углами наклона граней 49° и 30°. Лишь высокая стоимость материала является причиной того, что она еще используется. На практике пропорции "розы" зависят от формы алмаза, ограняемого с минимальной потерей веса.

**Бриллиант** (с. 64—94). Это главная часть книги, насыщенная расчетами и геометрическими схемами. Автор рассматривает сечение "опрокинутой розы" с горизонтальной верхней и наклонными нижними гранями и доказывает: чтобы имело место первое полное отражение луча, угол наклона нижних граней к верхней должен быть более  $48^{\circ}52'$ . Для второго полного отражения луча тот же угол должен быть менее  $43^{\circ}43'$ . Оставляя на время это противоречие, автор обращается к анализу преломления в двух случаях: угол больше или меньше  $45^{\circ}$ . Если больше, то наилучший угол  $49^{\circ}15'$ . Но он плох в другом отношении — полого падающий свет отражается в сторону. Если меньше, то наилучший угол  $40^{\circ}45'$ . И он хорош, т. к. свет выходит с наибольшим разложением спектра. Этот угол обеспечивает наилучший компромисс блеска (обратный све-

<sup>9 0.044,</sup> выше только у демантоида — 0.057; у шпинели 0.020, у сапфира 0.018, у кварца 0.013.

товой поток) и дисперсии. Увеличивая угол ради лучшего блеска, мы больше теряем в игре цвета. Блеск алмаза можно улучшить, срезав ребро между верхней и нижними гранями ободком мелких граней. Тут встает вопрос об их ориентации. Тщательными расчетами найден наиболее приемлемый угол наклона к верхней грани 42°.

**Огранка** (с. 94—97). В этом разделе, давая читателю возможность отдохнуть от тригонометрии и основываясь на найденных ранее соотношениях и константах, автор показывает, как можно улучшить блеск бриллианта, не ухудшив игру цвета, ловя лучи, падающие под малыми углами к площадке. Это достигается малыми дополнительными гранями на поверхности короны и павильона.

Наилучшие пропорции бриллианта (с. 97–101). Опираясь на все сказанное, автор предлагает наилучшую огранку. Если принять диаметр бриллианта за 100%, то остальные размеры будут следующими (рис. 1): диаметр таблицы 50%, толщина 60%, причем более 1/4 ее (15% диаметра) — выше рундиста и менее 3/4 (45% диаметра) — ниже. Углы наклона основных граней короны и павильона к площадке указаны ранее. Углы наклона дополнительных граней, по-видимому, допускают вариации.

Сравнение теоретически наилучших значений с используемыми на практике (с. 101– 104). В этом разделе автор сообщает, что в ходе своей работы контролировал производство бриллиантов стоимостью около 1 млн фунтов стерлингов, ограненных ради наибольшего блеска и игры цвета независимо от потери веса. Пять самых ярких крупных камней были измерены, а их параметры, приведенные к одному масштабу, усреднены и сравнены с расчетными. Совпадение оказалось удивительным: по углам наклона граней – несколько минут, по пропорциям – не более 0.5% от условного диаметра бриллианта. Небольшая разница объясняется влиянием крошечной грани, притупляющей вершину павильона (калетта). Она введена для того, чтобы избежать скалывания бриллианта. Итак, в современном хорошо ограненном бриллианте совершенство практически достигнуто. Возможно, но весьма сомнительно, что будет найдена форма, которая придаст круглому алмазу еще больше блеска и игры цвета, чем рассчитанная бриллиантовая огранка.

Заключение (от автора статьи). У прочитанной книги нет подобающего заключения. Автор утверждает, что найденная им огранка — наилучшая, огранка "розой" и все прочие из рассмотренных в историческом обзоре — плохи. Но стоит повторить, что автор искал огранку, дающую самый яркий блеск и игру цвета (а) без учета потери веса, (б) для бесцветного алмаза, (в) абсолютно подчинив форму физическому результату. Это предельно узкая постановка задачи. И даже в этом случае полученная огранка компромисс между блеском и игрой цвета, не достигаемыми максимума одновременно. Кажется очевидным, что ресурс для дальнейшего творчества кроется в сочетаниях формы и цвета у окрашенных камней. Впрочем, М. Толковский заметил, что окрашенные бриллианты следует гранить толще по рундисту, чем того требует его стандарт.

В книге рассмотрена геометрическая оптика алмаза как однородной среды с такими-то показателем преломления и дисперсией, из чего все и следует. К сожалению, в ней совершенно нет кристаллографии. Лишь на с. 80 ось симметрии бриллианта названа "осью кристаллизации алмаза", что вызывает недоумение. Анализ того, как грани бриллианта ориентированы относительно простых форм алмаза, добавил бы книге фундаментальности и практической применимости, ведь грани разных простых форм имеют разную твердость. Для технологии обработки алмаза важно, совместить ли площадку будущего бриллианта с гранью куба (самой мягкой), ромбододекаэдра или октаэдра (самой твердой). Здесь были бы уместны рекомендации. Впрочем, это скорее констатация, чем претензия.

Современные авторы (Cowing, 2000; Green et al., 2001; Reinitz et al., 2001; и мн. др.) дискутируют несколько моментов, как правило, прибегая к компьютерному моделированию: (а) соотношение между углами наклона граней короны, павильона и площадки, а также размером последней, имеет сложный характер, допускающий их не-

большое варьирование относительно стандарта, (б) двумерные сечения, в которых М. Толковский рассматривал ход лучей, верно передают ситуацию, если совпадают с плоскостями симметрии (которых может быть 4, 8, 16...) бриллианта, но не в других сечениях, (в) ребра между гранями короны и павильона в схемах М. Толковского острые, в современных бриллиантовых огранках мелкие грани рундиста (под углом  $1^{\circ}-2^{\circ}$  к вертикали) вносят в расчеты новый момент. Тем не менее, все авторы отдают должное М. Толковскому как первопроходцу, сумевшему "поверить алгеброй (точнее, геометрией) гармонию", показать возможности точного знания в столь конъюнктурной и подверженной моде области, как дизайн алмазов.

В библиотеке автора этих строк есть брошюра "Алмаз, его свойства и обработка" (Vervoort, 1910), изданная в тогдашней ювелирной столице Антверпене (именно там зародилась династия Толковских). Надо полагать, она отвечала месту и времени. На 50 страницах ее автор подробно обсуждает все стадии обработки алмаза (историческое введение и экономическое заключение весьма кратки). Сегодня мы назвали бы это методическим пособием. К бриллиантовым огранкам своего времени автор предъявил лишь одну претензию: 20-каратник ограняется так же, как и 2-каратник – без дополни-

тельных граней, которые могли бы улучшить игру цвета.<sup>10</sup> Но чувствуется, что имел место творческий поиск, идея улучшения огранок висела в воздухе. Ее ощутил и реализовал в диссертации М. Толковский. Это редкий случай в истории минералогии, когда можно столь точно установить дату качественного скачка в развитии идеи, в нашем случае — от опыта, пусть и отточенного поколениями мастеров, к точному знанию.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор статьи благодарит профессора Санкт-Петербургского горного университета М.А. Иванова, обратившего его внимание на книгу М. Толковского, за всестороннее обсуждение темы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буканов В.В. Цветные камни и коллекционные минералы. Энциклопедия. М.: ООО "Геммологический центр", **2014**. 464 с.

Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. М.: Недра, 1986. 282 с.

Куликов Б.Ф., Буканов В.В. Словарь камней-самоцветов. Л.: Недра, 1989. 168 с.

Милашев В.А. Алмаз. Легенды и действительность. Л.: Недра, 1981. 161 с.

Самсонов Я.П., Туринге А.П. Самоцветы СССР. Справочное пособие. М.: Недра, 1984. 335 с.

*Синкенкес Дж.* Руководство по обработке драгоценных и поделочных камней. М.: Мир, **1989**. 423 с.

*Смит Г.* Драгоценные камни. М.: Мир, **1984**. 558 с. *Шафрановский И.И.* Алмазы. М.–Л.: Наука, **1964**. 175 с.

### 100 Years of Marcel Tolkowsky's "Diamond Design"

## Yu. L. Voytekhovsky<sup>*a*, *b*, \*</sup>

<sup>a</sup>Geological Institute, Kola SC RAS. Apatity, Russia <sup>b</sup>Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia \*e-mail: woyt@geoksc.apatity.ru

The article is dedicated to the 100th anniversary of issue of the book "Diamond Design" written by M. Tolkowsky. It was in this book that the classic round cuts of diamond were mathematically calculated for the first time. The content of this book, which has not yet been translated into Russian and become a bibliographic rarity, is briefly reviewed. The arti-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Замечание верное. Чтобы убедиться в этом, рекомендуем посмотреть на хрустальные имитации бриллиантов разного размера, выполненные проф. М.А. Ивановым, в зале № 1 минералогического собрания музея Санкт-Петербургского горного университета.
cle is intended for students studying gemology, gem cutters and anyone interested in the history of mineralogy.

Keywords: diamond, cut design, brilliant, reflection, refraction, dispersion, Marcel Tolkowsky

### REFERENCES

*Bukanov V.V.* Coloured stones and collection minerals. Encyclopedia. Moscow: Gemological Centre Ltd., **2014**. 464 p. (*in Russian*)

Kornilov N.I., Solodova Yu.P. Gemstones. Moscow: Nedra, 1986. 282 p. (in Russian).

Kulikov B.F., Bukanov V.V. Dictionary of gemstones. Leningrad: Nedra, 1989. 168 p. (in Russian).

*Milashev V.A.* Diamond. Legends and reality. Leningrad: Nedra, **1981**. 161 p. (*in Russian*). *Samsonov J.P., Turingue A.P.* Gems of the USSR. Reference book. Moscow: Nedra, **1984**. 335 p. (*in Russian*).

*Sinkankas J.* Guide to the processing of precious and semi–precious stones. Moscow: Mir, **1989**. 423 p. (*in Russian*).

Smith G.F.H. Gemstones. London: Chapman & Hall, 1972. 580 p.

Shafranovsky I.I. Diamonds. Moscow-Leningrad: Nauka, 1964. 175 p. (in Russian).

*Cowing M.* Diamond brilliance: theories, measurement and judgement. *J. Gemm.* 2000. Vol. 27. No. 4. P. 209–227.

*Green B., Gilbertson A., Reinitz I., Johnson M., Shigley J.* What did Marcel Tolkowsky really say? *Gemmological Institute of America.* 14 Sept. **2001**. P. 1–5.

*Reinitz I.M., Johnson M.L., Hemphill T.S., Gilbertson A.M., Geurts R.H., Green B.D., Shigley J.E.* Modeling the appearance of the round brilliant cut diamond: an analysis of fire, and more about brilliance. *Gems & Gemmology.* **2001**. Vol. 37. P. 174–197.

*Tolkowsky M.* Diamond design. A study of the reflection and refraction of light in a diamond. London–New York: Spon & Chamberlain, **1919a**. 104 p.

*Tolkowsky M.* Research on the abrading, grinding or polishing of diamond. Doctoral Thesis. London: University of London, **1919b**. 143 p.

Vervoort L. Der Diamant, seine Eigenschaften und seine Bearbeitung. Antwerpen: Druckerei "Phenix", **1910**. 52 S.

# ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

#### О ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА

© 2022 г. д. чл. В. И. Ракин\*

Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина Коми научного центра Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

\*e-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 16.11.2021 г. После доработки 17.12.2021 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Диапазон физических явлений, связанных с зарождением и ростом кристаллов в природе простирается от  $10^{-10}$  до десятков метров и от  $10^{-13}$  до  $10^{13}$  с, но современный уровень развития физики не позволяет охватить процесс кристаллогенезиса в рамках единой физической теории. Среди физических наук наиболее предпочтительной для описания явлений кристаллизации оказывается термодинамика, в силу того, что она охватывает наибольшую часть интервала пространственно-временных масштабов. Однако многие явления до сих пор остаются неизученными с позиций неравновесной термодинамики, и кроме того, учитывая различие в подходах равновесной и неравновесной термодинамики, появляются проблемы интерпретации процессов природного кристаллообразования. Зарождение кристаллов вполне надежно описывается на феноменологическом удовне равновесной термодинамикой. и редко предпринимаются попытки описать зародышеобразование с фундаментальных позиций. С ростом кристалла все сложнее. Он базируется также на глубоких атомарных процессах, но представляет собой динамический фазовый переход. Успехи современной квантовой теории позволяют надеяться на будущее фундаментальное решение проблем теории зарождения и роста кристалла. Но на сегодня кристаллогенезис не достаточно хорошо изучен на феноменологическом макроуровне, несмотря на то, что кристалл в полной мере проявляет себя в наборе измеряемых макроскопических термодинамических свойств, включая и свободную форму кристалла. Некоторые вопросы механизмов роста, кинетики химических и транспортных процессов, дефектообразования, расщепления кристаллов могут быть описаны методами смежных областей классической физики – статистической механики, теории динамических систем, теории поля и др. Эти разделы физики в предельных случаях органически связаны с термодинамикой принципом соответствия Бора и подчиняются второму началу термодинамики. Можно считать, что сегодня актуальной задачей является не построение исчерпывающей (квантовой) теории кристаллогенезиса, но включение в арсенал современной минералогии достижений и аппарата неравновесной термодинамики, начало которой положили работы Л. Онзагера, выполненные около ста лет назад, а также методов смежных физических наук.

*Ключевые слова:* кристаллогенезис, рост кристалла, теория роста, пространственновременной масштаб, термодинамика, термодинамическое равновесие, неравновесные процессы, нелинейные процессы, суперпозиция симметрий, принцип соответствия

#### введение

В настоящее время большинство объектов минералогии продолжают отвечать определению А.Г. Бетехтина: *минерал – однородное природное твердое тело, находящееся или бывшее в кристаллическом состоянии*. Для обсуждения проблем кристаллогенезиса, остановимся на природном кристалле как единичном объекте, опираясь на это классическое определения минерала. До недавнего времени минералом считалось макроскопическое кристаллическое тело, видимое невооруженным глазом, размеры которого во много раз превышают его элементарную кристаллическую ячейку, поэтому синонимом минерала была *термодинамическая фаза, как однородная часть термодинамической системы, отделенная от другой части фазовой границей* (Пригожин, Кондепуди, 2002).

Оба определения — минерала и термодинамической фазы объединяют "однородность" и наличие некоторого объема тела (подсистемы) с его поверхностью (границей). Определение термодинамической фазы является более общим, но не противоречит сложному строению реального индивида минерала с его дефектностью, зональностью, секториальностью, мозаичностью.

Известно, что физические переменные несовершенного природного кристалла – его химический состав, плотность, показатели преломления, твердость, магнитная и диэлектрическая восприимчивости, проводимость, теплопроводность, температура плавления, картина дифракции рентгеновских лучей и проч. находятся вблизи некоторых средних значений, характерных для данного минерала. Именно эти средние значения макроскопических интенсивных переменных термодинамической фазы составляют основу физической диагностики минерала. Многие из них описываются тензорными величинами, которые подчеркивают кристаллическое строение тела как особой термодинамической фазы. И наконец – свободная форма кристалла. Это наиболее яркий признак термодинамической фазы, поскольку напрямую свидетельствует о существовании физических закономерностей, реализовавшихся при росте кристалла как динамическом фазовом переходе.

Включение квазикристаллов в арсенал объектов минералогии, или обсуждение случаев сложного изоморфизма и чередования структурных мотивов в теле одного индивида не может служить аргументом для исключения понятия термодинамической фазы для обозначения минерала. При конечном, равновесном взаимодействии с окружающей химически активной средой любой минеральный индивид будет обладать локальным минимумом свободной энергии и по этой, главной причине, некоторые однородность и порядок во внутренней организации вещества будут неизбежно диагностированы. Термодинамика утверждает, что всегда найдутся такие переменные описывающие физические свойства данного тела в окружении равновесной среды, свидетельствующие о его определенной однородности. К примеру, для зерна квазикристалла это будет симметрия 5-го порядка, выявляемая методом рентгеновской дифракции, которая говорит об упорядочении (однородности) структуры при математическом описании данного объекта в модели многомерного пространства.

Если принять понятие фазы, как обязательный атрибут минерала согласно определению А.Г. Бетехтина, то остается один шаг до установления нижнего предела линейного размера минерального индивида. Хорошо известно механико-статистическое решение проблемы измерения физических переменных тела как термодинамической фазы (Ландау, Лифшиц, 1976). Если размеры тела насчитывают количество атомов, равное N, а размеры системы всегда можно оценить в лучшем случае с точностью до одного атома, тогда относительная погрешность измерений любых интенсивных термодинамических переменных, связанных фундаментальным уравнением Гиббса с внутренней энергией равновесной термодинамической системы не может быть меньше  $1/\sqrt{N}$ .

Поэтому, например, температуру одного кубического микрометра любого конденсированного вещества при нормальных условиях можно установить с точностью порядка  $3 \times 10^{-6}$ , что обычно вполне достаточно для физических расчетов. Для гексаэдра галита с длиной ребра в 100 нм относительная погрешность определения температуры превышает  $10^{-4}$ , что уже на границе допустимого. Число атомов на поверхности такого кристалла будет все еще гораздо меньше числа атомов в кристалле и его вещество вполне можно считать термодинамической фазой. Перейдя на уровень масштаба в 10 нм, температуру такого кристалла можно будет определить с относительной погрешностью не лучше  $3 \times 10^{-3}$ . При этом число атомов, условно относимых к поверхности (для определенности возьмем двойной слой атомов), составит около четверти от общего числа атомов такого объекта. В этом случае величины поверхностной энергии и энергии химических связей в объеме такого индивида размываются, а понятие термодинамической фазы уже теряет физический смысл.

Заметим, что термодинамика образования зародыша новой фазы — кристалла, весьма проста и связана с теорией флуктуаций Дж.У. Гиббса. Критический размер зародыша, являющегося термодинамической флуктуацией в данных квазиравновесных условиях, определяется условием экстремума при расчете вкладов поверхностной и внутренней энергий вещества новой фазы в ее свободную энергию. Классическая теория зародышеобразования полностью основана на понятии фазы и предусматривает строгое различие между внутренней и поверхностной энергиями кристалла. Таким образом, зародыш новой фазы должен иметь свое термодинамическое начало в области размеров порядка 10 нм, что не отрицает существование квантовых закономерностей формирования молекулярных комплексов-прекурсоров и переходных состояний молекулярных ансамблей в диапазоне размеров от 0.1 до 10 нм, предшествующих зародышу новой фазы как термодинамической флуктуации.

Сохранность минералов в течение долгого периода времени — до  $10^{13}$  с, несопоставимого со временем жизни биологических структур, ставит на первое место проблему термодинамического равновесия природных кристаллов в масштабе полиминерального геологического тела. Но одновременно кристаллогенезис как фазовый переход вещества, часто из неупорядоченного состояния в кристаллическое, являет собой неравновесный динамический процесс.

На фундаментальном уровне рост кристалла это атомарное явление. Но на макроуровне теория роста кристалла должна быть согласована с термодинамикой, и этот переход сопряжен с проблемами масштабного фактора.

Известно свойство обратимости во времени уравнения квантовой механики, описывающего взаимодействие атома с однородной поверхностью кристалла. Но при этом рост кристалла как наблюдаемый макропроцесс согласно второму началу термодинамики является необратимым процессом. Поэтому фундаментальное время атомарного процесса взаимодействия строительной частицы с поверхностью кристалла, с характерным интервалом порядка  $10^{-13}$  с, нельзя считать тождественным феноменологическому времени в теории неравновесного термодинамического процесса роста (секунды, минуты, часы, ...). Так же и понятие геологического времени накладывает свой отпечаток на интерпретацию явлений кристаллогенезиса. Геодинамические макропроцессы Земли, обусловленные явлениями гравитации и теплового излучения по характерному времени значительно превышают время минералообразования и занимают годы, тысячи, миллионы лет (10<sup>13</sup> с). Не смотря на то, что скорости процессов различаются, при описании условий сосуществования минералов в изучаемых парагенетических ассоциациях в рамках определенных геологических структур необходимо максимально корректно обосновывать выбор между неравновесным и равновесным термодинамическими подходами к описанию минеральной системы.

В попытках построения теории роста кристалла особым образом "высвечивается" проблема пространственного перехода от атомарных ( $10^{-10}$  м) к макроявлениям ( $10^{-3}$ – 1 м). В этом диапазоне возможно протекание промежуточных процессов, сопровождающих рост кристалла. Поэтому вновь необходимо строгое физическое обоснование перехода через семь—десять порядков линейного масштаба.

Следующая проблема связана с нелинейностью процессов минералообразования. Известен ряд предельных термодинамических принципов неравновесной термодинамики — Онзагера, Пригожина, Дьярмати, Циглера и др. При этом обобщенный линейный случай — принцип минимума принуждения Дьярмати, описываемый постулатами Онзагера, достаточно понятен, поскольку легко демонстрирует, как открытая система стремится к равновесному состоянию. Но принцип Циглера — максимум плотности производства энтропии, применимый для нелинейных сильно неравновесных систем, таит многие нерешенные загадки в отношении генезиса метастабильных кристаллических фаз.

Одна из проблем кристаллогенезиса в реальной минералообразующей системе связана с принципом суперпозиции симметрий Кюри, как основополагающего теоретического принципа, связывающего общие свойства симметрии физического окружения и системы кристаллизации. Практическая значимость морфологии кристаллов, как раздела кристаллографии, для наук о Земле, как известно во многом связана с применением принципа симметрии. Однако классический принцип Кюри, сформулированный в рамках равновесных представлений и предполагающий знание конечного, строго равновесного состояния системы, не применим непосредственно к открытой динамической системе кристаллизации, в которой состояния объекта непрерывно сменяют друг друга. Обращает на себя внимание и второй недостаток классического принципа суперпозиции симметрий, связанный с невозможностью количественной оценки степени влияния фактора диссимметрии на изучаемое явление.

Отдельно стоит проблема интерпретации известных определений энтропии и, связанная с ней проблема выбора критериев огрубления — отказа от учета ряда факторов, относимых к слабым. Как говорил Р. Декарт — "Уточняйте понятия и мы избавим мир от большинства заблуждений". Все это создает дополнительные трудности в установлении термодинамических закономерностей кристаллогенезиса.

Перечисленные проблемы на наш взгляд являются ключевыми, но не исчерпывают все сложности на пути построения феноменологической теории кристаллогенезиса, являющейся необходимой переходной стадией перед созданием в перспективе фундаментальной квантовой теории зарождения и роста кристаллов. На этом этапе в пограничных областях разделов физической науки, применяемых для описания роста кристалла, принцип соответствия Бора, требующий согласования всех теоретических подходов к описанию кристаллогенезиса и в первую очередь между двумя разделами термодинамики, служит важнейшим критерием верификации теоретических моделей.

# КЛАССИЧЕСКАЯ ДИСЛОКАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ РОСТА КРИСТАЛЛА

Дислокационная теория роста кристаллов (Burton et al., 1951; Чернов и др., 1980) сформулирована таким образом, что при переходе от атомарных явлений на незарастающих элементарных ступенях, до макроскопических измерений скорости роста грани, возникают сложности с проверкой принципа соответствия Бора (Rakin, 2022b). Для описания общей картины кристаллизации, в ставших классическими теориях роста причудливо переплетают равновесные и неравновесные представления, сочетая порой несовместимые понятия.

Рассмотрим классическую работу У.К. Бартона, Н. Кабреры и Ф.К. Франка (Burton et al., 1951) более подробно. На первых станицах статьи, с целью описания числа адсорбированных молекул (строительных, но, заметим, не примесных частиц)  $n_{s0}$  на единице площади поверхности грани авторы приводят классическое термодинамическое равновесное распределение по энергиям:

$$n_{s0} = n_0 \exp\left(-W_s/kT\right). \tag{1}$$

Заметим, что равновесное распределение Гиббса (1946), лежащее в основе данного закона, предусматривает безусловное использование понятия фазы. В этом случае числитель и знаменатель под знаком экспоненты следует понимать как энергии, рассчитываемые на молярные количества вещества, для которых применимо понятие фазы. Облегчает ситуацию дробь, которая по замечанию самого Дж.У. Гиббса (1946), допускает преобразование в соответствии с любым масштабным фактором и делает приведенное распределение независимым от используемых единиц. Поэтому, рассуждая о молекулах, строительных частицах, исследователи в XX веке часто переходят к масштабу атомов и не задумываются далее более об этом.

Разделив числитель и знаменатель на число Авогадро, получим отношение (1), где  $W_s$  – энергия испарения частицы, находящейся на изломе элементарной ступени, k – постоянная Больцмана, T – температура. Однако не следует забывать, что данный масштабный переход допустим только при условии наличия как минимум локального термодинамического равновесия. Вместе с тем, величины, находящиеся в данной формуле за пределами экспоненты, не являются собственно термодинамическими переменными. Согласно представлениям Дж.У. Гиббса (1946) термодинамический смысл в выражении (1) может нести только отношение  $n_{s0}/n_0$ , отражающее статистическую вероятность явления равновесной адсорбции строительных частиц на грани кристалла.

Далее, для оценки длины пробега адсорбированных молекул по поверхности грани авторы обсуждаемой статьи обращаются к известной формуле Эйнштейна для диффузии, описывающей заведомо неравновесный, винеровский случайный процесс. На этом этапе теории вводится характерное время процесса через равновесную частоту тепловых колебаний атомов:

$$1/\tau_s = v \exp(-W_s'/kT), \qquad (2)$$

где  $W'_s$  — энергия испарения молекулы с поверхности кристалла в паровую фазу. Заметим, что характерное время  $\tau_s$  составляет порядка  $10^{-13}$  с и отражает среднестатистическое время жизни молекулы в состоянии адсорбции на поверхности грани, но не связано непосредственно с процессом фазового перехода. Однако авторы в дальнейшем активно используют равновесное время жизни (2) в тесной связи с пересыщением в уравнениях теории поля, отражающих неравновесный процесс потоков вещества к растущей грани, и получают скорость движения ступени роста.

В итоге, в конечных математических выражениях одновременно присутствуют средние энергии десорбции молекул, характерные для условий локального термодинамического равновесия, равновесный частотный фактор, формально вводящий время в неравновесный процесс и величина, определяющая все динамические процессы в системе – пересыщение.

Подчеркнем, что равновесное термодинамическое или статистическое описание физической задачи адсорбции—десорбции молекулы не может быть использовано согласно теореме Лиувилля (Ландау, Лифшиц, 1976) для введения переменной времени в истинно неравновесном процессе. Неясно, как в такой ситуации можно проверить выполнение принципа соответствия Бора хотя бы в таком простом вопросе, как переход от роста кристалла к термодинамическому равновесию.

Стоит отметить, что авторы обсуждаемой работы и их последователи справедливо замечают, что дислокационная, незарастающая элементарная ступень является глав-

ным фактором, облегчающим присоединение строительных частиц к поверхности кристалла и, по существу, правы в главном — рост кристалла, представляет макроскопический феномен, который в первую очередь должен быть описан языком феноменологической теории. Но при этом нужны весомые обоснования для введения переменной времени в теории роста кристалла.

### ФЛУКТУАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ РОСТА КРИСТАЛЛА

Последовательная цепь физических явлений, охватывающая четыре уровня масштабов изложена в альтернативной флуктуационной модели роста грани кристалла (Rakin, 2016; Ракин, 2021). Особенность модели заключается в том, что характерное время — элементарное время неравновесного процесса (феноменологическое время) вводится не сразу при описании взаимодействия отдельной молекулы (строительной частицы) с гранью кристалла, а на уровне описания термодинамических явлений.

На самом глубоком атомарном и надмолекулярном уровне термодинамические переменные не измеряемы и не несут физического смысла. Диапазон временных событий захватывает интервал от периода тепловых колебаний до характерных времен существования переходных состояний молекулярных кластеров. Однако, некоторые явления химической природы, в классическом пределе обладают набором равновесных, макроскопических, статистических свойств. Особенностью обсуждаемой модели является использование на этом уровне теории адсорбции Ленгмюра (Карнаухов, 1999). В предельном случае все активные центры адсорбции на поверхности растущего кристалла (некомпенсированные химические связи) практически всегда заняты атомами и молекулами примеси, поэтому рост кристалла в масштабе атомарных процессов (10<sup>-13</sup> с) практически не наблюдается. Заметим, что при макроскопическом взгляде на такую систему, наличие примесей в ней требует выполнения предельного случая адсорбции. Только тогда будет соблюдаться второе начало и достигается минимум свободной энергии, характерный для состояния локального равновесия.

Второй, квазиравновесный, локальный, термодинамический уровень определяется масштабом термодинамических флуктуаций Гиббса. На нем термодинамические переменные, такие как энтропия, температура, свободная и поверхностная энергии, химический потенциал вполне измеряемы. Интервал времени процессов релаксации флуктуаций ограничивается уже термодинамическими соображениями — условиями описания квазизамкнутой, локальной, равновесной системы, когда потоками вещества или тепла за ее пределы можно пренебречь. Поэтому и на данном уровне феноменологическое время роста вводить не рационально.

Последовательность релаксационных процессов на участке поверхности в результате положительной флуктуации свободной энергии включает: десорбцию атомов примеси с активных центров, что приводит к повышению свободной энергии поверхности; присоединение некоторого количества строительных частиц на освободившиеся центры или изломы ступеней роста или отрыв частиц, приводящее к понижению свободной энергии прилегающего к грани многокомпонентной среды; понижение свободной энергии поверхности за счет адсорбции новых частиц примеси. Следует учесть, что в масштабе атомарных случайных явлений оба события — присоединение и отрыв строительной частицы в момент релаксации флуктуации происходят почти с одинаковой скоростью, но ничтожный количественный перевес событий роста или растворения будут обусловлены знаком разности химических потенциалов строительных молекул в кристалле и в окружающей среде. На этом масштабном уровне рост и растворение продолжают оставаться симметричными относительно инверсии фундаментального времени.

Важно, что процесс релаксации флуктуационных изменений не должен приводить к изменению физического состояния грани, а неравновесная плотность поверхност-

ной энергии участка грани не должна меняться в результате флуктуации. Последние ограничения предполагаются в любой теории роста кристаллов (например, Burton et al., 1951).

Заметим также, что согласно равновесной теории флуктуаций Гиббса (1946), описываемой каноническим экспоненциальным распределением подсистем по энергиям, релаксационные явления, связанные с отдельной флуктуацией энтропии (свободной энергии) являются независимыми от феноменологического времени, а флуктуации также независимы между собой.

Следующий микроскопический неравновесный уровень выделяется с единственной целью — для введения элементарного интервала времени неравновесного процесса, как одной из важнейших термодинамических переменных неравновесной кристаллообразующей системы (Rakin, 2016). Этот уровень не связан с каким-либо особым физическим явлением, но необходим по гносеологическим основаниям — для осуществления перехода от равновесной к неравновесной термодинамике.

В теории вероятностей известна теорема переноса (Хинчин, 1938; Гнеденко, Колмогоров, 1949), которую применительно к случаю роста грани кристалла можно сформулировать следующим образом — если случайное число флуктуаций в определенной области на поверхности грани за определенное время т описывается геометрическим законом распределения с параметром, приближающемся к единице, тогда нарастающее за это время вещество будет описываться показательным законом:

$$f(h,\lambda) = \lambda \exp(-\lambda h). \tag{3}$$

Средняя величина прироста вещества, зависящая от пересыщения  $-1/\lambda$ . Тогда скорость стационарного роста составит  $v = 1/\lambda \tau$ . На этом масштабном уровне важным является не только элементарный интервал феноменологического времени  $\tau$ , позволяющий перейти к открытой системе, но и минимальный линейный размер участка грани, на котором реализуются эти явления. Островки флуктуации имеют вполне определенные линейные размеры, легко выявляемые в атомно-силовых экспериментах по росту кристаллов. Было установлено, что для кристаллов, растущих при нормальных условиях в водных растворах средний островок флуктуации имеет размер порядка 100 нм, а элементарное время стационарного неравновесного процесса — около 1 мин (Rakin, 2016). Таким образом, начиная с этого пространственно-временного масштаба, рост кристалла может быть описан с помощью аппарата неравновесной термодинамики.

Последний, четвертый, макроскопический уровень, определяется вполне естественным образом — на нем суммируются события, происходящие последовательно на всех интервалах стационарного элементарного времени вплоть до текущего момента наблюдения растущего кристалла. Если общее время роста кристалла  $t = n\tau$  отсчитывать от момента образования данной грани (текущей формы стационарного роста), то с помощью метода характеристических функций (Гнеденко, Колмогоров, 1949) можно показать, что сумма наросших слоев кристаллического вещества, распределенных по показательному закону (3), будет описываться гамма-распределением плотности вероятности нарастания толщины слоя (распределением Эрланга)

$$f(h,\lambda,n) = \frac{\lambda^n h^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda h},$$
(4)

где *h* является кумулятивной толщиной наросшего слоя кристаллического вещества на грани за все время роста.

Статистический закон распределения толщины прироста кристаллического вещества (4), обусловленный случайными флуктуациями имеет важное для морфологии минералов следствие — симметрично-эквивалентные грани кристалла всегда находятся на разных расстояниях от некоторого, единственного согласно предельному принципу, центра стационарной формы. Поэтому форма растущего кристалла часто описывается вместо одного типа многогранника набором комбинаторно различных многогранников, описываемых определенными группами идеальной симметрии и различными вероятностями. Это свойство морфологии свободной формы макрокристалла можно назвать морфологическим спектром динамической формы кристалла (Ракин, 2021). Для изотропного случая вероятности морфотипов многогранников легко рассчитываются по закону (4), а реальные диссимметризованные обстановки влияние гравитации, движения среды кристаллизации, направленной диффузии или инфильтрации вещества — также можно учесть введением дополнительных условий в вероятностно-теоретическую модель процесса (Ракин, 2021).

## ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛА

В рамках представлений Л. Онзагера о линейном режиме развития открытой термодинамической системы был выполнен расчет производства энтропии кристаллом в ходе его стационарного роста в растворе (Rakin, 2020в). На основании принципа минимума производства энтропии было показано, что динамическая форма кристалла в предельном случае стационарного роста описывается уравнением:

$$\left(h_j / r_j V_j\right)_{j=1,\dots,m} = t,\tag{5}$$

где  $h_j$  и  $v_j$  — центральное расстояние до растущей грани и нормальная скорость ее стационарного роста соответственно,  $r_j$  — нормированный термодинамический коэффициент, определяющий особенности тепло- и массопереноса у поверхности данной грани, m — число граней кристалла, t — текущее время процесса. Данное уравнение было получено без учета флуктуаций свободной энергии в системе.

При квазистационарном росте кристалла в изотропных условиях и приближении к равновесию, уравнение (5) преобразуется (Rakin, 2022б) в уравнение Вульфа для равновесной формы кристалла:

$$\left(h_{j}/\gamma_{j}\right)_{i=1} \quad m = C, \tag{6}$$

где  $\gamma_j$  — капиллярная постоянная равновесной грани кристалла, *С* — константа. Однако этот переход справедлив только при условии слабости гравитационного фактора (Rakin, 2022a).

Центральная предельная теорема теории вероятностей декларирует, что при стационарном росте кристалла и увеличении параметра n > 100 гамма-распределение (4) приближается к нормальному закону. Но и равновесная форма кристалла (6) в приближении теории флуктуаций Гиббса и без учета гравитации будет также описываться нормальным законом. Это легко показать на примере равновесной изохорно-изотермической гетерогенной системы (Rakin, 20226).

Важно отметить, что при переходе от гамма-распределения к нормальному закону, вероятности комбинаторных разновидностей многогранников, слагающих спектр стационарной формы, перестают зависеть от коэффициента вариации, а морфологический спектр включает только полногранный класс многогранников как и равновесная форма (Rakin, 2020a). С этого момента морфологический спектр стационарной формы не зависит от времени. Это важное обстоятельство связано со свойством марковского процесса динамической формы кристалла (Ракин, 2021). Таким образом, совпадение морфологических спектров равновесной и стационарных форм иллюстрирует принцип соответствия Бора и обнаруживается гораздо раньше достижения равновесия. Поэтому появляется возможность оценить диапазон значений кинетических параметров процесса роста кристалла на основании термодинамических равновесных параметров системы.

### ЭНТРОПИЯ – ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ РАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЫ

В равновесной термодинамике еще в XIX веке введено несколько эквивалентных определений энтропии. Главные из них – энтропия по Р. Клаузиусу, сформулированная путем "взгляда извне", через тепловое взаимодействие с окружением (Пригожин, Кондепуди, 2002), и по Дж.У. Гиббсу, определенная через "взгляд изнутри", через вероятность посешения термодинамической системой определенной области в фазовом пространстве (Гиббс, 1946). Энтропия, как известно представляет собой функцию состояния равновесной системы, зависящую от объема, количества вещества и внутренней энергии. В неравновесной системе, в рамках представления о локальном равновесии, энтропию можно представить как функцию времени, что, заметим, не было предусмотрено основоположниками равновесной термодинамики. После процедуры деления системы на локальные области, энтропия неравновесной системы согласно второму началу определяет необратимое направление естественных процессов к равновесию — стрелу времени. Сделав следующий шаг и определив дифференциальную характеристику энтропии – плотность производства энтропии в локальной квазиравновесной области неравновесной системы — можно перейти к открытой системе. Скорость изменения энтропии составляет основу предельных принципов неравновесной термодинамики: Онзагера, Пригожина, Дьярмати, Циглера, которые связаны между собой различными уровнями обобщения.

Рассматривая газ как систему молекул, подчиняющуюся законам Ньютона, Л. Больцман искал связь термодинамической энтропии с молекулярно-кинетической теорией, выйдя за рамки термодинамики (Больцман, 1984). Введенное им статистическое понимание энтропии основано на расчете логарифма числа микросостояний, определяющих наблюдаемое макросостояние системы. В его определении ни молекулярно-кинетические, ни термодинамические переменные не принимают участия. Основная задача *Н*-теоремы Л. Больцмана состояла в том, чтобы обосновать необратимость термодинамических процессов в макросистеме на основе законов обратимой ньютоновской механики, описывающих взаимодействие молекул в газе. Сегодня принято считать, что эта теорема осталась недоказанной и поэтому, в частности, между обратимыми атомарными процессами и макроявлением роста кристалла продолжает существовать непреодоленное препятствие, в частности запрещающее использовать фундаментальное время ньютоновской механики (и квантовой механики в общем случае) для описания кинетики роста макрокристалла. Именно по этой, главной причине во флуктуационной модели (Rakin, 2016) время введено на феноменологическом, термодинамическом уровне.

Важно заметить, что энтропия по Больцману обладает свойством, создающим трудности для ее использования, но и возможности для развития. В частности если система находится под воздействием внешних сил — гравитационных, магнитных или электростатических, то способ сортировки микросостояний (способ огрубления) в рамках наблюдаемого макросостояния системы представляет ответственную задачу. Кроме того, оказалось, что если учесть геометрию системы, то в энтропии по Больцману появляется дополнительное симметрийное слагаемое (Ракин, 2021). Это небольшое по величине число в случае кристалла, помогает наглядно описать особенности реализации принципа суперпозиции симметрий Кюри.

Во всяком случае, между термодинамическими (Клаузиус, Гиббс), механико-статистическим (Больцман), квантово-механическим (фон Нейман) определениями энтропии существует тесная взаимосвязь и определенная эквивалентность, обусловленная предельными переходами ко второму началу термодинамики. С информационной энтропией дело обстоит сложнее.

Энтропия К. Шеннона имеет форму записи, совпадающую с выражением для термодинамической энтропии по Гиббсу, но смысл величин, входящих в формулы прин-

ципиально иной. Известен принцип Ландауэра (Landauer, 1961), гласящий, что при стирании одного бита информации в необратимом процессе на физическом устройстве, выделяется фиксированное количество бесполезной тепловой энергии. Имитируя такой процесс на приборе, не имеющем механических частей и не производящем механическую работу, можно вполне надежно установить физический предел этого явления. Поэтому информационная энтропия в узком смысле может служить отображением термодинамической энтропии Р. Клаузиуса для закрытой системы. Однако, если считать информационную энтропию полным аналогом термодинамической энтропии, могут возникнуть трудности в интерпретации результатов. Главная причина заключается в том, что предельные принципы неравновесной термодинамики, описывающие производство энтропии в неравновесной термодинамической системе, базируются на строгом определении термодинамической энтропии по Клаузиусу и Гиббсу в рамках принятого в термодинамике феноменологического подхода. Пока только на их основе можно делать предсказания динамики развития естественного необратимого процесса. Но информационная энтропия базируется на иной системе понятий, и принцип Ландауэра в общем виде не решает проблему.

При расчете энтропии согласно представлениям Гиббса и Клаузиуса должны учитываться все природные факторы, какими бы слабыми они ни казались. Иллюстрацией важности этого обстоятельства может служить расчет влияния гравитации на энтропию, который неожиданно показал, что равновесный размер кристаллов минералов на космических телах должен быть ограничен (Rakin, 2022a). Зерна породообразующих минералов в низах литосферы Земли не должны превышать первых сантиметров. Полученный результат позволяет объяснить верхнюю границу диапазона размеров зерен мантийной горной породы и подвижность конденсированного мантийного вещества. При этом гравитация не ограничивает размер неравновесного растущего кристалла.

### РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПРИ БОЛЬШИХ ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Рассмотрим физико-химическую систему кристаллизации фосфата кальция в диффузионной колонке (Ракин, 2006). Эксперименты по встречной диффузии компонентов — фосфат-аниона ( $H_2PO_4^-$ ) (при концентрации фосфата калия 0.5 моль/л), однородно растворенного в гелевой колонке, и катиона Ca<sup>2+</sup>, поступающего из контактирующего с гелем раствора хлорида кальция с той же концентрацией, демонстрируют сложную цепь событий. На первом этапе, на границе гель—раствор последовательно в две стадии формируется коллоидная фаза дикальцийфосфата по составу близкая к монетиту CaHPO<sub>4</sub>. Через 20–25 мин коллоидная фаза, служащая источником вещества для одновременной кристаллизации монетита, брушита, октакальцийфосфата и гидроксиапатита, начинает формировать пространственную структуру Лизеганга (рис. 1).

Экспериментально установлено, что последовательность кристаллообразования политипов фосфата кальция не соответствует закономерностям существования равновесных фаз при той или иной кислотности среды кристаллизации (Корбридж, 1982; Чайкина, Никольская, 1973). Оказалось, что монетит успешно кристаллизуется в широком диапазоне от кислых до нейтральных сред, но устойчив в кислых средах (pH < 4), а октакальцийфосфат и гидроксиапатит образуются в слегка подкисленных растворах (pH < 6), хотя устойчивы в нейтральных средах pH > 6.

Была построена математическая модель химической системы в рамках теории динамических систем, адаптированная по порядкам и константам реакции, а также коэффициентам диффузии к динамике физико-химических экспериментов. Модель позволяет рассчитать плотность производства энтропии как функцию времени и глубины гелевой колонки (рис. 2). В результате моделирования было установлено, что главный вклад в производство энтропии дает нелинейная автокаталитическая реак-



**Рис. 1.** Распределение аморфной фазы фосфата кальция и относительного коэффициента поглощения света средой (непрерывная линия) в химическом эксперименте.

**Fig. 1.** Distribution of the amorphous phase of the calcium phosphate and the relative light absorption coefficient of the medium (continuous line) in a chemical experiment.

ция образования конечного продукта – аморфного дикальцийфосфата. Расчеты свидетельствуют (рис. 2), что на фронте диффузии плотность производства энтропии не превышает  $10^{-2}$  Дж/(К м<sup>3</sup> с), но на краях полос Лизеганга, в краткие моменты их активного формирования, плотность производства энтропии взрывообразно возрастает в десятки раз. В эти интервалы времени, длящиеся считанные минуты, на краях полос зарождаются и растут сферокристаллы октакальцийфосфата (рис. 1), содержащие небольшое количество дендритоподобных кристаллов гидроксиапатита. В дальнейшем плотность производства энтропии в этих узких областях геля падает, но не ниже  $0.5 \times 10^{-3}$  и сохраняется на этом уровне до полного исчерпания исходных компонентов. Анализ места расположения, момента зарождения, длительности роста, и состава кристаллических фаз позволил установить основную закономерность кристаллизации политипов фосфата кальция в данной нелинейной неравновесной химической системе, связанную со шкалой плотности производства энтропии:

– монетит формируется главным образом на переднем фронте реакции при малых скоростях процессов, описываемых величинами  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  Дж/(К м<sup>3</sup> с);

– удлиненный пластинчатый брушит формируется практически в любой части гелевой колонки в интервале значений от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}$  Дж/(К м<sup>3</sup> с), соответствующих средним величинам плотности производства энтропии в данной физико-химической системе;

– октакальцийфосфат кристаллизуется в интервале 10<sup>-2</sup>–0.1 Дж/(К м<sup>3</sup> с), главным образом на краях полос Лизеганга и приобретает форму сферокристаллов;

— гидроксиапатит является наиболее редкой фазой и кристаллизуется в краткие моменты превышения значений 0.1 Дж/(К м<sup>3</sup> с) и только в присутствии активно растущего октакальцийфосфата, зарождаясь эпитаксиально на его иголках.

Для всех кристаллов фосфата кальция в гелевой среде проявляется зависимость от анизотропии диффузионного питания. Данный фактор является главным препятствием к формированию крупных кристаллов. Все политипы растут практически одновременно и по соседству, но существенно отличаются по скоростям роста. Скорость роста октакальцийфосфата в направлении удлинения более чем на порядок уступает скорости роста пластинчатого брушита, находящегося в той же концентрационной



**Рис. 2.** Распределения плотности производства энтропии в геле на стадии формирования третьей полосы по результатам численного эксперимента, имитирующего условия опыта рис. 1.

**Fig. 2.** Entropy production density distributions in the gel at the stage of formation of the third band according to the results of a numerical experiment simulating the conditions of the experiment of Fig. 1.

обстановке, а дендритный гидроксиапатит в это же время не поспевает расти даже за октакальцийфосфатом.

Известная равновесная закономерность (Корбридж, 1982; Чайкина, Никольская, 1973), отражающая устойчивость политипов в зависимости от значения pH среды, вступает в свои права только на заключительном этапе процесса, когда скорости диффузии, реакций и кристаллизации значительно уменьшаются до значений, описываемых критическим значением плотности производства энтропии порядка  $<10^{-4}$  Дж/(К м<sup>3</sup> с). На следующий день после выполнения эксперимента, когда водородный показатель среды pH выравнивается и опускается до 4–5, брушит составляет основную массу фосфата кальция в химической системе (до 95 мас. %), а коллоидный дикальцийфосфат полностью растворяется. Октакальцийфосфат и гидроксиапатит в этих условиях подвергаются гидролизу.

Таким образом, рост метастабильных фаз фосфата кальция обусловлен нелинейной химической реакцией, протекающей в среде кристаллизации в непосредственной близости к растущей грани. Эти явления можно объединить в рамках общих феноменологических представлений о нелинейных топохимических реакциях на растущей грани кристалла (Гликин, 2004) и описать в рамках неравновесной термодинамики и теории динамических систем.

# ПРИНЦИП СУПЕРПОЗИЦИИ СИММЕТРИЙ КЮРИ

Классический принцип симметрии-диссимметрии Кюри традиционно демонстрируется на примере формы реального макрокристалла (Юшкин и др., 1987). Он позволяет установить максимально общие свойства окружения кристалла — описать характер движения среды кристаллизации и действие внешних физических полей на кристаллогенезис. Использование классического принципа симметрии всегда неявно подразумевает, что процесс естественным образом завершился к этому моменту – кристаллобразующая система пришла к равновесию. Однако любое нарушение кристаллообразующей системы: удаление одной из подсистем – раствора или смену среды кристаллизации, а также извлечение кристалла из природной обстановки, нельзя считать достижением равновесия той физической системы, в которой формировался кристалл. Например, наличие свободных форм кристаллов жильных минералов свидетельствует напрямую о нарушении термодинамической системы с удалением маточного гидротермального раствора.

Но в открытой термодинамической системе, в которой непрерывно протекает неравновесный процесс, влияние окружения на симметрию формы макрокристалла не может быть точно и однозначно установлено в каждый момент времени, поскольку форма кристалла и его симметрия непрерывно испытывают изменения.

На примере кристалла кварца описаны особенности реализации принципа суперпозиции симметрий в свободной форме кристаллов в открытой неравновесной динамической системе (Rakin, 2020b; Ракин, 2021). Показано, что при реализации эффекта полного огранения принцип Кюри в его классической формулировке: "*Ecлu onpedeленные причины вызывают соответствующее следствие, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-то явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах их породивших*", будет применим ко всем без исключения полногранным морфотипам многогранников. Но в остальных случаях принцип суперпозиции симметрий соблюдается главным образом для класса морфологических разновидностей многогранников свободной формы кристаллов. Другие, редко встречающиеся морфотипы, входящие во вспомогательные классы, в конкретных условиях кристаллизации играют второстепенную роль и для них принцип Кюри в классической трактовке может нарушаться. Детали этих закономерностей прослежены пока только на природном алмазе и α-кварце (Ракин, 2021).

Доказано, что фактор диссимметрии, обусловленный физическим окружением термодинамической макросистемы, оказывает на физическое явление минимально возможное воздействие, уменьшающее энтропию наблюдаемой подсистемы при равновесии в закрытой системе, и увеличивающее ее производство энтропии в стационарном неравновесном процессе в открытой системе (Rakin, 2021). Данный тезис выражает принцип минимальной диссимметрии, который позволяет устранить второй недостаток классического принципа симметрии Кюри и дает основание для введения количественного показателя диссимметрии формы растущих кристаллов.

Упомянутая выше симметрийная поправка к энтропии Больцмана (Ракин, 2021) обладает важным свойством — она не зависит от того, растет данный кристалл-многогранник, растворяется или находится в состоянии равновесия с окружающей средой. Поправка оказалась весьма эффективной при решении задач морфологии кристаллов, и принцип минимальной диссимметрии закономерно проявляется в изменении симметрийной поправки, рассчитываемой для динамического морфологического спектра кристаллов.

С одной стороны, показатель диссимметрии формы кристалла можно рассчитать по значениям полной энтропии кристалла. Однако энтропийный путь весьма трудоемок и предполагает знание многих неизвестных термодинамических переменных. Другой, симметрийный маршрут проще и понятнее. В диссимметризованной природной системе претерпевает изменения весь морфологический спектр кристалла – число комбинаторных типов многогранников и их вероятности. Располагая теоретическими данными по эталонному морфологическому спектру изотропной открытой системы, а также эмпирическими данными по спектру морфотипов реальных кристаллов легко выполнить расчет показателя диссимметрии формы при предельном минимальном воздействии диссимметризующего фактора. Единственным условием

для такого расчета является требование равенства коэффициентов вариации центральных расстояний реальных кристаллов-многогранников и эталонного спектра. Но и это требование существенно смягчается, если исследуемая совокупность реальных кристаллов демонстрирует эффект полного огранения (Rakin, 2020a). В этих обстоятельствах вероятности морфотипов динамической формы не зависят от коэффициента вариации центральных расстояний до граней динамической формы кристалла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, кристаллогенезис как направление исследований процессов минералообразования сталкивается в первую очередь с проблемами применения различных физических подходов к явлениям фазового перехода в широком интервале пространственно-временных масштабов. Необходимость обращения к физике продиктована логикой развития минералогии, как отрасли естествознания. В данной статье на примере результатов, полученных автором в ходе исследований свободной формы кристаллов (Ракин, 2021), продемонстрирована эффективность применения методов неравновесной термодинамики. Представляется, что одной из главных задач современного этапа исследований зарождения и роста природных кристаллов, является переход на теоретический базис неравновесной физики и в первую очередь — неравновесной термодинамики и смежных с ней разделов физических наук. Длительный рост монокристалла с формированием макроскопического тела чаще всего описывается линейным режимом стационарного неравновесного термодинамического процесса. Теория такого процесса хорошо разработана, и главные теоретические трудности связаны с адаптацией достижений термодинамики для описания явлений кристаллогенезиса.

Развитию этого направления придает особую актуальность активизация поиска новых минералов в природе, обозначенного приоритетным в программе фундаментальных научных исследований в "Науках о Земле". Часто оказывается, что в неравновесных физико-химических системах нелинейные эффекты оказывают решающее воздействие и приводят к неожиданным явлениям, которые не вписываются в традиционные представления о минералообразовании. Возможно образование широкого спектра неожиданных для минералога метастабильных фаз, не выдерживающих в дальнейшем сосуществования с устойчивыми кристаллическими соединениями при приближении к равновесию. Нелинейность неравновесной термодинамической системы можно оценивать по критерию И.Р. Пригожина – возникновению и функционированию диссипативных структур, реализующихся в открытой системе (Пригожин, Кондепуди, 2002). В живой природе это явление имеет повсеместное распространение, но при абиогенном минералообразовании – явление не столь частое, связанное чаще всего с реакционно-диффузионными процессами в конденсированных средах. Можно согласиться с тем, что проблема стабильности вновь обнаруженной природной термодинамической фазы не оказывает прямого влияния на факт ее признания как нового минерала, но учитывая традиционное понимание минерала, как устойчивого природного соединения, на следующем этапе изучения минералогического объекта неизбежно возникают вопросы сосуществования фаз в многокомпонентной системе. И здесь вновь методы термодинамики безусловно имеют решающее значение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 590 с.

*Гиббс Дж.У.* Основные принципы статистической механики. М.-Л.: ОГИЗ Гос. Из-во Техн-Теоретич. Лит., **1946**. 203 с.

*Гликин А.Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. С-Пб: Нева, **2004**. 300 с.

*Гнеденко Б.В., Колмогоров А.Н.* Предельные распределения для сумм независимых случайных величин. М.-Л.: Гостехиздат, **1949**. 264 с.

*Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, **1999**. 470 с.

Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.

Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть 1 (серия "Теоретическая физика", Т. 5.). М.: Наука, **1976**. 584 с.

*Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, **2002**. 461 с.

*Ракин В.И.* Неравновесная кристаллизация фосфатов кальция в диффузионных условиях / Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, **2006**. С. 83–95.

Ракин В.И. Свободная форма кристаллов. Екатеринбург: УрО РАН, 2021. 328 с.

*Хинчин А.Я*. Предельные теоремы для сумм независимых случайных величин. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР, **1938**. 116 с.

*Чайкина М.В., Никольская Ю.П.* Система H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>−Ca(OH)<sub>2</sub>−H<sub>2</sub>O при 25°C // Известия АН СССР, **1973**. № 12. С. 43–49.

*Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография (в 4 томах). Образование кристаллов. М.: Наука, **1980**. Т. 3. 408 с.

*Юшкин Н.П. Шафрановский И.И., Янулов К.П.* Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, **1987**. 335 с.

### **On Thermodynamics of Crystallogenesis**

### V. I. Rakin\*

Institute of Geology, Komi Science Centre, Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia

\*e-mail: rakin@geo.komisc.ru

The range of physical phenomena associated with the nucleation and growth of crystals in nature extends from  $10^{-10}$  to tens of meters and from  $10^{-13}$  to  $10^{13}$  s, but the current level of development of physics does not allow to cover the process of crystallogenesis within the framework of a unified physical theory. Among physical sciences, thermodynamics is the most preferable for description of crystallization phenomena due to the fact that it covers the largest part of interval of space-time scales. However, many phenomena still remain unstudied from positions of nonequilibrium thermodynamics, and besides, given the difference in approaches of equilibrium and nonequilibrium thermodynamics there are problems of interpretation of natural crystal formation processes. Crystal nucleation is quite reliably described at the phenomenological level by equilibrium thermodynamics, and rarely attempts are made to describe nucleation from fundamental positions. It is more complicated with crystal growth. It is also based on deep atomic processes, but represents a dynamic phase transition. Advances in modern quantum theory offer hope for a future fundamental solution to problems of crystal nucleation and growth theory. But as of today, crystallogenesis is not well enough studied at the phenomenological macro level, despite the fact that the crystal fully manifests itself in a set of measurable macroscopic thermodynamic properties, including the free form of a crystal. Some questions of growth mechanisms, kinetics of chemical and transport processes, defect formation, crystal splitting can be described by methods of adjacent fields of classical physics as statistical mechanics, dynamical systems theory, field theory, etc. These branches of physics are organically connected in limiting cases with thermodynamics by Bohr's principle of correspondence and obey the second principle of thermodynamics. It is possible to consider that today the actual task is not the construction of an exhaustive (quantum) theory of crystallogenesis, but the inclusion of achievements and apparatus of nonequilibrium thermodynamics, which was started by works of L. Onzager, made about a hundred years ago, and methods of related physical sciences in the arsenal of modern mineralogy.

*Keywords:* crystallogenesis, crystal growth, growth theory, space-time scale, thermodynamics, thermodynamic equilibrium, nonequilibrium processes, non-linear processes, symmetry superposition, correspondence principle

#### REFERENCES

Boltzmann L. Selected Works. Moscow: Nauka, 1984. 590 p. (in Russian).

Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. The Growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. Philosoph. Trans. Royal Soc. A: Math. Phys. Engineer. Sci. **1951**. V. 243 (866). P. 299–358.

Chaikina M.V., Nikolskaya Yu.P. The  $H_3PO_4$ -Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25 °C. Bull. Acad. Sci. USSR. **1973**. Nº 12. P. 43-49 (in Russian).

*Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov Kh.S., et al.* Modern Crystallography. Vol. 3. Crystal Formation. Moscow: Nauka, **1980**. 408 p. (*in Russian*).

*Corbridge D.* Phosphorus: Fundamentals of Chemistry, Biochemistry, and Technology. Oxford, New York: Verlag Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 1980. 560 p.

*Gibbs J.W.* Elementary Principles of Statistical Mechanics. New-York, London: Charles Scribner's Sons, **1902**. 207 p.

Glikin A.E. Polymineral-Metasomatic Crystallogenesis. Springer, 2009. 312 p.

Gnedenko B.V., Kolmogorov A.N. Marginal distributions for sums of independent random variables. Moscow–Leningrad: Gostekhizdat, **1949**. 264 p. (*in Russian*).

*Hinchin A.Y.* Marginal theorems for sums of independent random variables. Moscow–Leningrad: ONTI–NKTP USSR, **1938**. 116 p. (*in Russian*).

*Karnaukhov A.P.* Adsorption. Texture of dispersed and porous materials. Novosibirsk: Nauka, **1999**. 470 p. (*in Russian*).

Landau L.D., Lifshits E.M. Statistical Physics (Course of Theoretical Physics, Vol. 5). Oxford, New-York: Pergamon Press, **1969**. 484 p.

*Landauer R.* Irreversibility and heat generation in the computing process. *IBM J Res. Develop.* **1961**. Vol. 5 Is. 3. P. 183–191.

*Prigogine I., Kondepudi D.* Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures. John Wiley & Sons, **1998**.

*Rakin V.I.* Nonequilibrium crystallization of calcium phosphates in diffusion conditions. In: *Problems of geology and mineralogy.* Syktyvkar: Geoprint, **2006**. P. 83–95 (*in Russian*).

*Rakin V.I.* Accumulated distribution of material gain at dislocation crystal growth. *Crystallogr. Reports.* **2016**. Vol. 61. N 3. P 517–522.

*Rakin V.I.* Morphology of the Macrocrystals of Minerals: Empirical Principle of Complete Faceting. *Crystallogr. Reports.* **2020a**, Vol. 65. N. 1. P 159–166.

*Rakin V.I.* Dissymmetry of collective crystal growth. *Crystallogr. Reports.* **202**0b. Vol. 65. N 6. P. 1042–1050.

*Rakin V.I.* Dynamic stationary form of the crystal. *Crystallogr. Reports.* **2020c**. Vol. 65. N 6. P. 1051–1058.

*Rakin V.I.* Minimal dissymmetry effect in the thermodynamic system. *Crystallogr. Reports.* **2021**. Vol. 66. N 1. P. 156–164.

Rakin V.I. Free Form of Crystals. Ekaterinburg: Ural Branch RAS, 2021. 328 p. (in Russian).

*Rakin V.I.* Equilibrium and stationary crystal shape in the gravitational field. *Crystallogr. Reports.* **2022a**. Vol. 67. No. 2. P. 286–293.

*Rakin V.I.* Time in crystal growth theory and the correspondence principle in thermodynamics. *Crystallogr. Reports.* **2022b.** Vol. 67. No. 2. P. 294–300.

Yushkin N.P., Shafranovsky I.I., Yanulov K.P. Laws of symmetry in mineralogy. Leningrade: Nauka, **1987**. 335 p. (*in Russian*).

= потери науки ==

# ПАМЯТИ АНАТОЛИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ВОЛОШИНА (1937–2022) ТО THE MEMORY OF ANATOLY VASILIEVICH VOLOSHIN (1937–2022)

**DOI:** 10.31857/S0869605522020125



13 марта 2022 г. на 85-м году жизни скончался крупный ученый, главный научный сотрудник Геологического института Кольского научного центра РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор, почетный член Российского минералогического общества Анатолий Васильевич Волошин.

Анатолий Васильевич Волошин родился 8 октября 1937 г. в г. Кировограде. В 1958 г. окончил Криворожский горнорудный институт. В 1967 г. защитил кандидатскую диссертацию.

В Геологическом институте КНЦ РАН Анатолий Васильевич работал с 1968 г. Область его научных интересов — минералогия и кристаллохимия, эволюция редкометалльного минералообразования в породах щелочно-гранитной формации. В цикле работ и докторской диссертации, защищенной в 1990 г., Анатолий Васильевич разработал и развил метод кристаллохимического анализа минеральных видов в эволюции процесса минералообразования. Систематизировал данные по синтетическим сложным оксидам тантала и ниобия и проанализировал процессы природного тантал-ниобиевого фазообразования в гранитных пегматитах.

Анатолий Васильевич был одним из ведущих специалистов в области минералогии редких металлов, признанный мировым научным сообществом. Он входил в состав Ученого совета Геологического института КНЦ РАН, в 2010 году был избран почетным членом Российского минералогического общества, принимал участие в работе комиссии по камнесамоцветному сырью и геммологии РМО. Анатолием Васильевичем с соавторами открыто более 25 новых минеральных видов, в том числе новая группа

танталовых минералов (13 минеральных видов) в гранитных пегматитах Кольского полуострова и других регионов России и мира, новые силикаты иттербия и иттрия Кольского полуострова (6 минеральных видов), ниобаты и ниобосиликаты в карбонатитах (3 минеральных вида), что является выдающимся достижением минералогической науки. Результаты исследований А.В. Волошина опубликованы более чем в 220 научных публикациях, в том числе 4 монографиях. В последние годы жизни он занимался вопросами минералогии золоторудных и медно-колчеданных рудопроявлений Имандра-Варзугской структурной зоны, Панареченской вулкано-тектонической структуры и других районов Кольского региона.

Анатолий Васильевич многие годы курировал работу Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова и долгое время успешно сочетал научную работу с педагогической деятельностью. На кафедре геологии и полезных ископаемых Мурманского Государственного технического университета он читал лекции по курсу "Минералогия", руководил дипломными работами и кандидатскими диссертациями. За достижения в научной и научно-организационной деятельности был награжден медалью "Ветеран труда" (1986 г.) и "Почетной грамотой РАН" (2020 г.).

Мы, коллеги и товарищи Анатолия Васильевича, навсегда сохраним о нем светлую память, как о человеке, отдавшем науке все свое сердце.

Президиум Российского минералогического общества Кольское отделение Российского минералогического общества Геологический институт Кольского научного центра РАН

# ПРАВИЛА ПОДАЧИ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ "ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА"

DOI: 10.31857/S0869605522020137

# ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В журнале публикуются проблемные научные статьи и сообщения по минералогии, кристаллографии, геохимии, петрографии и учению о месторождениях полезных ископаемых, а также статьи о научных достижениях российских и иностранных ученых, критические и библиографические обзоры, информация о проходящих совещаниях, конференциях и других значительных событиях в геологической жизни России и зарубежных стран.

Журнал публикует статьи как российских ученых, так и их коллег из зарубежных стран. Язык публикаций — русский, английский, каждая статья должна сопровождаться аннотацией на русском и английском языках.

Статьи отдаются на рецензию авторитетным специалистам. По требованию рецензента статья может быть отклонена или направлена авторам на доработку. В последнем случае авторы должны вернуть исправленный вариант статьи, учитывающий все замечания рецензента. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

Редакция посылает корректуру статьи авторам для проверки по электронной почте. В корректуре допускаются лишь незначительные исправления по сравнению с оригинальным текстом.

# ТРЕБОВАНИЯ К СТРУКТУРЕ И ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

1. Объем статьи (включая список литературы, рисунки и таблицы) не должен превышать 1 печатного листа (40000 знаков с пробелами, включая рисунки из расчета 1 рисунок размером 10 × 15 см – 1000 знаков). Исключение может быть сделано для обзорных статей по фундаментальным научным проблемам.

2. Статьи, содержащие описания новых минералов, должны пройти предварительную апробацию в Комиссии по новым минералам и названиям минералов РМО.

3. Представляемый файл с текстом рукописи, содержащий рисунки и таблицы, должен быть сохранен в формате \*.doc или \*.rtf. Шрифт Times New Roman, 12 кегль, через 1.5 интервала с левым полем 3 см. Текст должен быть выровнен по ширине, все страницы – пронумерованы. Рукопись должна быть оформлена в отношении расположения материала так, как это принято в "Записках". Для правильного оформления статьи и ее разделов лучше всего использовать в качестве образца свежие номера "Записок". Имена авторов и название статьи приводятся на русском и английском языках, ниже названия на русском языке приводятся названия организаций, где работают авторы, и почтовые адреса. Обязательно указание электронного адреса (e-mail) для контактов. Ниже названия на английском языке для каждого автора приводится название организации, город и страна.

4. Статья должна сопровождаться содержательной аннотацией (резюме) на русском и английском языке объемом не менее 100 слов (рекомендуемый объем 100–250 слов) и списком ключевых слов (на русском и английском языках).

5. Для структурирования статьи рекомендуется использовать подзаголовки (методика исследований, результаты исследований, обсуждение результатов и т.п.). Подзаголовки выделяются полужирным шрифтом и пишутся с красной строки строчными или прописными буквами. В последнем случае подзаголовок отделяется от текста пробелами и центрируется, точка в конце подзаголовка не ставится.

6. Журнал следует терминологии и номенклатуре минералов, принятой Международной минералогической ассоциацией. Рекомендуется избегать терминов типа Li-тосудит (заменяя их словосочетаниями Li-содержащий, литийсодержащий и т.п.). Прилагая названия минералов к их синтетическим аналогам, следует в начале статьи использовать определение "синтетический".

7. Приводя рассчитанные по результатам анализов формулы минералов, следует указывать расчетный фактор, (например: О = 6 или число зарядов = 22). При ссылках в тексте на коэффициенты атомов в формулах минералов рекомендуется сокращение к.ф. Неверно называть коэффициент в формуле формульной единицей. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов даны в одноименной публикации (*Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л.* // Записки РМО. 2022. Т. 151. № 1. С. 114–124).

8. При наборе формул следует пользоваться специальным редактором (например Microsoft Equation). Переменные в формулах и в тексте набираются курсивом, если для их обозначения используются латинские и русские буквы, прямым шрифтом – если греческие. Прямым шрифтом набираются символы химических элементов, формулы минералов, обозначения температурных шкал (например: 273.15 K; 0 °C) и единиц физических величин (например: МПа, кВ, нА). Курсивом – буквенные символы в обозначениях точечных и пространственных групп симметрии.

9. В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной точкой (0.98). Между последней цифрой числа и обозначением единицы измерения оставляется пробел (2.56 Å, 18%). Для обозначения числовых диапазонов используется знак тире (а не дефиса; например 8–15 г/т). Знак тире используется и для обозначения отсутствующих значений в таблицах. Для обозначения отрицательных миллеровских индексов, инверсионных осей и центра инверсии в кристаллографических символах используется черта над числом (а не знак минус около числа).

10. Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом упоминании. Сокращение слов в тексте и в таблицах (кроме общеупотребительных, таких как, мас. %, ан. 5, ИК-спектры и т.п.) не допускается. При использовании сокращений "млн лет" и "млрд лет" точка после первого слова не ставится.

11. Редакция принимает для опубликования статьи на английском языке (оригинальные, либо переведенные на английский язык профессиональным переводчиком). Такие рукописи следует сопровождать резюме, подписями к рисункам и названиям таблиц на русском языке.

#### ИЛЛЮСТРАЦИИ И ТАБЛИЦЫ

Рисунки и таблицы размещаются в файле отдельно, после текста статьи.

Подписи к рисункам и названия таблиц даются на русском и английском языках. Кроме того, иллюстрации обязательно следует загружать в виде отдельных файлов (название файла — фамилия автора и номер рисунка). Иллюстрации могут быть в виде файлов программы, в которой они были созданы, а также файлов с расширениями \*.tif, \*.jpg, \*.psd, \*.cdr, \*.eps. В случае микрофотографий, по возможности, предоставляются два варианта изображений — с нанесенными на них надписями и без них. Наряду с черно-белыми допускается использование цветных иллюстраций. Размер рисунков должен учитывать ширину страницы журнала (13 см). Карты, разрезы и микро-

фотографии должны сопровождаться линейным масштабом. Следует избегать присутствия на микрофотографиях, полученных с помощью микроанализаторов и других измерительных приборов, технической информации, не представляющей интереса для читателей.

Надписи на рисунках (названия координатных осей, обозначения полей на диаграммах, единицы измерения и проч.) даются на русском языке. Аббревиатуры – на русском и на английском языках, с обязательной расшифровкой в подрисуночной подписи. Не следует заменять русскоязычные обозначения единиц измерения физических величин их английскими эквивалентами, кроме особо оговоренных случаев (например, не следует использовать обозначение ст вместо см, kbar вместо кбар и т.п.; однако допустимо использование обозначения µт наряду с мкм, ppm наряду с млн-1, Ма наряду с млн лет).

Ссылки на рисунки и таблицы даются в тексте в сокращенной форме с пробелом перед номером (например: рис. 1, табл. 3). При использовании для нумерации рисунков буквенных обозначений, последние должны следовать за номером через запятую и набираться курсивом (например: рис. 2, *a*).

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ

Список литературы дается в конце статьи и состоит из двух частей. Первая часть списка под заголовком "Список литературы" содержит библиографические ссылки только на русскоязычные источники. Список не нумеруется, каждая библиографическая ссылка пишется с красной строки. Фамилии авторов набираются курсивом и располагаются по алфавиту; если приводится несколько работ одного автора, то они располагаются в хронологическом порядке, вслед за ними, снова в хронологическом порядке, располагаются статьи того же автора с одним соавтором, далее - статьи с несколькими соавторами. В случае, когда несколько работ одного автора (или группы авторов) опубликованы в одном и том же году, они располагаются в алфавитном порядке по первой букве названия. В списке литературы приводятся следующие данные: для монографий фамилии и инициалы авторов (выделяются курсивом), название книги, место издания (город), издательство, год (выделяется полужирным шрифтом), общее количество страниц ; для коллективных монографий — название книги, косая черта, фамилия и инициалы редакторов, место издания (город), издательство, год, общее количество страниц; для статей в журналах – фамилии и инициалы авторов, название статьи, две косые черты, название журнала, год, номер тома, номер выпуска, первая и последняя страницы статьи."; для статей в сборниках – фамилии и инициалы авторов, название статьи, название сборника, место издания (город), издательство, год, первая и последняя страницы статьи (через тире). Если год публикаций одного автора (группы авторов) повторяется, в ссылке используются индексы а, б (например: 2000б). В ссылках указываются все авторы независимо от их количества.

При написании названий журналов следует использовать сокращения, принятые в "Записках".

Примеры оформления ссылок на русском:

#### Монография:

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов. Л.: Недра, **1974**. 399 с.

### Коллективная монография:

*Геологическое* строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 1. Русская платформа / Ред. В. Д. Наливкин и К. Э. Якобсон. Л.: Недра, 1985. 356 с.

#### Статья в журнале:

*Грошев Н.Ю., Ниткина Е.А., Митрофанов Ф.П.* Двухфазный механизм формирования платинометалльного базитового Федорово-Тундровского массива, Кольский полуостров // Доклады РАН. **2009**. Т. 427. № 5. С. 669–673.

#### Статья в сборнике:

Шмураева Л.Я. Приразломные карбонатно-щелочные метасоматиты докембрия / Метасоматические процессы в докембрийских толщах. СПб.: Наука, **1991**. С. 243–251.

## Автореферат диссертации:

*Семенов С.В.* Генетические типы Fe–Ni–Cu-сульфидного и платинометального оруденения в массиве Луккулайсваара (Северная Карелия). Автореф. дисс. ... канд. г.-м.н. СПб, **2012**. 23 с.

Вторая часть списка литературы под заголовком "References" содержит переведенные на английский язык ссылки на русскоязычные источники, а также ссылки на зарубежные источники. При наличии переводного варианта русскоязычной статьи ссылка в этой части списка дается на переводной вариант (для журналов, выходящих одновременно на русском и английском языках). При ссылке на статью, опубликованную в Записках РМО и переведенную на английский язык для публикации в Geology of Ore Deposits (7-й и 8-й специальные выпуски), надо привести библиографические данные оригинальной статьи в ЗРМО и, дополнительно, в скобках, библиографические данные переводного варианта. В случае иностранной публикации, переведенной на русский язык, надо ссылаться на первоисточник

Все ссылки располагаются в алфавитном порядке и оформляются по вышеизложенным правилам за следующими исключениями: косая или двойная косая черта между названием статьи и названием сборника (журнала) не используется, вместо них ставится точка; само название сборника или журнала дается курсивом. Перед названием сборника статей ставится предлог "In" и двоеточие. Также точкой (а не косой чертой) отделяется название коллективной монографии от фамилий редакторов. Номер тома журнала обозначается "Vol.", номер выпуска – заглавной буквой N (а не №). После ссылок на русскоязычные источники дается примечание (в скобках, курсивом) *"in Russian*".

Примеры оформления ссылок на английском:

#### Монография:

Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structures, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2014**. 133 p. (*in Russian*).

### Коллективная монография:

*The Stillwater* Complex, Montana: geology and guide. Ed. by Czamanske G.K., Zientek M.L. Montana Bureau of Mines and Geology: Special Publication 92, **1985**. 396 p.

#### Статьи в журналах:

Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Zhitova E. S., Zolotarev A. A., Pakhomovsky Ya. A., *Ivanyuk G. Yu.* Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 1. Quintinite-2H-3c from Kovdor alkaline massif, Kola peninsula, *Russian Miner. Mag.* **2010**. Vol. 74. N 5. P. 821–832.

*Kamashev D. V., Askhabov A. M.* Synthesis of ultradispersed opal matrices with given particle sizes. *Vestnik IG Komi SC UB RAS.* **2000**. N 12. P. 7–9 (*in Russian*).

*Beskin S.M., Marin Yu. B.* Classification of granitic pegmatites and pegmatite-bearing granitic systems. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2017**. N. 6. P. 1–17 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. 2018. Vol. 69. P. 578–586).

Kretz R. Symbols for rock-forming minerals. Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 277–279.

### Статьи в сборниках:

Agafonov L.V., Stupakov S.I., Izoch A.E. Native metals and other minerals from panning halos of ultrabasic massifs of Mongolia. In: Ultrabasic associations of fold areas. Novosibirsk: Nauka, **1989**. p. 41–64 (*in Russian*).

#### Автореферат диссертации:

*Samoylovich S.M.* Synthesis and properties of materials with the structure of noble opal (natural analogs and 3D-nanocomposites). Ph. D. thesis syn. Moscow: Moscow State University, **1999**. 28 p. (in Russian).

#### Патент:

*Asker E.G., Winyall M.E.* Method of preparing loosely aggregated 200–500 millimicron silica. US Patent. N 4049.781. **1977**.

В тексте ссылки даются в скобках, где указывается фамилия автора и год, например: (Заварицкий, 1957; Buerger, 1930). Если авторов двое — приводятся обе фамилии, например: (Борисова, Волошин, 2006). Если авторов больше – указывается только фамилия первого автора (Файф и др., 1962; Arnold et. al., 2006). Если фамилия русскоязычного автора упоминается в предложении, предваряющем ссылку, фамилия в скобках не повторяется, а в тексте приводятся инициалы автора, например: "...в статье А.А. Ярошевского (2003)..." Не рекомендуется использовать обороты без согласования, например: "...в работе (Петров, 1998) приводятся данные..."; вместе с тем допустимы выражения типа "...в ранее опубликованной работе (Петров, 1998), отмечалось, что...". При включении в текст иностранных фамилий они приводятся в русской транскрипции и дублируются в ссылке на языке оригинала, например: "...по мнению Р. Дж. Трэйси (Tracy, 1982)...". В случае коллективных монографий и сборников ссылка состоит из первого слова названия, многоточия, запятой и года (Геология..., 1982). Если ссылок несколько – они приводятся в хронологическом порядке, при этом ссылки на одного и того же автора разделяются запятыми без повторения фамилии, ссылки на разных авторов – точкой с запятой, например: (Сидоров и др., 1970, 1972; Сидоров, 1985). Если год публикаций одного автора (или группы авторов) повторяется, то и в ссылках, и в списке литературы используются буквенные индексы, например: (Vernon, 1987, 1988а, 1988b).

Подача статей осуществляется в электронной форме через сайт журнала "Записки РМО" на платформе издательства ИД "Академкнига". Адрес электронной почты редакции: zrmo@minsoc.ru. Телефон для справок: +7(812)328-82-47, секретарь редколлегии Дмитрий Анатольевич Петров.