Ч. CLI, № 3, 2022

=

XV. Синтетический аналог альфредопетровита – состав, свойства, границы устойчивости	
к. л. ушакова, м. В. Чарыкова, В. 1. кривовичев, Н. М. Ефименко, Н. В. Платонова, В. Н. Бочаров, А. С. Мазур	1
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
Минеральный состав руд золотоносных метасоматитов месторождения Кутын (Хабаровский край)	
А. М. Азарян, Е. В. Баданина, И. С. Анисимов	16
Месторождения благородной шпинели в мраморах района Лук Йен (Северный Вьетнам): минеральные системы и некоторые вопросы генезиса	
В. Г. Кривовичев, К. А. Кукса, П. Б. Соколов, О. Ю. Мараховская, М. Е. Климачёва	37
Минералы надгруппы турмалина из редкометальных пегматитов района Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия)	
Н. И. Пономарева, В. В. Гордиенко, Н. О. Мельянцов	50
Кристаллизация ярозита из сульфат-фосфатного геля на проявлении фосфатной минерализации Шелканды (Южный Урал)	
Н. В. Чуканов, А. В. Касаткин, Д. А. Варламов, В. Н. Ермолаева, С. В. Колисниченко, Ф. Нестола	75
Алюмосульфат-фосфаты из кварцитопесчаников и кварцевых жил г. Черной (Приполярный Урал)	
Н. Ю. Никулова, Н. В. Сокерина, О. В. Гракова, И. В. Козырева, В. Н. Филиппов	86
Минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка)	
М. О. Булах, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, С. Н. Бритвин, М. А. Назарова	96
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Спор о шунгите	
О. В. Мартиросян	123

Ч. CLI, по. 3, 2022

2

Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulphates in the Zone of Oxidation of Sulfide Ores. XV. Synthetic Analogue of Alfredopetrovite – Composition, Properties, Stability Limits	
K. L. Ushakova, M. V. Charykova, V. G. Krivovichev, N. M. Efimenko, N. V. Platonova, V. N. Bocharov, and A. S. Mazur	1
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Ore Mineralization of the Gold-Bearing Kutyn Deposit, Khabarovsk Region	
A. M. Azarian, E. V. Badanina, and I. S. Anisimov	16
Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Systems and Some Aspects of Genesis	
V. G. Krivovichev, K. A. Kuksa, P. B. Sokolov, O. Yu. Marakhovskay, and M. E. Klimacheva	37
Minerals of the Tourmaline Supergroup from Rare Metal Pegmatites of the Voronya Tundra (Kola Peninsula, Russia)	
N. I. Ponomareva, V. V. Gordienko, N. O. Melyansov	50
Crystallization of Jarosite from Sulfate-Phosphate Gel in the Shelkandy Occurrence of Phosphate Mineralization, South Urals	
N. V. Chukanov, A. V. Kasatkin, D. A. Varlamov, V. N. Ermolaeva, S. V. Kolisnichenko, and F. Nestola	75
Alumosulfate-Phosphates from Quartzite-Sandstones and Quartz Veins of the Chernaya Mount (the Circumpolar Urals)	
N. Yu. Nikulova, N. V. Sokerina, O. V. Grakova, I. V. Kozyreva, and V. N. Filippov	86
Langbeinite-Group Minerals and Vanthoffite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka)	
M. O. Bulakh, I. V. Pekov, N. N. Koshlyakova, S. N. Britvin, and M. A. Nazarova	96
HISTORY OF THE SCIENCE	
Dispute About the Shungite	
O. V. Martirosyan	123

-

ТЕРМОДИНАМИКА АРСЕНАТОВ, СЕЛЕНИТОВ И СУЛЬФАТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД. XV. СИНТЕТИЧЕСКИЙ АНАЛОГ АЛЬФРЕДОПЕТРОВИТА – СОСТАВ, СВОЙСТВА, ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ

© 2022 г. К. Л. Ушакова^{1, *}, д. чл. М. В. Чарыкова¹, почетный член В. Г. Кривовичев¹, Н. М. Ефименко¹, д. чл. Н. В. Платонова¹, д. чл. В. Н. Бочаров¹, А. С. Мазур¹

> ¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: k.ushakova@spbu.ru

> > Поступила в редакцию 31.03.2022 г. После доработки 04.04.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Целью данного исследования является синтез шестиводного селенита алюминия $Al_2(SeO_3)_3$ · $6H_2O$ (аналог минерала альфредопетровита) и изучение его растворимости в воде. $Al_2(SeO_3)_3$ · $6H_2O$ был синтезирован из растворов $AlCl_3$ и Na_2SeO_3 при комнатной температуре и атмосферном давлении. Полученные образцы анализировались с помощью порошковой дифрактометрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии, энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и комплексного термического анализа. Растворимость определяли методом изотермического насыщения в ампулах при 25 °C. Произведения растворимости были рассчитаны с использованием программного пакета Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8). В результате расчета получена средняя величина $lg\Pi P[Al_2(SeO_3)_3·6H_2O] = -28.3 \pm 0.5$. Построена диаграмма в координатах Eh–pH для системы $Al-Se-H_2O$, с помощью которой проведен анализ устойчивости альфредопетровита в приповерхностных обстановках.

Ключевые слова: минералы селена, селениты, альфредопетровит, селен, алюминий **DOI:** 10.31857/S0869605522030108

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих статьях серии "Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд" (Кривовичев и др., 2010, 2011; Чарыкова и др., 2012, 2013, 2015) нами были рассмотрены системы Me–Se–H₂O с типичными для зон окисления селенсодержащих сульфидных руд элементами (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Hg). Для оценки устойчивости природных соединений селена в приповерхностных обстановках был использован метод компьютерного моделирования с построением Eh–pH диаграмм. Позднее, в работах (Charykova, Krivovichev, 2017; Krivovichev et al., 2017) мы расширили круг рассматриваемых систем Me–Se–H₂O и построили диаграммы Eh–pH также для систем с As, Bi, Sb, Al и Ca.

Все изученные системы Me–Se– H_2O можно разделить на три группы. Первая группа включает элементы (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Pb), для которых в природе найдены как селениды (наименее подвижные, практически нерастворимые и биологически недоступные), так и селениты (более подвижные, в основном более растворимые и биоло-

гически усваиваемые). Элементы второй группы систем $Me-Se-H_2O$ (Me = As, Sb, Bi, Ag, Hg, Zn, Cd) в природе, как правило, встречаются в виде селенидов и, за исключением редких находок в более сложных системах (фавроит PbBiCu₆O₄(SeO₃)₄(OH)·H₂O и франсисит $Cu_3Bi(SeO_3)_2O_2CI)$, не образуются в зонах окисления сульфидных руд. Открытый сравнительно недавно минерал цинкоменит, ZnSeO₃ (Pekov et al., 2016) относится к другой системе (Zn-Se-O), поскольку условия его нахождения весьма специфичны — он образуется при повышенных температурах и встречается в продуктах фумарольных возгонов в ассоциации с минералами, не содержащими конституционную или кристаллизационную воду. Отметим, что в приповерхностных P-T условиях термодинамически устойчивы водосодержащие селениты цинка (Чарыкова и др., 2013). Что касается селенитов цинка и кадмия с добавочными ионами (софиит Zn₂(SeO₃)Cl₂, прюиттит K₂Pb₃Zn₂Cu₁₂O₄(SeO₃)₄Cl₂₀, бёрнсит KCdCu₇(SeO₃)₂O₂Cl₉), то их находки также относятся к продуктам фумарол. Наконец, для двух систем Me-Se- H_2O (Me = Ca, Al) в природе найдены соединения с селеном только в виде водосодержащих селенитов – это нестолаит (CaSeO₃·H₂O) и альфредопетровит (Al₂(SeO₃)₃·6H₂O). Система Al-Se-H₂O и синтетический аналог альфредопетровита являются предметом исследования в настоящей работе.

Альфредопетровит, шестиводный селенит алюминия (Al₂(SeO₃)₃·6H₂O), был найден на месторождении Эль Драгон (El Dragon) Боливия (Kampf et al., 2016). Этот редкий минерал встречается в ассоциации с селенитами меди, свинца и никеля, а также с минералами алюминия — аллофаном (Al₂O₃)(SiO₂)_{1.3-2}·2.5–3H₂O и фельшёбаниитом Al₄(SO₄)(OH)₁₀·5H₂O.

Термодинамические данные для шестиводного селенита алюминия крайне немногочисленны. В статье Г. Господинова (Gospodinov, 1991) изучена растворимость твердых фаз, образующихся в системе Al_2O_3 —SeO₂— H_2O при 100 °C, но не рассчитаны значения произведений растворимости. Указано только, что "растворимость $Al_2(SeO_3)_3$ · $6H_2O$ незначительна и увеличивается с увеличением концентрации SeO₂ в жидкой фазе". Произведение растворимости селенита алюминия при 25 °C ($lg\Pi P = -31.1$) приведено в работе (Popova et al., 1986). Однако, как сказано в самом полном и авторитетном справочнике по термодинамике селена (Olin et al., 2005), эта величина не может быть принята как достоверная и нуждается в проверке и уточнении, т.к. авторы не приводят в своей работе исходные экспериментальные данные и оценку точности определения произведения растворимости. К тому же формула селенита алюминия в этой работе (Popova et al., 1986) указана как $Al_2(SeO_3)_3$, и нет уверенности, что речь идет именно о шестиводном кристаллогидрате.

Альфредопетровит является очень редким минералом и встречается в чрезвычайно малых количествах. Поэтому, как и в других подобных случаях, для исследования термодинамических свойств минерала не может быть использован природный материал. Отсюда возникает необходимость синтеза аналога альфредопетровита в лабораторных условиях, его идентификации и последующего экспериментального определения растворимости, что и явилось целью настоящей работы.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Синтез

За основу синтеза Al₂(SeO₃)₃·6H₂O была взята методика, описанная в работе (Савченко, Тананаев, 1968). Синтез выполнялся медленным смешиванием двух водных растворов (концентрация 0.03 моль/л) AlCl₃·6H₂O и Na₂SeO₃ при комнатной температуре и атмосферном давлении. В результате выпадал белый осадок селенита алюминия, который выдерживали в течение недели в маточном растворе, затем промывали

дистиллированной водой, фильтровали и просушивали сначала при комнатной температуре, а затем дополнительно при 50 °C до постоянной массы. Всего проведено 10 синтезов, что позволило получить количество вещества, достаточное для его идентификации и изучения различными методами, а также экспериментального определения растворимости.

1.2. Методы исследования

Идентификация полученного вещества проводилась методом рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре UltimaIV (Rigaku), излучение рентгеновской трубки Cu $K_{\alpha_{1+2}}$, длины волн λ Cu $K_{\alpha_1} = 1.54059$ Å и λ Cu $K_{\alpha_2} = 1.54443$ Å, режим работы трубки 40 кВ/30 мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг–Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, интервал углов дифракции 2 $\theta = 3^{\circ}-75^{\circ}$, шаг сканирования 0.02°, скорость съемки 2 град/мин, T = 25 °C, атмосфера – воздух. Образцы готовили сухим прессованием исследуемого вещества в низкофоновую кювету из монокристаллического кремния. Идентификация фаз проводилась при помощи программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2020). Расчет параметров элементарной ячейки проводился методом Паули в программном комплексе TOPAS 5 с использованием структурных данных для Al₂(SeO₃)₃·6H₂O из базы Inorganic Crystal Structure Database (ICSD 2021/1).

Фазовый состав синтезированного образца дополнительно исследовался методом ЯМР на спектрометре Bruker Avance III 400 WB. Вещество помещалось в цилиндрический ротор с внешним диаметром 4 мм, вращалось в постоянном магнитном поле под магическим углом с частотами 15 и 12.5 кГц; исследования проводились на ядрах ¹H и ²⁷Al (резонансная частота 400.2 и 104.3 МГц, соответственно); для возбуждения резонанса использовалась одноимпульсная последовательность с длительностью возбуждающего импульса 2.5 и 4.5 мкс, релаксационной задержкой 30 и 2 с, количеством накоплений 8 и 1024 для соответствующих ядер. В качестве внешних референсов использовались тетраметилсилан для ¹H спектров и 1M·D₂O раствор AlCl₃ для ²⁷Al спектров. Для ядер ²⁷Al были так же зарегистрированы 2D MQMAS спектры ЯМР.

Для изучения микроморфологии синтезированных образцов и определения их химического состава использовался электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа.

Дополнительная идентификация соединения и исследование характера связей в нем проводилось с помощью методов инфракрасной и рамановской спектроскопии. Регистрация ИК-спектров выполнялась на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 в КВг таблетке. Условия съемки: разрешение 1 см⁻¹, диапазон измерений 370–4000 см⁻¹, сканирование со скоростью 64 см⁻¹/мин. Рамановские спектры были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Источником возбуждения служил Ar ионный лазер с рабочей частотой 514 нм и мощностью 50 мВт. Спектральное разрешение 2 см⁻¹, диапазон измерений 70–4000 см⁻¹. Для улучшения соотношения сигнал/шум происходило накопление сигнала в течение 5 с с десятью повторами.

Для определения областей термической устойчивости образцов применялся комплексный термический анализ. Он проводился на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter, позволяющем одновременно определять потери массы (термогравиметрический анализ) и тепловые эффекты (дифференциальная сканирующая калориметрия) при линейном программированном изменении температуры. Съемка образцов проходила в интервале температур от 25 до 1000 °C с шагом 10°/мин, использовался корундовый тигель. Обработка результатов проводилась в программе NETZSCH Proteus Thermal analisis v. 5.2.1.



Рис. 1. Дифактограмма синтезированного Al₂(SeO₃)₃·6H₂O (образец № 5). **Fig. 1.** Representative XRD pattern of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O (sample #5).

Для определения произведения растворимости использовался метод изотермического насыщения: небольшие количества твердой фазы переносили в колбы, заливали растворами с различным значением pH и помещали в термостатируемый шейкер при температуре 25 °C. Исходные значения pH были выбраны равными 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, использовались растворы серной и азотной кислот. Отбор проб насыщенных растворов проводился через 15 сут и через 30 или 45 сут – для подтверждения установления равновесия. Концентрации Al и Se в растворах определяли методом ICP MS на масс-спектрометре Agilent 7700х. После окончания эксперимента осадок отделяли центрифугированием и фильтрованием и исследовали методом порошковой рентгенографии.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ был выполнен для всех синтезированных образцов; полученные дифрактограммы оказались практически идентичными и соответствующими альфредопетровиту (Al₂(SeO₃)₃·6H₂O, PDF-2 № 01-081-1483), без примеси дополнительных фаз. Одна из дифрактограмм в качестве примера представлена на рис. 1. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки Al₂(SeO₃)₃·6H₂O. Как видно из таблицы, они хорошо согласуются с литературными данными (Morris et al, 1991; Kampf et al, 2016).

2.2. Ядерный магнитный резонанс

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения синтезированных образцов $Al_2(SeO_3)_3$ ·6H₂O. Рентгеноспектральный микроанализ показал присутствие в синтезированном веществе только Al, Se и O, за исключением одного образца, в котором присутствуют следы Cl — по всей видимости, это связано с тем, что синтез производился из раствора хлорида алюминия. Однако, поскольку соотношение атомных содержа-

Параметры элементарной ячейки	Наши данные (средние значения)	Kampf et al., 2016	Morris et al., 1991
Пространственная группа		$P\overline{6}2c$	
<i>a</i> , Å	8.787 ± 0.004	8.7978	8.8020
<i>c</i> , Å	10.692 ± 0.005	10.7184	10.7070

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки $Al_2(SeO_3)_3$ ·6H₂O **Table 1.** Unit cell parameters $Al_2(SeO_3)_3$ ·6H₂O

ний селена и алюминия в синтезированных образцах $Al_{2}(SeO_{3})_{3}$. 6H₂O не вполне соответствует стехиометрическому, была проведена дополнительная проверка возможного присутствия аморфной примеси, не проявляющейся при рентгенофазовом анализе например, гидроксида или основной соли алюминия. Подобная проблема, характерная для синтеза солей алюминия, упоминается в статье (Majzlan et al., 2018). Авторы этой работы для подтверждения фазовой чистоты синтезированного ими аналога мансфельдита (AlAsO₄·2H₂O) используют метод ядерного магнитного резонанса 27 Al. Мы также использовали этот метод, проведя измерения ЯМР-спектров и для атомов ²⁷Аl, и для протонов. Спектры были получены для трех синтезированных образцов, до и после эксперимента по растворимости, они оказались идентичны. В качестве примера на рис. 3 представлены спектры для одного из них. На рис. 3, а показан спектр ЯМР на ядрах ²⁷Аl. Видно, что спектр представляет собой изотропную линию центрального перехода около 2.9 м. д. с набором сателлитов вращения, огибающая которых характерна для спектров ядер, обладающих квадрупольным моментом, в условиях квадрупольных взаимодействий первого рода. На рис. 3, б показан MQMAS спектр ЯМР на ядрах ²⁷Аl. Видно, что на спектре представлена единственная компонента около того же значения химического сдвига по оси f_1 , которая соответствует резонансу без вклада квадрупольных взаимодействий. На рис. 3, в показан спектр ЯМР на ядрах ¹Н. Видно, что спектр состоит из двух компонент около 4.8 и 8.7 м. д., кроме того, показаны первые сателлиты вращения изотропных линий. Линии могут относиться к протонам воды, сорбированным на поверхности частиц и структурной воде соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что в синтезированном образце присутствует только одна фаза, содержащая алюминий и кристаллизационную воду.



Рис. 2. СЭМ изображение синтезированного Al₂(SeO₃)₃·6H₂O. **Fig. 2.** Secondary electron images of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O.



Рис. 3. Спектры ЯМР синтезированного $Al_2(SeO_3)_3$ ·6 H_2O : a - 1D ²⁷Al спектр ЯМР; $\delta - 2D$ MQMAS ²⁷Al спектр ЯМР; $\delta - 1D$ ¹H спектр ЯМР.

Fig. 3. NMR spectra of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O: $a - 1D^{27}$ Al NMR spectrum; $\delta - 2D$ MQMAS ²⁷Al NMR spectrum; $\delta - 1D^{1}$ H NMR spectrum.

2.3. ИК- и рамановская спектроскопия

Дополнительная идентификация вещества проводилась с использованием методов колебательной спектроскопии. На рис. 4 и 5 приведены рамановский и ИК-спектры синтезированного аналога альфредопетровита. Сравнение наших результатов с данными для синтетического $Al_2(SeO_3)_3$ · GH_2O , полученными в работах (Тананаев и др., 1976; Morris et al., 1991; Ratheesh et al., 1997), а также отнесение полос можно видеть в табл. 2. Пики в районе 700–900 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям селенит-иона, 300–500 см⁻¹ – деформационным колебаниям. Полосы в интервале 526–580 см⁻¹ соответствуют колебаниям Al–O. Волновые числа меньше 300 см⁻¹ характеризуют решеточные колебания. Широкий контур в водной области свидетельствует об образовании сильных и многообразных водородных связей (Ratheesh et al., 1997). Также в ИК-спектре присутствуют полосы в районе деформационных колебаний воды.

2.4. Комплексный термический анализ

Термическая устойчивость шестиводного селенита алюминия впервые была исследована в работе (Тананаев и др., 1976). Авторы приводят следующие температурные интервалы эндотермических эффектов: 120–210 °C (дегидратация), 420–600 °C



Рис. 4. Рамановский спектр синтезированного Al₂(SeO₃)₃·6H₂O. **Fig. 4.** Raman spectrum of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O.

(частичное разложение с выделением SeO₂), 630–680 °C (полное разложение до оксида алюминия). При этом они отмечают, что для образца, полученного методом гидротермального синтеза, температуры дегидратации и разложения оказались заметно выше. В статье (Morris et al., 1991) подробных данных термического анализа не приводится, но упоминается о дегидратации Al₂(SeO₃)₃·6H₂O в районе 190 °C. Наконец, подробное исследование поведения Al₂(SeO₃)₃·6H₂O при нагревании выполнено Г. Господиновым (Gospodinov, 1991). Им отмечены на термограмме эндотермические пики при 160, 255, 475, 562 и 715 °C и предложена схема термических превращений исходного вещества, которая приводится ниже в виде составленных нами реакций:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}^{\uparrow}, \\ \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}^{\uparrow}, \\ \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 &\rightarrow \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O} + \text{SeO}_2^{\uparrow}, \\ \text{Al}_2(\text{SeO}_3)_2\text{O} &\rightarrow \text{Al}_2(\text{SeO}_3)\text{O}_2 + \text{SeO}_2^{\uparrow}, \\ \text{Al}_2(\text{SeO}_3)\text{O}_2 &\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SeO}_2^{\uparrow}. \end{aligned}$$



Рис. 5. ИК-спектр синтезированного Al₂(SeO₃)₃·6H₂O. **Fig. 5.** IR-spectrum of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O.

Наши данные комплексного термического анализа (TG, DTG и DSC кривые при нагревании до 1000 °C) представлены на рис. 6. В целом наблюдается их согласие с литературными данными. Как видно из графика, первый этап потери массы, сопровождающийся эндотермическим эффектом и, очевидно, связанный с потерей воды, происходит при 125–220 °C. Потеря массы на этом этапе составляет 19.74%, что достаточно близко к расчетному значению согласно уравнению реакции $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2(SeO_3)_3 + 6H_2O$ (19.9%). Следующая потеря массы происходит в интервале температур 320–683 °C. На кривой DSC при этом наблюдаются два эндотермических эф-

Tuble 2. Horadio		500373 01120	, em una	ound assign	mentes				
Раманово	ский спектр		ИК-спектр						
наши данные	Ratheesh, 1997	наши данные	Тананаев и др., 1976	Morris et al., 1991	Ratheesh, 1997	частот			
3120, 2910, 2455	3165, 3024	3118, 2503	3500	3320	3286-2900	ν_1,ν_3H_2O			
	1640	1659, 1632	1650	1652	1638	$v_2 H_2 O$			
	1329	1423		1362	1372	ν О-НО			
872	874, 831	863	860	860	857	$v_1 \operatorname{SeO}_3$			
796, 749, 722	750, 722, 704	777	780	775	770	$v_3 SeO_3$			
545, 526	566, 542, 532	577, 547	580, 550	560	570, 546	v Al-O			
457, 421, 407	439, 412	474	475	475	460, 421	$v_2 SeO_3$			
363, 342, 304	347, 329, 310				372, 360, 310	$v_4 SeO_3$			
229-89	232, 191, 174, 123, 110, 92, 74				295, 241, 221	Решеточные колебания			

Таблица 2. Колебательный спектр $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O$, см⁻¹ и отнесение полос **Table 2.** Vibrational spectrum of $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O$, сm⁻¹ and band assignments



Рис. 6. ТГ (зеленая), ДТГ (пунктир) и ДСК (синяя) кривые синтезированного Al₂(SeO₃)₃·6H₂O. **Fig. 6.** TG (green), DTG (dotted) and DSC (blue) curves of synthesized Al₂(SeO₃)₃·6H₂O.

фекта, очевидно, связанные с различными стадиями разложения селенита алюминия с выделением SeO₂. Суммарная потеря массы составляет 80.81%, что соответствует полному разложению Al₂(SeO₃)₃·6H₂O до Al₂O₃ (расчетное значение 81.2%).

2.5. Определение произведения растворимости

Для подавления гидролиза ионов Al³⁺ определение растворимости выполнялось в растворах кислот (серной и азотной). Предварительная серия экспериментов была проведена для исходных значений рН 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0. Небольшое количество Al₂(SeO₃)₃·6H₂O заливали раствором и встряхивали в термостатируемом шейкере. Первые пробы растворов отбирали через 15 сут, вторые – через 30 или 45 сут. В этих растворах методом ICP MS определяли концентрации Se и Al. Время проведения эксперимента было выбрано с учетом результатов работы (Rai et al., 2005), посвященной изучению растворимости селенита железа и показавшей, что в аналогичных кислых растворах уже через две недели концентрации определяемых элементов достигают значений, близких к равновесным. По окончании эксперимента осадок исследовали методом порошковой рентгенографии для подтверждения того, что в ходе взаимодействия с раствором состав твердой фазы не изменился (рис. 7). Результаты предварительных экспериментов показали, что оптимальными являются исходные значения pH растворов 1.5, 2 и 2.5. Более низкое значение (pH 1) привело к полному растворению твердой фазы, а при более высоких значениях в ходе насыщения раствора возникает опасность осаждения гидроксида или основной соли алюминия.

Полученные экспериментально составы насыщенных растворов были использованы в качестве брутто-концентраций для расчета произведения растворимости альфредопетровита. Расчет проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8). Коэффициенты активности вычислялись по расширенному уравнению Дебая—Хюккеля (уравнение B-dot), что для данных значений ионной силы вполне корректно. Расчет выполнен с учетом образования в растворе различных форм диссоциации селенистой кислоты, гидроксокомплексов



Рис. 7. Рентгенограммы образцов твердой фазы после эксперимента по растворимости (при исходных значениях pH растворов 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0).

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of solid phase samples after solubility experiment (at the initial pH values of solutions 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0).

алюминия и, в случае с раствором серной кислоты, комплексов алюминия и сульфатионов. Брутто- концентрации сульфат- и нитрат-ионов задавали исходя из начальных значения pH. Результатами расчета являются концентрации равновесных форм в растворе, их коэффициенты активности и логарифмы активностей. Поскольку растворы являются насыщенными относительно $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O$ произведение активностей ионов Al^{3+} и SeO_3^{2-} (а также воды) в степенях, равных их коэффициентам в формуле, должно быть равно произведению растворимости альфредопетровита, или в логарифмической форме $lg\PiP[Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O] = 2lga(Al^{3+}) + 3lga(SeO_3^{2-}) + 6lga(H_2O). Сле$ дует отметить, что активность воды для растворов малорастворимых солей может бытьпринята равной единице.

Концентрации насыщенных растворов и результаты расчета произведения растворимости приведены в табл. 3. В результате расчета получена средняя величина $lg\Pi P[Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O] = -28.3 \pm 0.5$, т.е. полученное нами произведение растворимости альфредопетровита оказалось на 3 порядка выше величины, приведенной в работе (Ророva et al, 1986).

2.6. Стабильность альфредопетровита в зоне гипергенеза

Полученное значение произведения растворимости альфредопетровита (lgПP= –28.3) использовано для оценки условий его формирования в зоне окисления селенсодержащих сульфидных руд. На рис. 8 приведена диаграмма Eh–pH системы Al–Se–H₂O, расчет и построение которой проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа Act2). Использование при расчете получен-

Исходный	рН после	Концентрация в насып	ценном растворе, мг/л	1gΠP[A1_(SeO_)_6H_O]
pH	насыщения	Al	Se	Igm [Ai2(3003)301120]
1.5 (HNO ₃)	2.01	583	2463	-28.1
$2 (H_2 SO_4)$	2.61	139	500	-27.8
2 (HNO ₃)	2.44	161	586	-28.4
2.5 (HNO ₃)	3.09	31	104	-28.9

Таблица 3. Результаты определения растворимости синтетического аналога альфредопетровита при 25 °C **Table 3.** Results of solubility measurements of synthesized analogue of alfredopetrovite at 25 °C

ного в настоящей работе значения lgПP привело к значительному уменьшению области устойчивости альфредопетровита по сравнению с диаграммой, построенной нами ранее (Krivovichev et al., 2017) с использованием литературных данных (Popova et al., 1986).

Диаграмма Eh-pH системы Al-Se-H₂O построена для суммарных активностей химических элементов в растворах $a_{\Sigma Se} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma Al} = 10^{-3}$. При меньших значениях активности селена поле устойчивости альфредопетровита на диаграмме вырождается в линию или вообще исчезает. Из рис. 8, видно, что, наиболее распространенным минералом в рассматриваемой системе является гиббсит (Al(OH)₃), поле устойчивости которого определяется только значениями pH минералообразующей среды. Так, в кислых растворах при pH 3.65 протекает следующая реакция:

$$AI^{3+} + 3H_2O = AI(OH)_3 \downarrow + 3H^+,$$
 (1)

а в щелочных условиях рН 11.2 происходит разложение гиббсита:

$$Al(OH)_3 + H_2O = Al(OH)_4^- + H^+.$$
 (2)

Образование альфредопетровита происходит из кислых растворов с увеличением окислительно-восстановительного потенциала согласно двум реакциям. Первая реакция отвечает условиям образования мономинерального альфредопетровита:

$$2AI^{3+} + 3Se + 15H_2O = AI_2(SeO_3)_36H_2O + 18H^+ + 12\overline{e},$$
(3)

а вторая – ассоциации альфредопетровита с гиббситом:

$$2AI(OH)_{3} + 3Se + 9H_{2}O = AI_{2}(SeO_{3})_{3}6H_{2}O + 12H^{+} + 12\overline{e}.$$
 (4)

В окислительно-восстановительных условиях, отвечающих стабильности аниона HSeO₃, устойчивость альфредопетровита зависит от кислотности среды и определяется двумя реакциями: разложение альфредопетровита при pH менее 2.87

$$Al_{2}(SeO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O + 3H^{+} = 2Al^{3+} + 3HSeO_{3}^{-} + 6H_{2}O,$$
(5)

и замещение альфредопетровита гиббситом при рН более 4.44:

$$Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3HSeO_3^- + 3H^+.$$
 (6)

И, наконец, по мере увеличения окислительно-восстановительного потенциала до условий, отвечающих стабильности селенат-аниона, альфредопетровит растворяется согласно следующим уравнением реакций:

$$Al_{2}(SeO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O = 2Al^{3+} + 3SeO_{4}^{-} + 3H_{2}O + 6H^{+} + 6\overline{e},$$
(7)



Рис. 8. Диаграмма Eh-pH системы Al–Se–H₂O при 25 °C и активностях компонентов $a_{\Sigma Se} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma Al} = 10^{-3}$. Цифрами обозначены уравнения химических реакций (пояснения в тексте). **Fig. 8.** Eh-pH diagrams of the Al–Se–H₂O system at 25 °C and the activities of the components: $a_{\Sigma Se} = 10^{-3}$, $a_{\Sigma Al} = 10^{-3}$. The numbers indicate the equations of chemical reactions (explanations in the text).

$$Al_{2}(SeO_{3})_{3} \cdot 6H_{2}O + 3H_{2}O = 2Al(OH)_{3} + 3SeO_{4}^{-} + 12H^{+} + 6\overline{e}.$$
 (8)

Таким образом, устойчивость альфредопетровита в приповерхностных обстановках может быть количественно объяснена изменениями окислительно—восстановительного потенциала и кислотности-основности минералообразующей среды. Именно эти параметры определяют его осаждение и стабильность в природных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие основные результаты.

1. Синтезирован аналог альфредопетровита (Al₂(SeO₃)₃·6H₂O), проведена его идентификация методом порошковой дифрактометрии и спектроскопическими методами, рассчитаны параметры элементарной ячейки, определена область термической устойчивости.

2. Определена растворимость синтетического аналога альфредопетровита $Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и рассчитано значение произведения растворимости $lg\Pi P[Al_2(SeO_3)_3 \cdot 6H_2O] = -28.3 \pm 0.5$.

3. Проведены термодинамические расчеты минеральных равновесий в системе Al– Se– H_2O и построена диаграмма Eh–pH, с помощью которой определены основные физико-химические параметры (pH, Eh, активности компонентов), определяющие устойчивость альфредопетровита в зонах окисления обогащенных селеном сульфидных руд.

В заключение отметим, что важность изучения условий образования альфредопетровита в первую очередь обусловлена тем, что в состав минерала входит алюминий один из наиболее распространенных элементов земной коры. В связи с этим, необходимо при изучении миграции селена в приповерхностных обстановках учитывать возможность его осаждения в виде малорастворимого водосодержащего селенита. В первую очередь это относится к корам выветривания алюмосиликатных пород, в которых возможно образование альфредопетровита при наличии селена в поверхностных или грунтовых водах. Необходимо также изучение взаимосвязей этой фазы с рядом более распространенных вторичных минералов селена (кобальтоменита, альфельдита, мандариноита и др.) для оценки возможной роли алюминия в рассеивании селена в зоне гипергенеза. Отсутствие находок альфредопетровита в корах выветривания алюмосиликатных пород обусловлено сложностями его диагностики (предположительно, белые мелоподобные образования), что требует постановки специальных минералого-геохимических исследований.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ "Геомодель", "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Магнитно-резонансные методы исследования". Авторы выражают благодарность Н.С. Власенко, О.Г. Бубновой и Е.Л. Фокиной за помощь в проведении инструментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh−pH для систем Me−Se−H₂O (Me=Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // 3PMO. **2010**. № 4. C. 1–15.

Кривовичев В.Г., Тарасевич Д.А., Чарыкова М.В., Бритвин С.Н., Сийдра О.И., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. V. Халькоменит и его синтетический аналог, свойства и условия образования // ЗРМО. 2011. № 4. С. 1–8.

Савченко Г.С., Тананаев И.В., Володина А.Н. Исследование процесса образования, состава и некоторых свойств селенитов алюминия, галлия и индия // Неорганические материалы. **1968**. Т. 4. № 3. С. 369–380.

Тананаев И.В., Володина А.Н., Большакова Н.К., Петров К.И. Синтез и изучение свойств селенитов алюминия // Неорганические материалы. **1976**. Т. 12. № 12. С. 2212.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Яковенко О.С., Семенова В.В., Семенов К.Н., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов альфельдита и кобальтоменита при 25 °С // ЗРМО. **2012**. № 1. С. 22–32.

Чарыкова М.В., Фокина Е.Л., Климова Е.В., Кривовичев В.Г., Семенова В.В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IX. Физико-химические условия образования и термическая устойчивость селенитов цинка // ЗРМО. **2013**. № 5. С. 11–20.

Чарыкова М.В., Вишневский А.В., Кривовичев В.Г., Иванова Н.М., Платонова Н.В., Фокина Е.Л., Семенова В.В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XII. Минеральные равновесия в системе Cd–Se–H₂O при 25 °C // 3PMO. **2015**. № 5. C. 33–47. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulphates in the Zone of Oxidation of Sulfide Ores. XV. Synthetic Analogue of Alfredopetrovite – Composition, Properties, Stability Limits

K. L. Ushakova^{*a*}, *, M. V. Charykova^{*a*}, V. G. Krivovichev^{*a*}, N. M. Efimenko^{*a*}, N. V. Platonova^{*a*}, V. N. Bocharov^{*a*}, and A. S. Mazur^{*a*}

^aSaint Petersburg State University, Institute of Earth Science, p. Dekabristov, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia *e-mail: k.ushakova@spbu.ru

The purpose of this study is the synthesis of hexahydrate aluminum selenite $Al_2(SeO_3)_3$: 6H₂O (analogous to the mineral alfredopetrovite) and the study of its solubility in water. Al₂(SeO₃)₃:6H₂O was synthesized from AlCl₃ and Na₂SeO₃ solutions at room temperature and atmospheric pressure. The obtained samples were studied using powder diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and complex thermal analysis. Solubility was determined by isothermal saturation in ampoules at 25 °C. Solubility products were calculated using Geochemist's Workbench software package (GMB 9.0, SpecE8 program). As a result of the calculation, the average value $\lg K_{sp}[Al_2(SeO_3)_3 \ 6H_2O] = -28.3 \pm 0.5$ was obtained. An Eh– pH dagram was constructed for the Al–Se–H₂O system, which was used to analyze the stability of alfredopetrovite in near-surface conditions.

Keywords: selenite minerals, alfredopetrovite, selenium, aluminum

REFERENCES

Charykova M.V., Krivovichev V.G., Yakovenko O.S., Semenova V.V., Semenov K.N., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. VI. Solubility of synthetic analogs of ahlfeldite and cCobaltomenite at 25 °C. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2012.** N 1. P. 22–32 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2012.** Vol. 54. № 8. P. 638– 646).

Charykova M.V., Fokina E.L., Klimova E.V., Krivovichev V.G., Semenova V.V. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. IX. Physicochemical formation conditions and thermal stability of zinc selenites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2013**. N 5. P. 11–20 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2014**. Vol. 56. № 7. P. 546–552).

Charykova M.V., Vishnevskiy A.V., Krivovichev V.G., Fokina E.L., Ivanova N.M., Platonova N.V., Semenova V.V. Thermodynamics of arsenates, selenites and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: XII. Mineral equilibria in the Cd—Se—H₂O system at 25 °C. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2015**. № 5. P. 33–47 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2016**. Vol. 58. № 8. P. 636– 645).

Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – a review. *Miner. Petrol.* **2017**. Vol. 111. N 1. P. 121–134.

Gospodinov G.G. Regularities in the formation of selenites in the three-component system Al_2O_3 -Se O_2 -H₂O and their properties. *Thermochim. Acta.* **1991**. Vol. 180. P. 169–176.

Holzheid A., Charykova M.V., Krivovichev V.G., Ledwig B., Fokina E.L., Poroshina K.L., Platonova N.V., Gurzhiy V.V. Thermal behavior of ferric selenite hydrates ($Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $Fe_2(SeO_3)_3 \cdot 5H_2O$) and the water content in the natural ferric selenite mandarinoite. *Chemie der Erde*. **2018**. Vol. 78. P. 228–240.

Kampf A.R., Mills S.J., Nash B.P., Thorne B., Favreau G. Alfredopetrovite, a new selenite mineral from the El Drago 'n mine, Bolivia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 479–484.

Krivovichev V.G., Charykova M.V., Yakovenko O.S., Depmeir W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. IV. Eh–pH diagrams of the systems Me–Se– H_2O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 298 K. *Zapiski RMO* (*Proc. Russian Miner. Soc.*). **2010**. N 4. P. 1–15 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2011**. Vol. 53. No 7. P. 514–527).

Krivovichev V.G., Tarasevich D.A., Charykova M.V., Britvin S.N., Siidra O.I., Depmeier W. Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores. V. Chalkomenite and its synthetic analogue, properties and conditions of formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2011**. N 4. P. 1–8 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2012**. Vol. 54. № 7. P. 498– 502). Krivovichev V.G., Charykova M.V., Vishevsky A.V. The Thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments. *Minerals*. **2017**. Vol. 7. N 10. P. 188.

Majzlan J., Nielsen U.G., Dachs E., Benisek A., Drahota P., Kolitsch U., Herrmann J., Bolanz R., Stevko M. Thermodynamic properties of mansfieldite (AlAsO₄·2H₂O), angelellite ($Fe_4(AsO_4)_2O_3$) and kamarizaite ($Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3$ ·3H₂O). *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82(6). P. 1333–1354.

Morris R.E., Harrison W.T.A., Stuck G.D., Cheetham A.K. The syntheses and crystal structures of two novel aluminum selenites, Al₂(SeO₃)₃·6H₂O and AlH(SeO₃)₂·2H₂O. *J. Solid State Chem.* Vol. 94. **1991**. P. 227–235.

Olin A., Nolang B., Osadchii E.G. Ohman L.-O., Rosen E. Chemical thermodynamics of Selenium. Amsterdam: Elsevier, 2005. 851 p.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Chukanov N.V., Lykova I.S., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Y. Zincomenite, ZnSeO₃, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 997–1004.

Popova E., Slavtscheva J., Gospodinov G. Untersuchung der Löslichkeit einiger Phasen des Systems M₂O₃–SeO₂–H₂O der Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems der Elemente. *Z. Chem.* **1986**. Vol. 26. P. 342–343.

Rai D., Felmy A.R., Moore D.A. The solubility product of crystalline ferric selenite hexahydrate and the complexation constant of $FeSeO_{7}^{+}$. *J. Solid State Chem.* **1995**. Vol. 24. P. 735–752.

Ratheesh R., Suresh G., Nayar V.U., Morris R.E. Vibrational spectra of three aluminium selenities Al₂(SeO₃)₃·3H₂O, Al₂(SeO₃)₃·6H₂O and AlH(SeO₃)₂·H₂O. *Spectrochimica Acta.* Part A. **1997**. P. 1975–1979.

Savchenko G.S., Tananaev I.V., Volodina A.N. Investigation of the formation process, composition and some properties of selenites of aluminum, gallium and indium. *Inorganic materials.* **1968**. Vol. 4. N 3. P. 369–380 (*in Russian*).

Tananaev I.V., Volodina A.N., Bolshakova N.K., Petrov K.I. Synthesis and study of properties of aluminum selenites. Inorganic materials. **1976**. Vol. 12. N 12. P. 2212–2215 (in Russian). = МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД ЗОЛОТОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУТЫН (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

© 2022 г. А. М. Азарян^{1, 2, *}, д. чл. Е. В. Баданина¹, И. С. Анисимов²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ²АО "Полиметалл Инжиниринг", просп. Народного Ополчения, 2, Санкт-Петербург, 198216 Россия *e-mail: adel-sagitova@vandex.ru

> Поступила в редакцию 27.09.2021 г. После доработки 13.04.2022 г. Принята к публикации 15.04.2022 г.

В статье приведены первые результаты минералогических исследований золотоносных квари-карбонат-серицитовых метасоматитов месторождения Кутын. Хабаровский край. Изучены минеральные ассоциации с самородным золотом, вариации его форм, размеров и химического состава. Установлено, что самородное золото пробностью 650-780 ‰ ассоциирует со Sb-содержащим арсенопиритом, пиритом, блеклыми рудами, галенитом, гесситом. Более высокопробное золото (810-850 ‰) выполняет трещинки в арсенопирите. Пробность золота из кварцевых прожилков составляет 730-770 ‰. Теллуридная минерализация представлена гесситом, алтаитом, петцитом, штютцитом, теллурантимоном, колорадоитом. На основании анализа состава минералов, их морфологии, характера взаимоотношений, а также примесного состава пирита (до 6.9 мас. % As) и арсенопирита (до 2.8 мас. % Sb и до 5.4 мас. % Te) сквозных минералов для данной системы, выделяются четыре последовательные рудные ассоциации гидротермально-метасоматического этапа: пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая, теллуридная. Гипергенный этап заключается в развитии гётит-арсенатной ассоциации с образованием субмикронных включений самородного золота при окислении золотосодержащих пирита и арсенопирита. На основе хлоритового геотермометра (Cathelineau, Nieva, 1985) установлено, что температура раннего проявления метасоматического процесса соответствует интервалу 229-278 °C. В соответствие с диаграммой стабильности системы Au-Ag-Te (Бортников и др., 1988) температура образования золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации не может быть ниже 170 °С. Впервые оценены узкие вариации значений фугитивности серы (lgS_2 от -16.8 до -15.0) и теллура ($lgTe_2$ от -16.5 до -15.2) при 200 °C, соответствующие образованию изученной золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации.

Ключевые слова: месторождение Кутын в Хабаровском крае, самородное золото, золото-теллуридная минерализация, пирит, арсенопирит, кварц-карбонат-серицитовые метасоматиты

DOI: 10.31857/S0869605522030017

введение

Месторождение Кутын расположено в Тугуро-Чумиканском районе Хабаровского края России, в южной части Тугурского полуострова между Тугурским и Ульбанским заливами, в 113 км к северо-востоку от Албазинского золоторудного месторождения.

Месторождение было открыто геологами Дальневосточного территориального геологического управления в 70-ые годы ХХ в. и считается перспективным для разработки на золото (Забродин и др., 2007). Однако публикации об этом месторождении единичны и касаются в основном анализа его геолого-структурных особенностей (Малых, 2014), общего минерального состава руд (Малых, 2015). В работе (Трушин и др., 2021), посвященной магматогенным рудоносным системам месторождений золота Ульбанского террейна, месторождение Кутын рассматривается как гипабиссальная интрузивно-купольная магматогенная рудоносная система.

В настоящей статье приводятся результаты изучения типоморфизма и химического состава сульфидов, сульфосолей, теллуридов, самородного золота месторождения Кутын. На основании исследования рудной минерализации выделяются парагенетические рудные ассоциации и оцениваются условия их образования.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Золоторудное месторождение Кутын расположено в северо-западной части Ульбанского турбидитового террейна Монголо-Охотского орогенного пояса (Ханчук, Иванов, 1999; Шевченко и др., 2014). Согласно районированию золотоносных площадей юга Дальнего Востока, оно относится к Нижнеамурской зоне Сихотэ-Алинской провинции Тихоокеанского золотоносного пояса (Эйриш, Сорокин, 2005).

Вмещающими породами месторождения являются юрские терригенные породы (В.И. Савинков, 2013 г.) (рис. 1). Нижнеюрские отложения представлены кутынской и алгатинской толщами. Кутынская толща сложена разнозернистыми песчаниками, алевролитами с линзами кремнистых и глинисто-кремнистых пород, седиментационными брекчиями и конгломератами. Алгатинская толща представляет собой среднезернистые песчаники с гравийными обломками, с редкими прослоями и линзами седиментационных брекчий, алевролитов. Залегающая выше среднеюрская тропинкинская толща представлена песчаниками и алевролитами с прослоями кремнистых и глинисто-кремнистых пород. Породы толщ смяты в линейные складки северо-восточного простирания.

Выше с угловым несогласием залегают меловые вулканиты, представленные андезибазальтами, андезитами, дацитами, их туфами, лавобрекчиями, туффитами.

Интрузивные породы месторождения относятся к Ульбанской вулкано-плутонической ассоциации. Позднемеловой Биранджинский интрузив представлен тремя фазами: І фаза — габбродиориты, диориты, диоритовые порфиры; ІІ фаза — кварцевые диориты, гранодиориты, гранодиорит-порфиры; ІІІ фаза — граниты, гранит-порфиры, дайки аплитов. Наибольшее распространение получили гранодиориты второй фазы, которыми на территории месторождения сложен штокообразный массив площадью около 12.5 км² (рис. 1). Эти гранодиориты подверглись интенсивной метасоматической переработке, с которой связана рудная минерализация. Вмещающие породы ороговикованы. Дайковый комплекс представлен позднемеловыми базальтами, андезитами, дацитами, риолитами. Дайки андезитов занимают секущее положение по отношению к гранодиоритам, распространены в частности и в пределах Геофизической рудной зоны, где на них также накладываются метасоматические изменения.

На месторождении Кутын выделено 10 основных рудных зон, расположенных в эндо- и экзоконтактах Биранджинского массива. В серицит-кварцевых метасоматитах, развивающихся по песчаникам, локализованы рудные зоны Седловинная, Итыльская, Юбилейная, Южная, Открытая, Родниковая, Дельинская, по гранодиоритам — Геофизическая, Джуаты, Перевальная. В центральных частях зон метасоматитов размещаются линейные штокверки прожилков кварц-серицит-карбонатного состава и брекчии с кварцевым цементом, характеризующиеся высоким содержанием золота



Рис. 1. Схематическая геологическая карта месторождения Кутын (по В.И. Савинкову, 2013 г.). $1 - aQ_{IV}$ аллювиальные, морские галечники, валунники, пески, иловые супеси; $2 - mQ_{IV}$ морские, аллювиально-морские галечники, пески, глины; $3 - K_2$ ап андезитовая толща: андезиты, андезибазальты, дациты, туфы, лавобрекчии, туффиты; $4 - J_2$ tr тропинковская толща: песчаники и алевролиты с прослоями и линзами кремнистых и кремнисто-глинистых пород; $5 - J_1$ аl алгатинская толща: песчаники среднезернистые с гравийными обломками, с редкими прослоями и линзами седиментационных брекчий, алевролитов; $6 - J_1$ kt кутынская толща: песчаники разнозернистые, алевролиты с линзами кремнистых и кремнисто-глинистых пород, седиментационные брекчии, конгломераты; $7 - \gamma_3 K_2$ и граниты, гранит-порфиры и дайки аплитов; $8 - \gamma \delta_2 K_2$ и гранодиориты, кварцевые диориты, гранодиорит-порфиры; $9 - \delta_1 K_2$ и диориты, габбродиориты, диоритовые порфириты; $10 - \alpha \beta_1 K_2$ и андезиты, андезибазальты; 11 - геологические границы между разновозрастными образованиями; 12 - разрывные нарушения: 1 - установленные, 2 - перекрытые рыхлыми отложениями; 13 - основные рудные зоны; 14 - андезиты; 15 - граниты; 16 - гранодиориты; 17 диориты.

Fig. 1. Schematic geological map of the Kutyn deposit (according to V.I. Savinkov, 2013).

 $I - aQ_{IV}$ alluvial, marine pebbles, boulders, sands, silt sandy loams; $2 - mQ_{IV}$ marine, alluvial-marine pebbles, sands, clays; $3 - K_{2}an$ Andesite strata: andesites, andesibasalts, dacites, tuffs, lavobreccias, tuffites; $4 - J_{2}tr$ Tropinkovskaya strata: sandstones and siltstones with interlayers and lenses of siliceous and siliceous-clayey rocks; $5 - J_{1}al$ Algatinskaya strata: medium-grained sandstones with gravel fragments, with rare interlayers and lenses of sedimentation breccias, siltstones; $6 - J_{1}kt$ Kutynskaya strata: sandstones of various grains, siltstones with lenses of siliceous and siliceous-claye rocks, sedimentation breccias, conglomerates; $7 - \gamma_{3}K_{2}u$ granites, granite porphyries and dikes of aplites; $8 - \gamma \delta_{2}K_{2}u$ granodiorites, quartz diorites, granodiorite porphyries; $9 - \delta_{1}K_{2}u$ diorites, gabbrodiorites, diorite porphyries; $10 - \alpha\beta_{1}K_{2}u$ andesites, andesibasalts; 11 - geological boundaries between formations of different ages; 12 - faults: 1 - distinguished, 2 - overlained by loose deposits; 13 - main ore zones; 14 - andesites; 15 - granites; 16 - granodiorites, 17 - diorites.

(Трушин и др., 2021). Многие разновидности руд брекчированы, катаклазированы, окислены. Среднее содержание золота в руде составляет 3.0 г/т.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения рудной минерализации из руд Седловинной, Геофизической, Джуаты-2, Перевальной, Родниковой, Итыльской зон были отобраны представительные образцы серицит-карбонат-кварцевых метасоматитов по песчаникам и гранодиоритам с различной степенью развития кварцевого и карбонат-кварцевого прожилкования. Образцы представлены керном с глубин до 140 м и включают как существенно окисленные, так и незатронутые гипергенными процессами руды. Коллекцию метасоматитов дополняют образцы слабо измененных гранодиоритов и песчаников.

Исследования полированных аншлифов в отраженном свете и шлифов в проходящем свете выполнены на поляризационном микроскопе Zeiss Axiolmager 2 Axioplan. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance, минеральные фазы идентифицировались в программе EVA, количественный анализ методом Ритвельда проведен в программе Topas. Исследования особенностей внутреннего строения и состав минералов и руд проведены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 с Si полупроводниковым детектором в ресурсном центре "Геомодель" СПбГУ. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 1.8 нА, продолжительность непосредственного накопления спектра составляла 30 секунд (аналитик H.C. Власенко).

МИНЕРАЛОГИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Метасоматические изменения гранодиоритов, наблюдаемые в шлифах, представлены хлоритизацией роговой обманки и биотита, карбонатизацией роговой обманки и плагиоклаза (№ 40), серицитизацией плагиоклаза, биотита, в меньшей мере – калиевого полевого шпата и хлорита. В агрегатах серицитизированного биотита отмечаются рутил и пирит, развивающийся согласно спайности биотита. Реликтовый кварц корродирован, при этом появляется новообразованный тонкозернистый кварц. Слюды представлены тонкочешуйчатым серицитом, в котором отсутствует парагонитовая составляющая, реликтовые слюды отвечают магнезиальному анниту. В метасоматитах увеличивается количество акцессорных рутила, апатита, монацита, торита, сохраняется реликтовый циркон, в виде единичной находки выявлен диссакисит-(Се).

Метасоматиты по песчаникам представлены тонкозернистым карбонат-серициткварцевым агрегатом с реликтовыми обломочными зернами кварца и полевых шпатов. Здесь встречается турмалин ряда шерл—дравит, образующий радиально-лучистые агрегаты и слагающий прожилки. В крупных кристаллах турмалина отмечена осцилляторная зональность, связанная с вариациями содержаний Fe и Mg. В наименее метасоматически измененных песчаниках отмечается вкрапленность и прожилки хлорита.

Широко распространено карбонат-кварцевое прожилкование. Прожилки разноориентированные, мощностью от 1 мм до первых сантиметров, с четкими контактами. Для прожилков характерны полосчатые, гребенчатые, иногда крустификационные и стилолитовые текстуры, редко в центральных частях прожилков наблюдаются полости, выполненные кварцевыми щетками. Кварц прожилков изменяет свой цвет от прозрачного до молочно-белого и серого, иногда он зональный. При густой сети прожилков можно говорить о жильных гидротермальных брекчиях. В таких брекчиях обломки гранодиоритов или песчаников неокатаны, неупорядочены по размеру, отношение обломков к жильному цементу существенно варьирует. Часть брекчий катаклазирована, что приводит к разрыву прожилков с образованием карбонат-кварцевых обломков, при этом обломки пород уменьшаются в размере, окатываются.



Рис. 2. Вариации состава карбонатов месторождения Кутын. **Fig. 2.** Variations in the composition of carbonates of the Kutyn deposit.

Карбонаты. Карбонаты широко распространены как в метасоматитах, так и в прожилках. Наиболее широко представлены карбонаты ряда доломит—анкерит (рис. 2), которые ассоциируют с минералами пирит-арсенопиритовой, золото-тетраэдрит-арсенопиритовой, золото-пиритовой и теллуридной ассоциаций, часто идиоморфны, наблюдаемая в них осцилляторная зональность обусловлена вариациями содержаний Fe и Mg. Содержание Fe в карбонатах ряда доломит—анкерит варьирует от нижепороговых значений до 19.7 мас. %, Mg – от 5.4 до 15.2 мас. %, Ca – от 18.6 до 28.5 мас. %.

Менее распространен кальцит, который здесь обычно образует прожилки с кварцем, иногда цементирует обломки кристаллов более раннего доломита-анкерита. Встречаются тонкие каймы кальцита вокруг выделений доломита. Сидерит отмечен в прожилках с хлоритом и кальцитом. В кварц-кальцитовом прожилке наблюдались ксеноморфные выделения родохрозита, единичные – стронцианита.

Хлорит. Хлорит метасоматизированных гранодиоритов образует мелко- и среднечешуйчатые агрегаты, развивается по биотиту и актинолиту, ассоциирует с кварцем, альбитом, серицитом, рутилом, апатитом, монацитом, торитом, галенитом. По составу он отвечает шамозиту, реже встречается клинохлор. Температура, рассчитанная по этому хлориту (Cathelineau, Nieva, 1985), варьирует от 229 до 278 °C, в среднем составляя 257 °C (14 точек анализа) (табл. 1).

Хлорит метасоматитов по песчаникам представлен чешуйчатыми агрегатами, вкрапленниками с пиритом и рутилом, реже прожилками с сидеритом, иногда обрастает углеродистое вещество. По составу минерал соответствует шамозиту, причем во вкрапленниках краевые зоны относительно обеднены железом. Температура, рассчи**Таблица 1.** Химический состав хлорита (мас. %), его структурная формула и рассчитанная по нему температура (по Cathelineau, Nieva, 1985)

 Table 1. The chemical composition of chlorite (wt %), structural formulae and calculated temperature (Cathelineau, Nieva, 1985)

	SiO ₂	Al_2O_3	FeO	MgO	Сумма	Si _{IV}	Al_IV	$\mathrm{Al}_{\mathrm{VI}}$	Fe ²⁺	Mg ²⁺	$6-\Sigma_{\rm IV}$	<i>T</i> , °C
Хлорит-г	27.62	20.07	27.20	13.86	88.75	2.88	1.12	1.35	2.37	2.16	0.12	256
Хлорит-г	28.41	18.05	22.69	18.21	87.36	2.95	1.05	1.16	1.97	2.82	0.05	242
Хлорит-п	29.22	18.45	29.55	11.90	89.12	3.03	0.97	1.30	2.60	1.87	0.23	225
Хлорит-п	29.60	18.30	31.27	12.51	91.68	3.00	1.00	1.22	2.70	1.93	0.15	230

Примечание. Хлорит-г – хлорит метасоматизированных гранодиоритов, хлорит-п – хлорит метасоматизированных песчаников.

танная по этому хлориту (Cathelineau, Nieva, 1985), варьирует от 213 до 236 °C (4 точки анализа) (табл. 1).

ХАРАКТЕРИСТИКА РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

На месторождении Кутын распространены руды с вкрапленными, прожилкововкрапленными, прожилковыми текстурами. Количество рудных минералов составляет 1–5%, преобладают пирит и арсенопирит, отмечены марказит, пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит, аллоклазит, молибденит, станнин, стибнит, акантит. Сульфосоли представлены тетраэдритом, бурнонитом. Обнаружены теллуриды благородных металлов, свинца, сурьмы, ртути: гессит, петцит, штютцит, алтаит, теллурантимон, колорадоит. Среди гипергенных минералов установлены гематит, гётит, скородит, Са–Fe-арсенат, ярозит, ковеллин.

В результате изучения морфологии и состава минералов, их взаимоотношений с породообразующими и рудными были выделены парагенетические минеральные ассоциации.

В метапесчаниках отмечается тонкая рассеянная вкрапленность *пирита*. Кристаллы пирита мелкие, идиоморфные, кубического габитуса, размером до 20 мкм.

Рис. 3. Парагенезисы пирит-арсенопиритовой (*a*-*c*) и золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциаций (∂ , *e*). *a* – включение марказита (Mrc) в пирите-1 (Py-1); δ – развитие марказита по пириту-1, обрастание этого агрегата арсенопиритом-1 (Apy-1), включение халькопирита (Cpy); *e* – развитие арсенопирита-1 (Apy-1) по пириту-1 и серициту (Ser), включения галенита (Gn); *e* – прожилок пирита-2 (Py-2) с включениями арсенопирита-1, апатита (Ap), циркона (Zrn), анкерита (Ank), рутила (Rt) в серицитовой оторочке с монацитом (Mon); ∂ – развитие Те-содержащей разновидности арсенопирита-2 (Apy-2) по перьевидному агрегату пирита-3 (Py-3) и доломита (Dol) с включением гессита (Hs); *e* – замещение анкерита пиритом-3 в прожилках, их обрастание Sb-содержащей разновидностью арсенопирита-2. *a*, δ – изображения в отраженном свете; *в*-*e* – изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. The paragenesis of pyrite-arsenopyrite (a-e) and gold-tetrahedrite-arsenopyrite and gold-pyrite (∂, e) assemblages.

a – inclusion of marcasite (Mrc) in pyrite-1 (Py-1); δ – replacement of pyrite-1 by marcasite, growing of this aggregate with arsenopyrite-1 (Apy-1), inclusion of chalcopyrite (Cpy); *a* – growth of arsenopyrite-1 (Apy-1) by pyrite-1 and sericite (Ser), inclusions of galena (Gn); *e* – veins of pyrite-2 (Py-2) with inclusions of arsenopyrite-1, apatite (Ap), zircon (Zrn), ankerite (Ank), rutile (Rt) in a sericite rim with monazite (Mon); ∂ – development of a Te-containing variety of arsenopyrite-2 (Apy-2) by a feathery aggregate of pyrite-3 (Py-3) and dolomite (Dol) with the inclusion of hessite (Hs); *e* – replacement of ankerite with pyrite-3 in veins, their fouling with Sb-containing variety of arsenopyrite-2. *a*, δ – images in reflected light; *e*–*e* – BSE images.



Хороший идиоморфизм пирита, вероятно, указывает на его катагенетическое про-исхождение.

Пирит-арсенопиритовая минеральная ассоциация (рис. 3, *a*–*c*) развита в метасоматитах по песчаникам и гранодиоритам. Преобладающими минералами являются пирит-1 и -2, арсенопирит-1, характерны халькопирит, марказит, пирротин, сфалерит, станнин, аллоклазит, галенит.

Пирит-1 — идиоморфный, кубического габитуса, размер его вкрапленников до 50 мкм, он развивается по спайности биотита при его серицитизации, а также образу-

ет вкрапленность, прожилки. Состав пирита-1 близок к стехиометричному (табл. 2). В ассоциации с пиритом-1 присутствуют марказит (определен в отраженном свете), халькопирит, пирротин, причем марказит развивается по пириту (рис. 3, a), а халькопирит и пирротин образуют в нем включения. Пирротин также иногда встречается в виде массивных зерен размером до 100 мкм с включениями арсенопирита, халькопирита, сфалерита. Тонкие срастания пирротина и пирита, их включения друг в друге свидетельствуют о близковременном образовании двух минералов.

Пирит-2 отличается от пирита-1 пентагондодекаэдрическим габитусом и более крупными размерами выделений – до 300 мкм. Он слагает гнезда и прожилки (рис. 3, *г*), его состав также близок к стехиометричному (табл. 2). Для пирита-2 характерно обилие включений идиоморфного арсенопирита-1, апатита, циркона, рутила, карбонатов ряда доломит—анкерит. Иногда пирит-2 окаймлен серицитовой оторочкой с монацитом.

Арсенопирит-1 образует идиоморфные удлиненно-ромбические, призматические кристаллы размером 10-20 мкм, обрастает пирит-1, а также пирит-марказит-пирротиновые гнезда (рис. 3, δ), лейсты серицита (рис. 3, ϵ). Отношение As/S варьирует от 0.89 до 1.07, составляя в среднем 0.97 (табл. 2).

Сфалерит-1 редок, размер его ксеноморфных выделений достигает 40 мкм, он ассоциирует с галенитом и кварцем, максимальное содержание примеси железа в нем составляет 4.2 мас. % (табл. 2).

Халькопирит редок, обычно встречается в виде включений размером до 10 мкм в пирротине, пирите, арсенопирите (рис. 3, б). В одном образце отмечено скопление ксеноморфных выделений халькопирита, выполняющих интерстиции между кварцем, калиевым полевым шпатом, хлоритом. Состав минерала стехиометричный (табл. 2). В сростках с халькопиритом единичны находки станнина.

Аллоклазит (Co, Fe)AsS встречен в виде субмикронного включения в арсенопирите, а также в хлорите. Содержит примесь никеля (4.5 мас. %) (табл. 2).

Галенит образует мелкие субмикронные включения в арсенопирите (рис. 3, *в*), пирите, халькопирите.

Редко в ассоциации со слюдами отмечаются пластинки *молибденит*а (табл. 2) размером до 200 мкм.

Золото-тетраэдрит-арсенопиритовая минеральная ассоциация (рис. 3, *д*-*e*, рис. 4, *a*-*e*) развита в метасоматитах по песчаникам и гранодиоритам. Основными минералами являются пирит и арсенопирит, характерны самородное золото, блеклые руды, сфалерит, галенит, в арсенопирите в виде включений отмечаются алтаит и гессит.

Пирит-3 кубического габитуса, размером около 10 мкм, его кристаллы замещают анкерит и серицит в прожилках и гнездах (рис. 3, $\partial - e$). Состав близкий к стехиометричному (табл. 2).

Арсенопирит-2 представлен идиоморфными призматическими и уплощенно-ромбическими кристаллами размером до 50 мкм, образует гнезда, прожилки вместе с кварцем и карбонатами, обрастает удлиненные выделения пирита-3 и анкерита, образуя ветвистые агрегаты (рис. 3, d-e). Арсенопирит-2 тесно ассоциирует с золотом. В единичных анализах арсенопирита встречается примесь Au (до 0.4 мас. %). Для арсенопирита-2 характерны примеси Sb и Te (табл. 2). Содержание примеси Sb составляет в среднем 1.6 мас. %, достигает 2.8 мас. %, в некоторых кристаллах такого арсенопирита отмечены включения стибнита (рис. 4, e). Примесь Te, содержание которой достигает 5.4 мас. % (табл. 2), характерна для внешней части футляровидных кристаллов (рис. 4, a). Вероятно, при медленном росте арсенопирит и теллуридная фаза (алтаит и гессит) разделяются, при дальнейшем быстром росте (скелетные кристаллы) теллур рассеивается в арсенопирите. Некоторые кристаллы арсенопирита-2 зональны: ядро, не содержащее примесей, зона с примесь Sb и внешняя зона, обогащенная Te.

Блеклые руды по составу соответствуют Zn- и Ag-содержащему *тетраэдриту* (до 6.9 мас. % Zn, до 8.1 мас. % Ag) (табл. 2). Тетраэдрит-1 образует ксеноморфные выделе-

6	
H (Mac. %	(%)
y TbIH	(wt 2
Я вин	sposit
ожден	tyn de
crope	le Ku
ей ме	s of th
ГОСОЛ	fosalt
сульф	lus pu
(OB M	des ai
гифч	f sulfi
ив сул	ion of
Cocte	nposit
a 2. (Con
Элиц	ole 2.

								-	-		-	-	-		
п.п.	Fe	C	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Pb	As	Sb	Te	S	Сум- ма	Кристаллохимическая формула	Расчетный фактор
1	46.81											53.19	100.0	Fe _{1.01} S _{1.99}	$\sum K.\Phi. = 3$
5	46.99	Ι	Ι	Ι	I	Ι	Ι	Ι	Ι			53.01	100.0	Fe _{1.01} S _{1.99}	$\sum k.\phi. = 3$
e G	47.27											52.73	100.0	Fe _{1.02} S _{1.98}	$\sum K.\Phi. = 3$
4	45.48								3.91			50.61	100.0	${\rm Fe}_{1.00}{\rm As}_{0.06}{\rm S}_{1.94}$	$\sum K.\Phi. = 3$
-1	34.18								46.46			19.36	100.0	${\rm Fe}_{1.00}{\rm As}_{1.01}{\rm S}_{0.99}$	$\sum K.\Phi. = 3$
/-2	31.31							-	48.43	1.00		19.27	100.0	${\rm Fe}_{0.93}({\rm As}_{1.07}{\rm Sb}_{0.01})_{1.08}{\rm S}_{0.99}$	$\sum K.\Phi. = 3$
-2	34.25								45.82		1.30	18.64	100.0	${\rm Fe}_{1.01}{\rm As}_{1.01}({\rm S}_{0.96}{\rm Te}_{0.02})_{0.98}$	$\sum K.\Phi. = 3$
~	30.60			34.21								35.20	100.0	$Cu_{0.99}Fe_{1.00}S_{2.01}$	\sum K. Φ . = 4
1	2.87				63.88							33.25	100.0	$(Zn_{0.94}Fe_{0.05})_{0.99}S_{1.00}$	S = 1
-	2.89			32.72	4.12		6.68			29.33	. 1	24.26	100.0	$(Cu_{8.85}Zn_{1.08}Ag_{1.06}Fe_{0.89})_{11.88}Sb_{4.14}S_{13.00}$	S = 13
5	1.11			37.99	6.40					29.75		24.75	100.0	$(Cu_{10.07}Zn_{1.65}Fe_{0.33})_{12.05}Sb_{4.12}S_{13.00}$	S = 13
_	1.77			11.27				42.38	-	25.31	-	19.27	100.0	$Pb_{1.02}(Cu_{0.89}Fe_{0.16})_{1.04}Sb_{1.04}S_{3.00}$	$\mathbf{S} = 3$
	59.90											40.10	100.0	${\rm Fe}_{0.92}{ m S}_{1.08}$	$\sum k.\phi. = 2$
						60.06						39.94	100.0	Mo _{1.00} S _{2.00}	$\sum K.\Phi. = 3$
	5.49	26.37	4.49						44.90			18.75	100.0	$(Co_{0.77}Fe_{0.17}Ni_{0.13})_{1.06}As_{1.02}S_{1.00}$	S = 1

24



ния, слагает перьевидные агрегаты вместе с пиритом-3, арсенопиритом-2, золотом, иногда образует тонкие, оптически неразличимые срастания со сфалеритом-2 (рис. 4, δ - θ). В Ад-содержащем тетраэдрите, развивающемся по халькопириту, отмечено микронное включение акантита.

Бурнонит CuPbSbS₃ образует зерна неправильной формы размером до 30 мкм, а также микронную рассеянную вкрапленность. Ассоциирует с галенитом, тетраэдри-

Рис. 4. Парагенезисы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой (*a*–*e*) и золото-пиритовой (*d*, *e*) ассоциаций. *a* – футляровидные кристаллы арсенопирита-2 (Apy-2), внешняя зона которого обогащена Te, внутри арсенопирита наблюдается мусковит (Ms), выделения алтаита (Alt) тяготеют к границе пирита-3 (Py-3) и арсенопирита; *б* – перьевидный агрегат пирита-3, тетраэдрита-1 (Ttr-1), сфалерита-2 (Sph-2), арсенопирита-2; *e* – самородное золото в срастании с Sb-содержащей разновидностью арсенопирита-2, Zn- и Ag-содержащим тетраэдритом-1, пиритом-3; *e* – включение самородного золота в трещинке Sb-содержащей разновидности арсенопирита-2, включение стибнита (Stb); *d*, *e* – As-содержащий пирит-4 (Py-4) с включениями минералов более ранней золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации – арсенопирита-2, Zn- и Ag-содержащето тетраэдрита-1 (Ttr-1), самородного золота, галенита, гессита. Изображения в отраженных электронах. **Fig. 4.** The paragenesis of gold-tetrahedrite-arsenopyrite (*a*–*e*) and gold-pyrite (*d*, *e*) assemblages. *a* – boxy crystals of arsenopyrite-2 (Apy-2), the rim of which is enriched with Te, muscovite (Ms) is inside of arsenopyrite, altaite (Alt) is usually located at pyrite-3 (Py-3) and arsenopyrite boundaries; *б* – feathery aggregate of pyrite-3, tetrahedrite-1 (Ttr-1), sphalerite-2 (Sph-2), arsenopyrite-2; *e* – native gold with Sb-containing variety of arsenopyrite-2, Zn- and Ag-containing tetrahedrite-, pyrite-3; *e* – inclusion of native gold in a crack of Sb-containing vari-

ety of arsenopyrite-2, inclusion of stibnite (Stb); ∂ , e – As-containing pyrite-4 (Py-4) with inclusions of minerals of the earlier gold-tetrahedrite-arsenopyrite ore assemblage – arsenopyrite-2, Zn- and Ag-containing tetrahedrite-1 (Ttr-1), native gold, galena, hessite. BSE images.

том, гесситом, а также образует включения в арсенопирите совместно с галенитом. В бурноните иногда присутствует примесь Fe (табл. 2).

Галенит образует мелкие субмикронные включения в арсенопирите, пирите. Иногда ассоциирует с золотом.

Среди теллуридов в золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации распространены *гессит* Ag_2Te и *алтаит* PbTe (рис. 4, *a*). Они образуют микронные включения в пирите и на границе зерен пирита-3 и арсенопирита-2, часто вместе с галенитом.



Рис. 5. Гистограмма пробности минералов ряда электрум – самородное золото. Ассоциации: Au-Ttr-Apy – золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, Au-Py – золото-пиритовая, Goe-Ars – гётит-арсенатная.

Fig. 5. Histogram of the fineness of electrum and native gold series.

Assemblages: Au-Ttr-Apy – gold-tetrahedrite-arsenopyrite, Au-Py – gold-pyrite, Goe-Ars – goethite-arsenate.

№ п.п.	Ag	Au	Hg	Pb	Sb	Te	Сумма	Кристаллохимическая формула	Расчетный фактор
St	57.56	0.98	0.60			40.87	100.00	(Ag _{4.95} Au _{0.05} Hg _{0.03}) _{5.03} Te _{2.97}	∑ к.ф. = 8
Hs	63.47					36.53	100.00	Ag _{2.02} Te _{0.98}	Σк.ф. = 3
Alt				61.35		38.65	100.00	Pb _{0.99} Te _{1.01}	Σк.ф. = 2
Tla					39.36	60.64	100.00	Sb _{2.02} Te _{2.98}	Σк.ф. = 5
Pz	42.66	24.59				32.74	100.00	Ag _{3.06} Au _{0.96} Te _{1.98}	Σк.ф. = 6
Col			61.18			38.82	100.00	$Hg_{1.00}Te_{1.00}$	Σк.ф. = 2

Таблица 3. Состав теллуридов месторождения Кутын (мас. %) **Table 3.** Composition of tellurides of the Kutyn deposit (wt %)

Примечание. St – штютцит, Hs – гессит, Alt – алтаит, Tla – теллуроантимон, Pz – петцит, Col – колорадоит. Анализы приведены к 100%.

В одном образце обнаружено 15-микронное выделение *самородного теллура*, развивающегося по арсенопириту-2.

Самородное золото-1 (рис. 4, в) ассоциирует с арсенопиритом-2, тетраэдритом, а также с гесситом, галенитом. Оно образует как мелкие включения, так и самостоятельные выделения размером до 50 мкм. Золотины незональны, массивны, реже встречается пористое золото. Большая часть самородного золота имеет пробность $650-780 \%_0$, что соответствует электруму и среднепробному золоту (рис. 5). Характерные примеси не обнаружены, иногда присутствует Fe в количестве не более 2.5 мас. %. Высокопробное золото ($810-850 \%_0$) выполняет субмикронные трещинки в арсенопирите-2 (рис. 4, e) и, вероятно, является переотложенным.

Золото-пиритовая минеральная ассоциация (рис. 4, *д–е*) распространена в кварцевых и кварц-карбонатных прожилках, прожилковых брекчиях.

Пирит-4 золото-пиритовой ассоциации образует идиоморфные кристаллы пентагондодекаэдрического габитуса размером до 40 мкм. Для него характерна примесь As (табл. 2), вариации содержания которого отражаются в слабой зональности. Пирит-4 характеризуется четко выраженной пористой структурой: поры размером до первых микрон, неправильной формы. Пойкилобласты пирита-4 в качестве включений содержат минералы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации: арсенопирит-2, Ag-содержащий тетраэдрит, самородное золото, гессит, галенит (рис. 4, d-e).

Самородное золото-2 вместе с арсенопиритом-2 образует включения в пойкилобластах пирита-4 (рис. 4, $\partial - e$), а также ассоциирует с кварцем. Форма зерен неправильная, размер не превышает 30 мкм, пробность, как правило, варьирует от 730 до 770 ‰ (рис. 5). Более высокопробное золото (890 ‰) отмечено в кварцевых прожилках образцов из Родниковой рудной зоны. Внутреннее строение золотин однородно, за исключением одного знака самородного золота с зоной, обогащенной серебром (пробность 560 ‰).

Теллуридная минеральная ассоциация развита в кварц-карбонатных прожилках. Теллуриды представлены *петцитом* Ag_3AuTe_2 , *штютцитом* $Ag_{5-x}Te_3$, *теллурантимоном* Sb_2Te_3 , *колорадоитом* HgTe (табл. 3, рис. 6, *a*-*б*). Теллуриды образуют ксеноморфные выделения размером до 200 мкм, а также мелкую вкрапленность в карбонатах (доло-



Рис. 6. Парагенезисы теллуридной ассоциации (*a*, *б*); Аи-содержащий арсенопирит (*в*) и его окисление (*г*). *a* – сросток Zn-содержащего тетраэдрита-2 (Ttr-2), теллурантимона (Tla), колорадоита (Col) и мелкая вкрапленность колорадоита, гессита (Hs), петцита (Pz) в кварц (Qu)-доломитовом (Dol) прожилке; *б* – сросток теллурантимона, гессита, штютцита (St), петцита, колорадоита в прожилке кварца и железистого доломита (Fe-Dol); *в* – сросток золотосодержащего арсенопирита-2 (Apy-2) с золотом (Au); *г* – гипергенная ассоциация: включения самородного золота в As-содержащем окси-гидроксиде железа (AFO), развивающемся по арсенопириту. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 6. The paragenesis of the telluride asseblage; Au-bearing arsenopyrite and its oxidation. a – an aggregate of Znbearing tetrahedrite (Zn-Ttr), tellurantimon (Tla), coloradoite (Col) and fine inclusions of coloradoite, hessite (Hs), petzite (Pz) in quartz(Qu)-dolomite (Dol) vein; δ – an aggregate of tellurantimon, hessite, stutzite (St), petzite, coloradoite in quartz and ferrian dolomite (Fe- Dol); e – Au-bearing arsenopyrite-2 (Apy-2) with native gold (Au); e – hypergenetic assemlage: inclusions of native gold in As-containing iron oxy-hydroxide (AFO) formed after arsenopyrite. BSE images.

мит). Иногда ассоциируют с тетраэдритом-2. В одной точке анализа теллурантимона обнаружена примесь висмута, составляющая 5.2 мас. %.

Тетраэдрит-2 теллуридной ассоциации содержит около 6 мас. % Zn (табл. 2), образует ксеноморфные выделения размером до 50 мкм, а также тонкую вкрапленность размером первые микроны.

Гётит-арсенатная минеральная ассоциация развита в зоне окисления месторождения и проявлена в развитии по пириту и арсенопириту смеси *Ca*–*Fe*-*apceнama* и *As*-*codep*-*жащего окси-гидроксида железа*. Одна точка анализа соответствует *юкониту* $Ca_7Fe_{11}(AsO_4)_9O_{10}$ ·24.3(H₂O). По пириту развиваются *гематит* и *ярозит*, арсенопирит иногда замещается *скородитом*. *Ковеллин* образует каймы по халькопириту и тетраэдриту.

Этап	Гид	цротермально-м	иетасоматичес	кий	Гипергенный
Стадия	Метасома	атическая	Жиль	ная	Окисления
Ассоциация	Py-Apy	Au-Ttr-Apy	Au-Py	Те	Goe–Ars
Молибденит	?				
Пирит			4		
Пирротин	—	2			
Арсенопирит					
Халькопирит					
Марказит	_				
Сфалерит	-	-			
Станнин	—				
Аллоклазит	_				
Галенит	—	_			
Тетраэдрит					
Акантит		?			
Аи-Ад самородное		<u> </u>	2		3
Стибнит		—			
Бурнонит		_			
Алтаит		_			
Гессит					
Те самородный		?			
Другие теллуриды					
Ковеллин					
Гематит					
Гётит					
Ярозит					
Юконит*					
Скородит					—
Кварц					
Серицит					
Турмалин	_				
Хлорит					
Доломит-анкерит					
Сидерит	<u>?</u>				
Кальцит					-
Широк	о распростран	іены 🗕	Редки	1	

Рис. 7. Ассоциации рудных минералов месторождения Кутын.

* - юконит и фаза Ca-Fe-арсената в смеси с As-содержащим окси-гидроксидом Fe.

Ассоциации: Ру-Ару – пирит-арсенопиритовая, Au-Ttr-Apy – золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, Au-Py – золото-пиритовая, Te – теллуридная, Goe-Ars – гётит-арсенатная.

Fig. 7. Ore minerals assemlages of the Kutyn deposit.

* - yukonite and Ca-Fe-arsenate phase mixed with As-containing Fe-oxide-hydroxide.

Assemlages: Py-Apy - pyrite-arsenopyrite, Au-Ttr-Apy - gold-tetrahedrite-arsenopyrite, Au-Py - gold-pyrite, Te - telluride, Goe-Ars - goethite-arsenate.

В гётите и Ca—Fe-арсенате, близком по составу к юкониту, отмечается субмикронная вкрапленность *самородного золота-3* высокой пробности (около 960 ‰). Вероятно, при окислении первичных золотонесущих минералов (арсенопирит (рис. 6, e), пирит) рассеянное в них коллоидное и/или изоморфное золото выделяется в собственную фазу (рис. 6, e).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате изучения морфологии и состава породообразующих и рудных минералов, их взаимоотношений были выделены дорудная и пять ассоциаций рудной минерализации, отражающих три этапа минералообразования: дорудный, гидротермально-метасоматический и гипергенный.

Дорудный этап проявлен в развитии тонкой рассеянной вкрапленности пирита в метапесчаниках. Гидротермально-метасоматический этап включает в себя метасоматическую и жильную стадии, в которых выделяются пирит-арсенопиритовая, золототетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая и теллуридная ассоциации. Гипергенный этап проявлен в развитии гётит-арсенатной ассоциации (рис. 7).

В пирит-арсенопиритовой ассоциации метасоматитов наиболее распространены пирит-1 и арсенопирит-1. Реже встречаются марказит, сфалерит, халькопирит, пирротин, единичны станнин, аллоклазит.

Золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциация метасоматитов представлена самородным золотом, арсенопиритом-2, блеклыми рудами, пиритом-3. Характерны субмикронные включения галенита, алтаита, гессита. Большая часть самородного золота имеет пробность 650–780 ‰, золото, выполняющее трещинки в арсенопирите-2, более высокопробно – 810–850 ‰.

Жильная золото-пиритовая ассоциация представлена пойкилобластами пирита-4, содержащего перечисленные выше минералы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации, а также самородным золотом пробностью 730—770 ‰.

Теллуридная ассоциация характерна для кварц-карбонатных жил, локализованных в катаклазированных метасоматизированных песчаниках. Теллуриды представлены петцитом, штютцитом, теллурантимоном, колорадоитом. С ними ассоциирует Zn-содержащий тетраэдрит.

Гётит-арсенатная ассоциация представлена развивающимися по пириту гётитом, гематитом, ярозитом, по арсенопириту – смесью Ca–Fe-арсената, близкого к юкониту, и As-содержащего окси-гидроксида железа, а также скородитом. В окисленных минералах в виде субмикронных включений наблюдается высокопробное самородное золото.

Пирит-арсенопиритовая и золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциации выделены в образцах всех изученных нами рудных зон. Молибденит, аллоклазит встречены только в метасоматитах по гранодиоритам. Золото-пиритовая жильная ассоциация отмечена в образцах Перевальной рудной зоны, для которой характерно интенсивное кварц-карбонатное прожилкование вплоть до образования жильных брекчий. Теллу-



Рис. 8. Фазовая диаграмма для парагенезиса минералов золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации с гесситом месторождения Кутын.

Пунктирные линии соответствуют минимальному и максимальному содержанию серебра в электруме, равновесном с гесситом (по: Barton, Skinner, 1979; Afifi et al., 1988). Ру – пирит, Ро – пирротин, Тп – теннантит, Ptz – петцит, Hs – гессит.

Fig. 8. Phase diagram for the paragenesis of gold-bearing association minerals with hessite of the Kutyn deposit. The dotted lines are the minimum and maximum silver content in electrum in equilibrium with hessite (according to Barton, Skinner, 1979; Afifi et al., 1988). Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Tn – tennantite, Ptz – petzite, Hs – hessite.

ридная ассоциация развита в кварц-карбонатных прожилках в рудах Седловинной и Родниковой рудных зон. Отметим, что теллуриды золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации (гессит, алтаит) встречаются в образцах всех изученных рудных зон.

По диаграмме стабильности системы Au–Ag–Te при $X_{Ag} = 0.37$ температура образования золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации (в парагенезисе с гесситом) оценивается выше 170 °C, lg $f(Te_2) = 10^{-17} - 10^{-12} (X_{Ag}$ – мольная доля Ag в электруме) (Бортников и др., 1988).

По А.М. Афифи и др. (Afifi et al., 1988), область стабильности парагенезиса минералов золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации, включающей в себя электрум, гессит, пирит, арсенопирит, галенит, для температуры 200 °С ограничена линиями петцит-гессит, гессит-акантит, арсенопирит-пирит + теннантит, пирит-пирротин. Вариации содержания серебра в электруме (X_{Ag} от 0.37 до 0.49), ассоциирующем с гесситом, сужают область стабильности по $f(Te_2)$. При 200 °C образование изученной золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации проходило в интервале фугитивности серы от -16.8 до -15.0 и фугитивности теллура от -16.5 до -15.2 (рис. 8).

Гессит и штютцит теллуридной ассоциации не демонстрируют структуры распада их высокотемпературного твердого раствора, что указывает на температуру кристаллизации ниже 120 ± 15 °C (Kracek et al., 1966).

Таким образом, образование благороднометальных минеральных форм золото-тетраэдрит-арсенопиритовой и теллуридной ассоциаций обусловлено понижением температуры и вариациями фугитивности серы и теллура.

Среди окисленных As-содержащих фаз резко преобладает смесь Ca–Fe-арсената и As-содержащего окси-гидроксида железа. В работе (Surour et al., 2012) описано развитие этих фаз по арсенопириту при выветривании рудовмещающих гранодиоритов на золоторудном месторождении Бир Тавилах (Саудовская Аравия). Подчиненное количество скородита среди гипергенных минералов мышьяка указывает на повышенные значения pH во время окисления (Vink, 1996, Paktunc et al., 2015).

Золоторудные месторождения Кутын и Албазино принадлежат Ульбанскому террейну, однако локализованы в различных геолого-структурных обстановках: в интрузивно-купольной структуре и в корнях палеовулканоаппарата, соответственно (Трушин и др., 2019). Несмотря на разные позиции, похожий минеральный состав околорудных метасоматитов и руд, формы нахождения самородного золота, а также находки теллуридной минерализации позволяют сравнивать изучаемый объект с месторождением Албазино. Для обоих месторождений характерны зоны метасоматитов березитовой формации, в центральных частях которых широко проявлены жилы и прожилки. Руды обоих месторождений содержат малое количество сульфидов (до 6%), среди которых преобладают пирит и арсенопирит, причем типоморфной особенностью последнего является примесь Sb. Самородное золото ассоциирует с арсенопиритом и Аg-содержащим тетраэдритом, а также с кварцем и карбонатами, однако часть золота содержится в сульфидах — арсенопирите и пирите. В зоне окисления это золото высвобождается и образует собственную фазу. Отличительными особенностями минерального состава руд Албазино являются присутствие висмутовых минералов, различных сульфосолей, более широкое развитие минералов Ni и Co, что позволило отнести это месторождение к золоторедкометалльной рудной формации (Кемкина, Кемкин, 2018). На месторождении Албазино описаны минералы висмута – висмутин Bi₂S₃, теллуриды висмута, матильдит Ag- BiS_2 , кобеллит $Pb_6FeBi_4Sb_2S_{16}$, сурьмы — ульманнит NiSbS, джемсонит $Pb_4FeSb_6S_{14}$, гетероморфит $Pb_7Sb_8S_{19}$, кобальта — кобальтин CoAsS, а также касситерит SnO₂ и самородные Ni, Ag, Cu, Bi, На месторождении Кутын нами обнаружены и описаны минералы Te, Sb, Sn, Hg, Ni, Co, Mo, однако их разнообразие уступает минерализации Албазинского месторождения. Сходная теллуридная минерализация (теллуриды Au, Ag, Pb) описана на золоторудных месторождениях Сихотэ-Алинской провинции Чульбаткан (Алексеев, Старостин, 2017), Малмыжском (Буханова и др., 2020), Многовершинном (Моисеенко, Эйриш, 1996). Особенностью теллуридной минерализации месторождения Кутын является присутствие теллуридов Sb и Hg – теллуроантимона и колорадоита.

Часто на золоторудных месторождениях Сихотэ-Алинской провинции отмечаются теллуриды висмута — например, на месторождениях Албазино, Малиновское, Пасечное, Болотистое и др. (Кемкина, Кемкин, 2018; Гвоздев и др., 2016; Гребенникова и др., 2021; Лотина, 2011). Несмотря на то, что в изученных пробах нами не обнаружено теллуридов висмута, примесь висмута в теллурантимоне может свидетельствовать о присутствии висмутовой минерализации.

Б.Б. Дамдиновым (2019) была предложена классификация золоторудных месторождений Восточного Саяна по минеральному составу продуктивной ассоциации, которую предлагается использовать и на сопредельных территориях. По этой классификации месторождение Кутын может быть отнесено к золото-теллуридному типу, типоморфной особенностью которого является присутствие самородного золота и теллуридов Au, Ag, Pb, Bi.

выводы

На основе изучения морфологии и состава породообразущих и рудных минералов и их взаимоотношений на месторождении Кутын были выделены четыре парагенетические ассоциации: пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золотопиритовая и теллуридная. Характер выделения и взаимоотношения минералов позволяют выделить здесь две стадии минералообразования — метасоматическую и жильную, соответствующие гидротермально-метасоматическому этапу. В зоне окисления развита гётит-арсенатная ассоциация гипергенного этапа.

Наиболее распространенными рудными минералами месторождения Кутын являются пирит и арсенопирит, причем состав последнего существенно меняется, характерны примеси Sb и Te. Самородное золото характеризуется пробностью 650–780 ‰, реже – 810–890 ‰. Значительное количество золота содержится в арсенопирите-2, иногда его примесь качественно фиксируется микрорентгеноспектральным анализом. При окислении золотосодержащих сульфидов высвобождающееся золото образует субмикронные выделения высокопробного золота во вторичных минералах. Другие минеральные формы благородных металлов представлены Аg-содержащим тетраэдритом, акантитом, теллуридами: гесситом, петцитом, штютцитом. Помимо перечисленных выше теллуридов Au и Ag, в рудах присутствуют алтаит, теллурантимон, колорадоит. Эволюция благороднометальной минерализации на месторождении Кутын контролируется снижением температуры и вариациями фугитивности серы и теллура.

Несмотря на различные геолого-структурные позиции, месторождения Ульбанского террейна — Кутын и Албазино во многом схожи по составу метасоматитов и руд, золотоносным ассоциациям, типоморфным особенностям минералов, что делает возможным их сравнение.

По классификации Б.Б. Дамдинова (2019), месторождение Кутын может быть отнесено к золото-теллуридному типу, для которого характерно присутствие самородного золота и теллуридов Au, Ag, Pb, Sb, Hg.

Авторы выражают благодарность АО "Полиметалл Инжиниринг" за предоставленные пробы и образцы и признательны Н.С. Власенко за проведенные аналитические исследования. Статья значительно улучшилась благодаря отзыву анонимного рецензента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90102. Исследования проводились с использованием оборудования ресурсного центра "Геомодель" Научного Парка СПбГУ.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-35-90102.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.С., Старостин В.И. Новое месторождение золота в Нижнем Приамурье Чульбаткан (Хабаровский край) // Вест. Моск. ун-та. Серия 4. Геология. **2017**. № 1. С. 33–38.

Бортников Н.С., Крамер Х., Генкин А.Д., Крапива Л.Я., Санта-Крус М. Парагенезисы теллуридов золота и серебра в золоторудном месторождении Флоренсия (Республика Куба) // Геология рудн. месторожд. **1988**. № 2. С. 49–61.

Буханова Д.С., Кутырев А.В., Сидоров Е.Г., Чубаров В.М. Первая находка минералов платиновой группы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край, Россия // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 2. С. 12–21.

Гвоздев В.И., Доброшевский К.Н., Вах А.С., Горячев Н.А., Степанов В.А., Федосеев Д.Г. Малиновское месторождение — новый тип золоторудной минерализации в Приморском крае, Россия (геология, минералогия, генезис) // Тихоокеанская геология. **2016**. Т. 35. № 1. С. 37–53. *Гребенникова А.А., Саядян Г.Р., Шлыков С.А.* Новые данные по минералогии золоторудного месторождения Пасечное (Южный Сихотэ-Алинь, Россия) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 2. С. 28–41.

Дамдинов Б.Б. Минеральные типы месторождений золота и закономерности их размещения в юго-восточной части Восточного Саяна // Геология рудн. месторожд. **2019**. Т. 61. № 2. С. 23–38.

Забродин В.Ю., Бородин А.М., Гурьянов В.А., Зелепугин В.Н., Кисляков С.Г., Кременецкая Н.А., Махинин А.В., Фролов Ф.С., Шварев М.М. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1000000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист N-53 – Шантарские острова. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, **2007**. 448 с.

Кемкина Р.А., Кемкин И.В. Особенности вещественного состава руд и рудно-формационная принадлежность Албазинского золоторудного месторождения, Сихотэ-Алинская золотоносная провинция // Вестник ВГУ. Серия: геология. 2018. № 2. С. 98–106.

Лотина А.А. Золото-висмут-теллуровая минерализация участка Болотистого (Северо-Западный Сихотэ-Алинь) // Тихоокеанская геология. **2011**. Т. 30. № 1. С. 97–107.

Малых М.Ю. Геолого-структурные особенности золотого оруденения месторождения Кутын / Новое в познании процессов рудообразования. Тез. докл. М.: ИГЕМ РАН, **2014**. С. 205– 206.

Малых М.Ю. Минеральный состав золотоносных кварц-серицитовых метасоматитов месторождений Озерное и Кутын (Хабаровский край) золотокварцевого убогосульфидного типа // Известия вузов. Геология и разведка. **2015**. № 4. С. 30–34.

Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В. Золоторудные месторождения Востока России. Владивосток: Дальнаука, **1996**. 352 с.

Трушин С.И., Кириллов В.Е., Буханова Д.С., Чубаров В.М. Минералогические особенности золотых руд Албазинского и Ульбанского рудных районов (Хабаровский край) // Регион. геология и металлогения. **2019**. № 78. С. 91–97.

Трушин С.И., Кириллов В.Е., Иванов В.В., Полин В.Ф. Магматогенные рудоносные системы месторождений золота Ульбанского террейна (Хабаровский край, Россия) // Разведка и охрана недр. **2021**. № 7. С. 21–35.

Ханчук А.И., Иванов В.В. Мезо-кайнозойские геодинамические обстановки и золотое оруденение Дальнего Востока России // Геология и геофизика. **1999**. Т. 40. № 11. С. 1635–1645.

Шевченко Б.Ф., Попеко Л.И., Диденко А.Н. Тектоника и эволюция литосферы восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса // Геодинамика и тектонофизика. **2014**. Т. 5. № 3. С. 667–682.

Эйриш Л.В., Сорокин А.П. Коренные источники золотоносных россыпей Дальнего Востока России, степень их эродированности // Тихоокеанская геология. **2005**. Т. 24. № 4. С. 62–75.

Ore Mineralization of the Gold-Bearing Kutyn Deposit, Khabarovsk Region

A. M. Azarian^{a, b, *}, E. V. Badanina^a, and I. S. Anisimov^b

^aSaint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia ^bJCS Polymetal Engineering, Saint-Petersburg, Russia *e-mail: adel-sagitova@yandex.ru

The article presents the first results of mineralogical studies of gold-bearing quartz-carbonate-sericite metasomatites of the Kutyn deposit, Khabarovsk Krai. Mineral assemblages with native gold, variations of its shapes, sizes and chemical composition have been studied. It was found that native gold with a fineness of 650–780 % is associated with Sb-containing arsenopyrite, pyrite, fahlore, galena, hessite. Higher-grade gold (810-850 %) performs cracks in arsenopyrite. The fineness of gold from quartz veins is 730-770 ‰. Telluride mineralization is represented by hessite, altaite, petzite, stutzite, tellurantimon, coloradoite. Based on the analysis of the composition of minerals, their morphology, relationships, as well as the trace element composition of pyrite (up to 6.9 wt % As) and arsenopyrite (up to 2.8 wt % Sb and up to 5.4 wt % Te), that were the through minerals for this system, four consecutive ore assemlages of the hydrothermal-metasomatic period are distinguished: pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite, telluride. The hypergenic period consists in the development of the goethite-arsenate assemlage with the formation of submicron inclusions of native gold during the oxidation of gold-containing pyrite and arsenopyrite. Based on the chlorite geothermometer (Cathelineau, Nieva, 1985), it was found that the temperature of the early manifestation of the metasomatic process corresponds to the interval 229–278 °C. In accordance with the stability diagram of the Au–Ag–Te system (Bort-
nikov et al., 1988), the formation temperature of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite assemlage cannot be lower than 170 °C. For the first time, narrow variations of sulfur (from -16.8to -15.0) and tellurium (from -16.5 to -15.2) fugitivity values were estimated at 200 °C, corresponding to the formation of the studied gold-tetrahedrite-arsenopyrite assemlage.

Keywords: Kutyn deposit in Khabarovsk region, native gold, gold-telluride mineralization, pyrite, arsenopyrite, quartz-carbonate-sericite metasomatites

REFERENCES

Afifi A.M., Kelly W.C., Essene. J. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ. Geol.* **1988**. Vol. 83. P. 377–394.

Alekseev A.S., Starostin V.I. New gold deposit in Lower Amur – Chulbatkan (Khabarovsk region). Moscow University Bulletin. Series 4. Geology. 2017. N 1. P. 33–38 (in Russian).

Barton P.B. Jr, Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.Y.: Wiley Interscience, **1979**. P. 278–403.

Bortnikov N.S., Kramer Kh., Genkin A.D., Krapiva L.Ya., Santa Cruz M. Paragenesis of gold silver tellurides in the Florencia deposit, Cuba. Int. Geology Review. **1988**. Vol. 30 (3). P. 294–306.

Bukhanova D.S., Kutyrev A.V., Sidorov E.G., Chubarov V.M. The first finding of platinum group minerals in the Malmyzh gold-copper porphyry deposit, Khabarovsky region, Russia. Zapiski RMO (Proc. Rusian Miner. Sci.). 2020. Vol. 149. N 2. P. 12–21 (in Russian).

Cathelineau M., Nieva D. A Chlorite Solid Solution. Geothermometer the Los Azufres (Mexico) Geothermal System. *Contrib. Miner. Petrol.* **1985**. Vol. 91. P. 235–244.

Damdinov B.B. Mineral types of gold deposits and regularities of their distribution in south-eastern part of the East Sayan. *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 2. P. 118–132.

Eirish L.V., Sorokin A.P. The root sources of gold-bearing placers of the Russian Far East, the degree of their erosion. *Russian J. Pacific Geol.* **2005**. Vol. 24. N 4. P. 62–75 (*in Russian*).

Grebennikova A.A., Sayadyan G.R., Shlykov S.A. New data on mineralogy of the Pasechnoe gold deposit (Southern Sikhote-Alin, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Rusian Miner. Sci.).* **2021**. Vol. 150. N 2. P. 28–41 (*in Russian*).

Gvozdev V.I., Dobroshevskii K.N., Vakh A.S., Goryachev N.A., Stepanov V.A., Fedoseev D.G. Malinovka Deposit – a new type of gold mineralization in Primorye, Russia: geology, mineralogy, and genesis. *Russian J. Pacific Geol.* **2016**. Vol. 10. N 1. P. 34–49.

Kemkina R.A., Kemkin I.V. Features of the material composition of ores and ore-formation belonging of the Albazinsky gold deposit, Sikhote-Alin gold-bearing province. *VSU bulletin. Series Geology.* **2018.** N 2. P. 98–106 (*in Russian*).

Khanchuk A.I., Ivanov V.V. Meso-Cenozoic geodynamic conditions and gold mineralization of the Russian Far East. *Geology and Geophysics.* **1999**. Vol. 40. N 11. P. 1635–1645 (*in Russian*).

Krachek F.C., Ksanda C.J., Cabri L.J. Phase relations in the silver-tellurium system. Amer. Miner. 1966. Vol. 51. P. 14–28.

Lotina A.A. Gold-bismuth-tellurium mineralization of the Bolotisty area (Northwestern Sikho-teAlin). Russian J. Pacific Geol. 2011. Vol. 30. N 1. P. 97–107 (in Russian).

Malykh M.Yu. Geological and structural features of the gold mineralization of the Kutyn deposit. In: *New in the knowledge of ore formation processes. Abs. reports.* Moscow: IGEM RAS. **2014**. P. 205–206 (*in Russian*).

Malykh M.Yu. A mineral composition of gold-bearing quartz-sericite metasomatites of Ozernoe and Kutyn deposits (Khabarovsk krai) of low-sulphide gold-quartz type. *Proc. of higher educational establishments. Geology and exploration.* **2015**. N 4. P. 30–34 (*in Russian*).

Moiseenko V.G., Eirish L.V. Gold deposits of the Far East, Russia. Vladivostok: Dalnauka, **1996**. 352 p. (*in Russian*).

Paktunc D., Majzlan J., Huang A., Thibault Y., Johnson M.B., White M.A. Synthesis, characterization, and thermodynamics of arsenates forming in the Ca-Fe(III)-As(V)-NO₃ system: Implications for the stability of Ca-Fe arsenates. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. N 8–9. P. 1803–1820.

Shevchenko B.F., Popeko L.I., Didenko A.N. Tectonics and evolution of the lithosphere of the eastern part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt. *Geodynamics and tectonophysics*. **2014**. Vol. 5. N 3. P. 667–682 (*in Russian*).

Surour A.A., Ahmed A.A., Harbi H.M. Yukonite-like alteration products (Ca–Fe arsenate and Asrich Fe-oxyhydroxide) formed by in situ weathering in granodiorite, Bi'r Tawilah gold prospect, Saudi Arabia. *Eur. J. Miner.* **2013**. Vol. 25. P. 61–70.

Trushin S.I., Kirillov V.E., Bukhanova D.S., Chubarov V.M. Mineralogical features of gold ores from the Albazinsky and Ulbansky ore districts (Khabarovsk Territory). *Regional Geology and Metallogeny.* **2019.** N 78. P. 91–97 (*in Russian*).

Trushin S.I., Kirillov V.E., Ivanov V.V., Polin V.F. Magmatogenic ore-bearing systems of gold deposits of the Ulban terrane (Khabarovsk krai, Russia). *Prospect and protection of mineral resources.* **2021**. N 7. P. 21–35 (*in Russian*).

Vink B.W. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh–pH diagrams. *Chem. Geol.* **1996**. Vol. 130. P. 21–30.

Zabrodin V.Yu., Borodin A.M., Guriyanov V.A., Zelepugin V.N., Kislyakov S.G., Kremeneckaya N.A., Makhinin A.V., Frolov F.S., Shvarev M.M. State Geological Map of the Russian Federation scale 1:1000000 (third generation). The Far Eastern series. Sheet N-53 – Shantar Islands. Explanatory note. Saint Petersburg: VSEGEI press, **2007**. 448 p. (*in Russian*). = МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ В МРАМОРАХ РАЙОНА ЛУК ЙЕН (СЕВЕРНЫЙ ВЬЕТНАМ): МИНЕРАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА

© 2022 г. Почетный чл. В. Г. Кривовичев^{1,} *, К. А. Кукса¹, д. чл. П. Б. Соколов², О. Ю. Мараховская¹, М. Е. Климачёва¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, С.-Петербург, 199034 Россия ²ООО СОКОЛОВ, ул. Гатчинская, 11, лит. А, пом. 7Н, Санкт-Петербург, 197136 Россия *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

> Поступила в редакцию 21.03.2022 г. После доработки 05.04.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Проведен сравнительный анализ распределения минеральных видов по различным системам в эвапоритах (Индерское месторождение, Казахстан) и в мраморах месторождений Лук Йен (Северный Вьетнам), а также сравнение этих объектов по характеру распределения видообразующих элементов. Полученные данные показывают, что по набору видообразующих элементов (O, H, Si, Ca, S, Al, Na, Mg, K, C, F, Cl, B) оба объекта практически идентичны и различаются главным образом обогащенностью минеральных фаз мраморов Лук Йен такими элементами как Al, Si, C и F. Различия в минеральных кларках эвапоритов и метаморфогенных образований обусловлены ландшафтными и физико-химическими условиями их формирования. Показано, что комплексный анализ минерального состава эвапоритов и мраморов с выделением видообразующих элементов (минеральных систем) может служить объективной основой для обоснования предположения о том, что протолитом для формирования месторождений рубина и благородной шпинели в мраморах являлись эвапориты с примесью терригенного материала.

Ключевые слова: благородная шпинель, месторождения шпинели в мраморах, эвапориты, видообразующие элементы, минеральные системы, минеральные кларки **DOI:** 10.31857/S0869605522030054

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы идеи отечественных минералогов об эволюции минерального мира (Жабин, 1979, 1983; Юшкин, 1982, 2008; и др.) получили развитие в работах, посвященных изучению минерального разнообразия и эволюции минерального состава Земли во времени (Кривовичев, 2013; Hazen et al., 2008; Hazen, Ferry, 2010; Krivovichev et al., 2018a, b, c; Hazen et al., 2019; и др.) и привели к формулировке нового научного направления в минералогии, названного Р. Хейзеном с соавторами (Hazen et al., 2015) "минеральной экологией" (mineral ecology). В задачи минеральной экологии входит анализ процессов, влияющих на распределение, разнообразие, сложность и распространенность минералов, включая взаимодействие минералов с окружающей средой в абиотических и биотических системах. В качестве основного метода для обработки минералогических баз данных минеральная экология использует математическую статистику в сочетании с различными приемами анализа и визуализации сложных многомерных систем, отражающих разнообразие и особенности распределения минералов в природных геологических объектах (Hazen et al., 2019).

Альтернативный подход к сравнительной оценке минерального разнообразия геологических объектов и их эволюции основан на концепции минеральных систем (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б; Krivovichev et al., 2018а, c; Кривовичев и др., 2020), согласно которой любой минерал может быть отнесен к определенной минеральной системе, состоящей из минимального количества видообразующих химических элементов, необходимых для его образования. Минеральные системы можно отнести к концентрационным показателям (по Н.П. Юшкину, 1982), которые используются для количественного сравнительно-исторического анализа эволюции минерального вещества в геологической истории.

В этой связи, особый интерес представляет использование концепции минеральных систем для оценки сходства или различия геологических объектов по минеральному составу (минеральным системам). Продуктивность этого подхода была продемонстрирована на примерах сравнительного анализа распределения минеральных видов в конкретных геологических объектах: высокощелочных массивах (Хибины и Ловозеро, Кольский п-в, Россия; и Сент-Илер, Квебек, Канада) (Кривовичев, Чарыкова, 2015), соляных месторождениях (Индер, Казахстан, и Серлз, США) (Кривовичев, Чарыкова, 2016), продуктах современной фумарольной деятельности на активных вулканах (Толбачик, Камчатка, Россия, и Вулкано, Сицилия, Италия) (Кривовичев, Чарыкова, 2017) и двух месторождениях, отличающихся уникальной минералого-геохимической специализацией в отношении теллура и селена (Отто Маунтин, Калифорния, США, и Эль Драгон, Потоси, Боливия) (Кривовичев, Чарыкова, 2018b).

В настоящей статье этот подход используется для оценки наличия эвапоритов в протолите при формировании рубина и благородной шпинели в мраморах на примере месторождения Лук Йен (Северный Вьетнам). Отметим, что признаки наличия эвапоритов в породах исходного субстрата (протолите) включают сравнение петрохимических и геохимических данных метаморфических пород и предполагаемых пород исходного субстрата (Moine et al., 1981; Belley, Groat, 2019; и др.). Кроме того, часто используют и косвенные признаки, например, присутствие в метаморфизованных породах минералов, содержащих элементы (Na, Cl, S, F, B), которые рассматривают в качестве индикаторов растворов, генетически связанных с эвапоритовыми отложениями или полученных в результате выщелачивания солей. В отношении рубин- и шпинельсодержащих мраморов этот вопрос достаточно детально обсуждался В. Гарнье и др. (Garnier et al., 2008), которые в качестве признаков присутствия эвапоритов в протолите приводят результаты определения изотопов серы в ангидрите и бора в турмалине, наличие включений ангидрита и шпинели в рубине и шпинели, наличие остатков ангидрита в мраморе. Все это позволило сделать предположение, что известняк осаждался в среде, благоприятной для отложения других минералов эвапоритов (хлоридов, сульфатов, боратов и др.).

Наша цель, как отмечалось выше, состоит в сопоставлении видообразующих элементов (минеральных систем) в эвапоритах и в рубин- и шпинельсодержащих мраморах, поскольку в данном случае сравнение соотношений содержаний (в ат. или мас. %) индикаторных элементов в обоих объектах не перспективно. Это обусловлено тем, что многие минералы эвапоритов хорошо растворимы и поэтому практически невозможно выделить относительно инертные элементы во время метаморфических преобразований этих пород.

2. ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И МЕТОДЫ

2.1. Минеральный вид и видообразующие элементы

В рамках предложенной концепции мы рассматриваем только минеральные виды sensu stricto, т.е. "элементарные вещества или химические соединения, кристаллизованные в результате гео- или космохимического процесса в естественных физико-химических системах" (Бокий, 1997). Особо отметим, что кристаллохимические формулы минеральных видов состоят только из видообразующих элементов, что определяется правилами выделения новых минеральных видов, утвержденными MMA.

Так, в отношении минералов переменного состава границы между минеральными видами задаются согласно "правилу 50%" для бинарных изоморфных рядов, а в многокомпонентных твердых растворах — по преобладанию того или иного элемента в данной структурной позиции. В изоморфных рядах, как с изовалентными, так и с гетеровалентными замещениями, в качестве самостоятельных минеральных видов рассматриваются только конечные члены. Так, например, в изоморфном ряду форстерит-фаялит существуют только два минеральных вида: форстерит, $Mg_2(SiO_4)$ и фаялит, $Fe_2(SiO_4)$, а в изоморфном ряду альбит–анортит: альбит, $Na(AlSi_3O_8)$, и анортит, $Ca(Al_2Si_2O_8)$.

Таким образом, были составлены формулы минеральных видов, т.е. гипотетических твердых фаз, сложенных только видообразующими химическими элементами (Кривовичев, 2021).

2.2. Минеральная система

Минеральная система представляет собой минимальный набор видообразующих элементов, необходимых для образования кристаллической структуры минерала. В этом смысле понятие "видообразующие элементы" соответствует понятию компонентов термодинамической системы, под которыми понимаются "вещества, которые, будучи взятыми в наименьшем числе, позволяют образовывать каждую фазу системы" (Акопян, 1963). Похожий подход используется, например, в химической литературе для систематизации, хранения и поиска термодинамической информации о различных соединениях. Принятая нами (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б) последовательность записи символов элементов в минеральных системах базируется на так называемой "термохимической" последовательности расположения химических элементов и соответствующих им однокомпонентных систем. Так, например, кристаллохимическая формула дравита $NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3(OH)$, отвечает системе OHBSiAlMgNa. Использование минеральных систем позволяет систематизировать минеральные виды (Кривовичев, Чарыкова, 2013а, б), а также сопоставлять различные геологические объекты по их минеральному составу и оценивать эволюцию минерального разнообразия земной коры в геологической истории Земли.

2.3. Минеральные кларки

Было установлено, что видообразующими являются 70 химических элементов (Кривовичев и др., 2020; Кривовичев, 2021; Krivovichev et al., 2018с). Число минеральных видов, в которые данный химический элемент входит как видообразующий, нормированное на общее число минеральных видов, мы назвали *минеральным кларком* этого элемента (Кривовичев, Чарыкова, 2015). Так, например, минеральный кларк кислорода в земной коре составляет 81.60%, т.к. число минералов, в которых кислород является видообразующим элементом, составляет 81.60% от общего числа минеральных видов и т.д. По сути, эти величины аналогичны атомным кларкам, однако между ними имеется существенное различие. Так, атомные кларки элементов показывают их распространенность в земной коре (или в конкретных геологических объектах) в относительных числах атомов (в % или ppm) и рассчитываются из средних содержаний элементов в мас. %. Следовательно, в случае атомного кларка элемента неважно, в какой форме он находится в минерале, является ли он видообразующим или присутствует в виде изоморфной примеси.

Как правило, минеральные кларки элементов пропорциональны их атомным кларкам. Однако, для ряда элементов наблюдается резкое несоответствие между минеральными и атомными кларками. Например, атомные кларки серы и алюминия резко различны (227 и 63400 ppm, соответственно), а минеральные кларки примерно равны (20.70 и 19.39%, соответственно). Причин таких несоответствий довольно много и, повидимому, при общем положительном тренде повышения числа минеральных видов того или иного элемента с увеличением его атомного кларка, существует довольно много факторов, усложняющих эту зависимость для ряда элементов (см., напр., Урусов, 2010; Christy, 2015).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Как отмечалось выше, целью настоящей работы является сравнительный анализ минеральных систем, формирующихся в двух различающихся по условиям образования геологических обстановках: (1) минералы соляных пород и продукты их преобразования (Индерское месторождение, Казахстан) и (2) минералы метаморфогенного месторождения рубина и благородной шпинели в мраморах (Лук Йен, Вьетнам).

Минералы эвапоритов Индерского месторождения, расположенного в пределах одноименного соляного купола, и их минеральные системы приведены в табл. 1 (данные И.В. Пекова и Д.В. Абрамова (1993) и mindat.org). Список включает минералы солевых пород, продуктов эволюционного развития сложного по генезису Индерского месторождения (Пеков, Абрамов, 1993). Наиболее древними породами в пределах месторождения являются морские (лагунные) эвапориты пермского возраста (от карбонатно-гипсово-ангидритовых к существенно галитовым и карналлит-бишофитовым фациям), которые изменялись при диагенезе и галокинезе с образованием минеральных ассоциаций глинисто-гипсового кепрока (включая продукты преобразования боратов как выше, так и ниже уровня грунтовых вод). Существенно меньший вклад в минеральное разнообразие месторождения вносят минералы современных отложений (эвапоритов) озера Индер. В целом подобный список минералов характерен и для других близких по составу соленосных толщ морских заливов и лагун, мест осадкообразования из подземных вод (внутрипочвенных корок).

Аналогичные данные по минеральным системам месторождения Лук Йен (табл. 2) были составлены по данным базы http://www.mindat.org/, статьи (Кукса и др., 2019) и собственной базы данных, включающей более 2000 микрозондовых анализов.

Характер распределения числа минералов в зависимости от числа видообразующих элементов для обоих месторождений близок к нормальному (табл. 3), что подтверждается статистическими оценками. При этом число видообразующих элементов в минералах месторождений изменяется от 1 до 7, а максимальное число минералов образовано 3 и 4 элементами.

Для количественной характеристики минерального разнообразия рассматриваемых объектов для них были рассчитаны минеральные кларки видообразующих элементов (табл. 4). Графически эти данные представлены на рис. 1 — по оси абсцисс графика нанесены химические элементы в порядке уменьшения числа минералов в земной коре, в которые эти элементы входят как видообразующие, а по оси ординат — минеральные кларки, т.е. доли (в %) минералов, содержащих каждый элемент, от общего числа минералов. Гистограммы построены для месторождений Индер и Лук Йен, а также для Земли в целом.

<i>m</i> *	Минерал	Формула	Минеральная система
2	Селлаит	MgF ₂	FMg
2	Флюорит	CaF ₂	FCa
2	Галит	NaCl	ClNa
2	Сильвин	KC1	CIK
3	Ангидрит	CaSO ₄	OSCa
3	Целестин	SrSO ₄	OSSr
3	Тенардит	Na_2SO_4	OSNa
3	Арагонит	CaCO ₂	OCCa
3	Кальцит	CaCO ₂	OCCa
4	Афтиталит	$K_2Na(SO_4)_2$	OSNaK
4	Бишофит	MgCl ₂ ·6H ₂ O	OHClMg
4	Кизерит	MgSO ₄ ·H ₂ O	OHSMg
4	Гипс	$CaSO_4:2H_2O$	OHSCa
4	Мирабилит	$Na_2SO_4:10H_2O$	OHSNa
4	Инлерит	$Mg[B_0O_0(OH)_c] \cdot 5H_0O$	OHBMg
4	Макэллистерит	$Mg_1[B_2O_7(OH)_2]_{3} = 9H_2O$	OHBMg
4	Курнаковит	$Mg[B_{2}O_{2}(OH)_{c}] + 5H_{2}O$	OHBMg
4	Пинноит	$Mg[B_2O(OH)_2]$	OHBMg
4	Преображенскит	$Mg_{0}[B_{11}O_{12}(OH)_{0}]$	OHBMg
4	Ссайбелиит	$M_{g}BO_{2}(OH)$	OHBMg
4	Колеманит	$C_{a}[B_{a}O_{a}(OH)_{a}]H_{a}O_{a}$	OHBCa
4	Луинорит	$Ca_1B_2O_2(OH)_2 = 5H_2O_2$	OHBCa
4	Иньоит	$C_{2}(H_{14}O_{20}(OH)_{61}) = 511_{2}O_{1}$	OHBCa
	Пройсант	C_{1} [B O (OH)] H O	
- -/	Тиретскит	$C_{2}B_{2}O_{1}(OH) H_{2}O_{1}$	OHBC ₂
4	Витиит	S_{r} [B O (OH)] H O	OHBCa OHBSr
	- Synn	$N_2 [(B \cap)(OH)] + 8H \cap O$	OHBNo
- -/	Борацит	$M_{2}[(B_{4}O_{5})(OH)_{4}] \otimes H_{2}O$	OCIBMa
- - -	Вантгоффит	$Mg_3(D_7O_{13}) \subset I$	OSMaNa
4	Ланпоффит	$K_{46}Mg(SO_4)_4$	OSMgNa
4	Гламберит	$K_2 Mg_2(SO_4)_3$ Na $C_2(SO_4)$	OSWgK
-	Полонит	$\operatorname{CaMg}(CO)$	OCMaCa
-+ -5	Хилгордит	$C_2 = B \cap C_1 H \cap C_2$	OUCINGCa
5	Кариоллит	$KM_{\alpha}C1$ (6H O	OHCIMak
5	Карналлит	$KM_{\alpha}(SO_{1})C_{1,2}H_{1,0}$	
5	Силифоборит	$M_{\alpha} \left[P(OH) \right] \left(SO \right) (OH)$	OUSPMa
5	Сульфооорит	$Mg_{3}[D(OH)_{4}]_{2}(SO_{4})(OH)_{2}$	OHSMaNa
5	Парант	$M_2 Mg(50_4)_2 + H_2 O$	OHSMaNa
5	Левент	$Ma_{12}Mg_7(SO_4)_{13}(SD_2O_5)$	OHSWIGINA
5	Леониг	$K_2 Mg(SO_4)_2 H_2 O$	OHSMak
5	Гикромерит	$K_2 Mg(30_4)_2 Mh_2 O$	OUSCok
5	Синтерниц	$K_2Ca_5(50_4)_6 \cdot \Pi_2 O$	OUSCak
5	Сингенит	$K_2 Ca(50_4)_2 \cdot \Pi_2 O$	OUSIAN
5	Тироборонит	$\mathbf{A}_{12}(\mathbf{A}_{13})_{3} \mathbf{U}_{10}(\mathbf{U}_{12})_{2}$	
5	Тидрооорацит	$Camg[B_3O_4(OH)_3]_2 SH_2O$	OHDMgCa
5	Индероорит	$\operatorname{Calvig}(\operatorname{H}_3\operatorname{B}_3\operatorname{U}_7)_2 \cdot \delta\operatorname{H}_2\operatorname{U}_2$	OLIBNIGCA
5	калиоорит	$\operatorname{Nvig}_{2}\Pi[B_{6}\cup_{8}(\cup\Pi)_{5}]_{2}\cdot4\operatorname{H}_{2}\cup$	OTBMgK OUDC-N-
3	УЛЕКСИТ	NaCa[$B_5U_6(UH)_6$]·3H ₂ U	OHBCaNa
6	Кургантаит	$CaSr[B_5U_9]Cl:H_2U$	OHCIBCaSr
6	БОЛКОВСКИТ	$K_{4}[B_{5}U_{8}UH_{4}]B(UH)_{3}]_{2}CP_{4}H_{2}U$	OHCIBCAK
6	Полигалит	$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	OHSMgCaK

Таблица 1. Минеральные системы Индерского месторождения (Казахстан) Table 1. Mineral systems of the Inder deposit (Kazakhstan)

Примечание. * *m* – число видообразующих элементов.

m^*	Минерал	Формула	Минеральная система
1	Графит	С	С
2	Кварц	SiO ₂	OSi
2	Корунд	Al ₂ O ₃	OAl
2	Анатаз	TiO ₂	OTi
2	Рутил	TiO ₂	OTi
2	Бадделеит	ZrO ₂	OZr
2	Торианит	ThO ₂	OTh
2	Флюорит	CaF ₂	FCa
2	Галит	NaCl	ClNa
2	Сильвин	KCl	ClK
2	Галенит	PbS	SPb
2	Молибденит	MoS ₂	SMo
2	Пирротин	FeS	SFe
2	Пирит	FeS ₂	SFe
3	Сассолин	H ₃ BO ₃	OHB
3	Диаспор	AlO(OH)	OHAl
3	Бёмит	AlO(OH)	OHAI
3	Брусит	Mg(OH) ₂	OHMg
3	Ангидрит	CaSO ₄	OSCa
3	Монацит-(Се)	CePO ₄	OPCe
3	Сферокобальтит	CoCO ₃	OCCo
3	Магнезит	MgCO ₃	OCMg
3	Кальцит	CaCO ₃	OCCa
3	Кианит	Al ₂ (SiO ₄)O	OSiAl
3	Силлиманит	Al(AlSiO ₅)	OSiAl
3	Циркон	ZrSiO ₄	OSiZr
3	Форстерит	MgSiO ₄	OSiMg
3	Энстатит	$Mg_2Si_2O_6$	OSiMg
3	Шпинель	MgAl ₂ O ₄	OAlMg
3	Кобальтин	CoAsS	SAsCo
3	Халькопирит	CuFeS ₂	SFeCu
4	Тинтикит	$Fe_5(PO_4)_4(OH)_3 \cdot 3H_2O$	OHPFe
4	Куммингтонит	$\Box Mg_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	OHSiMg
4	Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$	OHSiMg
4	Хондродит	$Mg_5(SiO_4)_2F_2$	OFSiMg
4	Гумит	$Mg_7(SiO_4)_3F_2$	OFSiMg
4	Норбергит	$Mg_3(SiO_4)F_2$	OFSiMg
4	Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	OCMgCa
4	Кордиерит	$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$	OSiAlMg
4	Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	OSiAlCa
4	Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	OSiAlNa

Таблица 2. Минеральные системы месторождения Лук Йен (Вьетнам) **Table 2.** Mineral systems of the Luc Yen deposit (Vietnam)

<i>m</i> *	Минерал	Формула	Минеральная система
4	Микроклин	KAlSi ₃ O ₈	OSiAlK
4	Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)	OSiMgCa
4	Данбурит	CaB ₂ Si ₂ O ₈	OBSiCa
4	Титанит	CaTi(SiO ₄)O	OTiSiCa
4	Цирконолит	CaZrTi ₂ O ₇	OTiZrCa
5	Леонардсенит	MgAlF ₅ [·] 2H ₂ O	OHFAIMg
5	Гидроталькит	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}$ ·4H ₂ O	OHCAlMg
5	Жедрит	$Mg_5Al_2(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$	OHSiAlMg
5	Амезит	$Mg_2Al(AlSiO_5)(OH)_4$	OHSiAlMg
5	Маргарит	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$	OHSiAlCa
5	Парагонит	NaAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	OHSiAlNa
5	Мусковит	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	OHSiAlK
5	Тремолит	$Ca_2Mg_5(Si_8O_{22})(OH)_2$	OHSiMgCa
5	Мейонит	$Ca_4(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)$	OCSiAlCa
6	Магнезиогорнблендит	Ca ₂ (Mg ₄ Al)(Si ₇ AlO ₂₂)(OH) ₂	OHSiAlMgCa
6	Аспидолит	NaMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	OHSiAlMgNa
6	Флогопит	KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	OHSiAlMgK
7	Саданагаит	NaCa ₂ (Mg ₃ Al ₂)(Si ₅ Al ₃ O ₂₂)(OH) ₂	OHSiAlMgCaNa
7	Паргасит	NaCa ₂ (Mg ₄ Al)(Si ₆ Al ₂ O ₂₂)(OH) ₂	OHSiAlMgCaNa
7	Эденит	NaCa2Mg5(Si7AlO22)(OH)2	OHSiAlMgCaNa
7	Дравит	NaMg ₃ Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ (OH)	OHBSiAlMgNa

Таблица 2. Окончание

Примечание. * *т* – число видообразующих элементов.

Более наглядно различия между минералами эвапоритов и мраморов иллюстрирует рис. 2, на котором по оси абсцисс графика нанесены химические элементы в порядке уменьшения числа минералов в эвапоритах, а по оси ординат — отношения минеральных кларков Лук Йена и Индера, т.е. величины, показывающей во сколько раз Лук





Fig. 1. Mineral clarks for essential, species-defining chemical elements in the Earth (1), evaporites (Inder) and marbles (Luc Yen) (Table 4).

Таблица 3.	Распределени	ие минеральных	к видов в эвап	оритах (Индер)	и в мраморах	(Лук Йен) по
минеральн	ым системам	(числу видообра	азующих элем	ентов)		

Table 3. Distribution of mineral species in evaporites	(Inder) and marbles (Luc Yen) by mineral systems
(number of species-defining elements)	

Минеральная	Ин	дер	Лук Йен			
система	n*	n, %	п	n, %		
1	0	0	1	1.61		
2	4	8.0	13	20.96		
3	6	10.0	17	24.19		
4	23	46.0	15	27.42		
5	15	30.0	9	14.55		
6	3	6.0	3	4.83		
7	0	0	4	6.44		
Всего	50	100.00	62	100.00		

Примечание. * *n* – число минералов.

Таблица 4.	Мине	эрал	ьны	е кла	арки	і (в %	б) в	ид	1006	браз	уюц	цих	элемен	ITOE	B B 3	эва	пор	итах	(Ин,	дер)) и	мр	oa-
морах (Лук	с Йен)																						
				~ `				~							1.00								

Table 4	. Mineral	l clarks	(in %) of species	-defining e	lements in evapor	ites (I	nder) a	and marbles (Luk Y	Yen)
---------	-----------	----------	-------	--------------	-------------	-------------------	---------	---------	---------------	-------	------

Элемент	Индер	Лук Йен	$(K_i)^*$
0	92.16	85.48	-1.07
Н	70.59	35.48	-2.0
Mg	50.98	41.93	-1.22
В	47.06	4.84	-10.0
Ca	43.14	25.81	-1.67
S	37.25	9.68	-3.85
К	21.57	6.45	-3.33
Na	19.61	12.90	-1.51
Cl	19.61	3.23	-6.25
С	7.84	11.29	1.44
Sr	5.88	_	—
F	3.92	8.06	2.06
Si	2.32	53.22	22.94
Al	2.32	41.93	18.07
Fe	—	6.45	—
Ti	-	6.45	—
Zr	-	4.84	—
Co	—	3.23	—
Р	-	3.23	—
Ce	-	1.61	—
Cu	-	1.61	—
Мо	-	1.61	-
Pb	-	1.61	—
Th	—	1.61	—
As	-	1.61	—

Примечание. * Коэффициент концентрации (K_i) = отношение минеральных кларков видообразующих элементов в мраморах и эвапоритах (Лук Йен/Индер); отрицательные значения = $1/K_i$.





Fig. 2. Ratio of mineral clarks for essential, species-defining chemical elements (K_i) in marbles (Luc Yen) and evaporities (Inder) (see Table 4).

Йен обогащен или обеднен тем или иным видообразующим элементом в сравнении с эвапоритами Индерского месторождения. Видно, что рассматриваемые объекты проявляют заметные различия. Положительные значения коэффициентов концентрации K_i (рис. 2), отвечают видообразующим элементам, минеральные кларки которых выше в мраморах Лук Йена, по сравнению с отложениями Индерского месторождения. К таким элементам относятся, главным образом, Al, Si, C и F. Это хорошо согласуется с преимущественным присутствием среди солевых минералов месторождения карбонатов и фторидов.

В то же время, отрицательные значения K_i отвечают видообразующим элементам, минеральные кларки которых выше в отложениях Индерского месторождения, по сравнению с мраморами района Лук Йен: О, В, Сl, H, S, Mg, Na, Ca и K. Эти данные хорошо согласуются с преобладанием среди минеральных видов Индерского месторождения хлоридов, сульфатов и боратов щелочных и щелочноземельных металлов. Низкие величины K_i для Al и Si, по всей вероятности, связаны с тем, что сведения по терригенным, в частности глинистым, минералам в литературе отсутствуют, что может быть обусловлено их слабой изученностью. Кроме того, собственно озеро Индер бессточное, реки в озеро не впадают, а источники питания, в основном, подземные (соленые источники, приуроченные к глинистым отложениям). С этим, по-видимому, и связано отсутствие терригенного материала, который, по модели В. Гарнье и др. (Garnier et al., 2008), является основным источником алюминия и кремния в метаморфизованных мраморах.

Обеднение магнием, калием, кальцием и натрием минералов, ассоциирующих со шпинелью и рубином в мраморах Лук Йена, а также присутствие дравита и замена гидроксильных групп в амфиболах, слюдах и минералах группы гумита фтором и хлором являются дополнительными доказательствами участия эвапоритов в образовании месторождения Лук Йен. Наблюдаемые различия двух рассмотренных минеральных систем, по всей вероятности, связаны с разными ландшафтными обстановками их формирования — лагунно-морской и континентально-озерной в случае Индерского месторождения и только лагунно-морской для субстрата мраморов месторождения Лук Йен. Систематическое изучение современных и древних соленосных толщ (Проблемы соленакопления..., 1977) показало, что для континентально-озерных эвапоритов характерен преимущественно хлоридный, натриево-сульфатный либо хлоридно-карбонатный тип отложений, тогда как в лагунно-морских условиях формируются главным образом карбонатные и фторидные соединения часто с примесью терригенного материала.

Образование сульфидов в мраморах связано (Garnier et al., 2008) с органическим веществом, наличие которого способствовало при повышении температуры и понижении фугитивности кислорода восстановлению эвапоритовых сульфатов до сульфидов.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сравнительный анализ минерального состава эвапоритов месторождений Индер и Лук Йен с выделением видообразующих элементов (минеральных систем) позволил установить их сходство, что является дополнительным аргументом в пользу участия эвапоритов в образовании протолита мраморов месторождения Лук Йен, содержащего рубиновую и благородную шпинелевую минерализацию. Как отмечалось выше, установленные отличия в преобладающем составе солей двух рассмотренных минеральных систем по всей вероятности обусловлены разницей в условиях их формирования — лагунно-морские и континентально-озерные эвапориты в случае Индерского месторождения и только лагунно-морские эвапориты для протолита мраморов месторождения Лук Йен. Кроме того, усложнение минерального состава метаморфизованных мраморов может быть связано с наличием в протолите терригенного материала, а также с возможными метасоматическими преобразованиями, связанными с встречающимися в районе Лук Йен гранитоидами и пегматитами.

Полученные данные могут служить вещественной основой для построения количественных физико-химических моделей формирования месторождений шпинели и рубина в мраморах.

Авторы благодарны чл.-кор. РАН, проф. И.В. Пекову за ценные замечания и конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-27-00172. Часть исследований была проведена на оборудовании Ресурсных Центров Научного парка СПбГУ: "Методы анализа состава вещества", "Геомодель", "Ретгенодифракционные методы исследования", "Оптические и лазерные методы исследования вещества".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акопян А.А. Химическая термодинамика. М.: Высшая школа, 1963. 527 с.

Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов. М.: ВИНИТИ, 1997. 192 с.

Жабин А.Г. Проблемы филогении минералов / Новые идеи в генетической минералогии. Л.: Наука, **1983**. С. 7–12.

Жабин А.Г. Существует ли эволюция видообразования минералов на Земле? // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. №1. С. 142-144.

Кривовичев В.Г. Минеральные виды / Под ред. Пекова И.В. СПб: Изд-во СПбГУ, **2021**. 600 с. *Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В.* Число минералов различных химических элементов: Стати-

стика 2012 года (новый подход к старой проблеме) // ЗРМО. **2013**а. № 4. С. 36–42.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Классификация минеральных систем. СПб: Изд-во СПбГУ, **2013**б. 196 с.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 1. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // ЗРМО. **2015**. № 4. С. 1–12.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные и физико-химические системы эвапоритов: геохимический и термодинамический аспекты // ЗРМО. **2016**. № 2. С. 30–43.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 2. Продукты современной фумарольной деятельности на активных вулканах Толбачик (Россия) и Вулкано (Италия) // ЗРМО. **2017**. № 1. С. 15–28.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. 3. Месторождения Отто Маунтин (США) и Эль Драгон (Боливия) // ЗРМО. 2018. № 4. С. 14–27.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Кривовичев С.В. Минеральные системы, основанные на числе видообразующих химических элементов в минералах: их разнообразие, сложность, распространенность в природе и эволюция в геологической истории (обзор) // ЗРМО. **2020**. № 1. С. 1–22.

Кривовичев С.В. Сложность, разнообразие и эволюция минерального мира: от Вернадского до наших дней / Вернадский и XXI век: геосфера, биосфера, ноосфера и симметрия. София: ИК "Св. Иван Рилски", **2013**. С. 26–32.

Кукса К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Гуссиас Г.А, Браункомб У. Минералогия, геохимия и вопросы генезиса благородной шпинели месторождения Лук Йен, Вьетнам // Минералогия. **2019**. Т. 5. № 3. С. 56–69.

Пеков И.В., Абрамов Д.В. Индерское месторождение бора и его минералы // Мир камня. 1993. № 1. С. 8–13.

Проблемы соленакопления. Т. 1 / Под ред. Яншина А.Л., Жаркова М.А. Новосибирск: Наука, **1977**. 318 с.

Урусов В.С. "Естественный отбор" минеральных видов // ЗРМО. 2010. № 1. С. 1–12.

Юшкин Н.П. Эволюционные представления в современной минералогии // ЗВМО. **1982**. № 4. С. 432–442.

Юшкин Н.П. Эволюция минерального мира, зарождение биосферы и биоминеральная коэволюция / Минералы, минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар, **2008**. С. 455–459.

Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Systems and Some Aspects of Genesis

V. G. Krivovichev^{a, *}, K. A. Kuksa^a, P. B. Sokolov^b, O. Yu. Marakhovskaya^a, and M. E. Klimacheva^a

^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199164 Russia ^bSOKOLOV Co. Ltd., Gatchinskaya str., 11/A, 7N, Saint Petersburg, 197136 Russia *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

A comparative analysis of the mineral species distribution on various systems in evaporites (Inder, Kazakhstan) and in marbles of the Luc Yen deposit (North Vietnam), and also a comparison of these objects on character of the distribution of species-defining elements, was carried out. The data obtained show that according to the set of species-defining elements (O, H, Si, Ca, S, Al, Na, Mg, K, C, F, Cl, B), both objects are almost identical and slightly differ only in the Luc Yen marbles enrichment in Al, Si, C and F. The differences in the mineral clarks of evaporites and metamorphic rocks are due to the various sedimentary environments and physico-chemical conditions of their formation. A comprehensive analysis of the mineral systems) can be used as an additional argument for the participation of evaporites in the formation of the Luc Yen ruby and noble spinel deposit assuming closed-system metamorphic conditions.

Keywords: Spinel, marble-hosted spinel deposits, species-defining elements, evaporites, mineral clarks, sedimentary environment

REFERENCES

Belley P.M., Groat L.A. Metacarbonate-hosted spinel on Baffin Island, Nunavut, Canada: insights into the origin of gem spinel and cobalt-blue spinel. *Canad. Miner.* **2019**. Vol. 57. P. 147–200.

Bokii G.B. Systematics of natural silicates. Moscow: VINITI, 1997. 192 p. (in Russian).

Christy A.G. Anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table, and its causes. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. P. 33–49.

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme T., Maluski H., Pêcher A., Bakhsh K.A., Long P.V., Trinh P.T., Schwarz D. Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. Ore Geol. Rev. 2008. Vol. 34. P. 169–191.

Hazen R.M., Ferry J.M. Mineral evolution: mineralogy in the fourth dimension. *Elements.* 2010. Vol. 10. P. 9–12.

Hazen R.M., Papineau D., Bleeker W., Downs R.T., Ferry J.M., McCoy T.J., Sverjensky D.A., Yang H. Mineral evolution. Amer. Miner. 2008. Vol. 93. P. 1693–1720.

Hazen R.M., Grew E.S., Downs R.T., Golden J., Hystad G. Mineral ecology: Chance and necessity in the mineral diversity of terrestrial planets. Canad. Miner. 2015. Vol. 53. P. 295–324.

Hazen R.M., Downs R.T., Eleish A., Fox P., Gagné O.C., Golden J.J., Grew E.S., Hummer D.R., Hystad G., Krivovichev S.V., Li C., Liu C., Ma X., Morrison S.M., Pan F., Pires A.J., Prabhu A., Ralph J., Runyon S.E., Zhong H. Data-Driven Discovery in Mineralogy: Recent Advances in Data Resources, Analysis, and Visualization. Engineering. **2019**. Vol. 5(3). P. 397–405.

Krivovichev S.V. Complexity, diversity and evolution of the mineral world: from Vernadsky to the present day.In: *Vernadsky and XXI century: geosphere, biosphere, noosphere and symmetry.* Sofia: St. Ivan Rilski, **2013**. P. 26–32 (*in Russian*).

Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M. Structural and chemical complexity of minerals: correlations and time evolution. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. P. 231–236.

Krivovichev V.G. Mineral species. Ed. by I.V.Pekov. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, 2021. 600 p. (in Russian).

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Number of Minerals of Various Chemical Elements: Statistics 2012 (a New Approach to an Old Problem). *Zapiski RMO (Proc. Russain Miner. Soc).* **2013a.** Vol. 142. N 4. P. 36–42 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2014.** Vol. 56. P. 553–559).

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Classification of mineral systems. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2013b**. 196 p. (*in Russian*).

Krivovichev V.G., *Charykova M.V.* Mineral systems, their types and distribution in nature. 1. Khibiny, Lovozero and the Mont Saint-Hilaire. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2015**. Vol. 144. N 4. P. 1–12 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2016**. Vol. 58. P. 551–558).

Krivovichev V.G., *Charykova M.V.* Mineral and physical-chemical systems of evaporites: geochemical and thermodynamical aspects. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 2. P. 30–43 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. P. 677–686).

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Mineral system based on the number of essential, species-defining chemical elements in minerals, their types and distribution in nature. 2. The products of fumarole activity at the active volcanoes (Tolbachik, Vulcano). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* 2017. Vol. 146. N 1. P. 15–28 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2017. Vol. 59. P. 575–583).

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Mineral Systems, Their Types, and Distribution in Nature: 3. Otto Mountain (USA) and Dragon (Bolivia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2018**. Vol. 147. N 4. P. 14–27 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 1–9).

Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V. The concept of mineral systems and its application to the study of mineral diversity and evolution. *Eur. J. Miner.* **2018c**. Vol. P. 219–230.

Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V. Mineral Systems Based on the Number of Species-Defining Chemical Elements in Minerals: Their Diversity, Complexity, Distribution, and the Mineral Evolution of the Earth's Crust: A review. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* 2020. Vol. 149. N 1. P. 1–22 (*in Russian*, English translation: *Geol. Ore Deposits.* 2020. Vol. 62. № 8. P. 704–718).

Kuksa K.A., Sokolov P.B., Marakhovskaya O.Yu., Gussias G.A., Brownscombe W. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Luc Yen noble spinel deposit, Vietnam. *Mineralogy.* **2019**. Vol. 5. N 3. P. 56–69 (*in Russian*).

Moine B., Sauvan P., Jarousse J. Geochemistry of evaporite-bearing series: A tentative guide for the identification of metaevaporites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1981**. Vol. 76. P. 401–412.

Problems of salt deposition (Problemy solenakopleniya). Vol. 1. Ed. Yanshin A.L., Zharkov M.A. Novosibirsk: Nauka, 1977. 318 p. (in Russian).

Pasero M. The New IMA List of Minerals. Updated: March, **2022**. http://pub-sites.uws.edu.au/ima-cnmnc/ http://cnmnc.main.jp/

Pekov I.V., Abramov D.V. Boron deposit of the Inder and its minerals. *World of Stones.* **1993**. N 1. P. 23–30.

Urusov V.S. Natural selection of Mineral Species. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2010. Vol. 139. N 4. P. 89–100 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2010. Vol. 52. P. 852–871).

Yushkin N.P. Evolution of the mineral world, origin of the biosphere and biomineral co-evolution. In: Minerals, Mineral Formation, Structure, Diversity and Evolution of the Mineral World, the Role of Minerals in the Origin of Life, BioMineral Interactions. Syktyvkar. **2008**. P. 455–459 (in Russian).

Yushkin N.P. Evolutionary ideas in modern mineralogy. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1982. Vol. 111. N 4. P. 432–442 (in Russian).

Zhabin A.G. Is there evolution of mineral species on Earth? *Dokl. Acad. Sci. SSSR.* **1979.** Vol. 247. N 1. P. 199–202 (*in Russian*).

Zhabin A.G. Problems of the mineral philogeny. In: New Ideas in Genetic Mineralogy. Leningrad: Nauka, **1983**. P. 7–12 (*in Russian*).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ==

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ ТУРМАЛИНА ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ПЕГМАТИТОВ РАЙОНА ВОРОНЬИХ ТУНДР (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

© 2022 г. д. чл. Н. И. Пономарева^{1, *}, д. чл. В. В. Гордиенко¹, Н. О. Мельянцов¹

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

*e-mail: n_ponomareva@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г. После доработки 11.02.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Статья посвящена результатам изучения темноокрашенного, ярко- и бледно-розового турмалинов из редкометальных пегматитов г. Охмыльк района Воронья тундра. Приведены химические составы турмалинов и параметры их элементарных ячеек. Показано, что темноокрашенный турмалин I является шерлом-оленитом, а розовый турмалин эльбаитом-оленитом. Проведен сравнительный анализ исследованных турмалинов и турмалинов из ряда сподуменовых пегматитов других регионов. Изучено распределение РЗЭ в турмалинах, показано, что они формировались при участии высокотемпературных постмагматических растворов. Минеральные включения в шерлолените представлены биотитом и магнетитом, в эльбаит-олените – касситеритом, поллуцитом, апатитом, танталитом. Танталит характеризуется повышенным содержанием тантала и незначительным количеством ниобия; кроме того, в эльбаит-олените часто присутствует чистый мангантанталит, а по контакту включений танталита и турмалина развивается симпсонит. Это свидетельствует о формировании альбит-сподуменовых пегматитов района при активной роли метасоматических процессов.

Ключевые слова: сподуменовые пегматиты, турмалин, шерл, эльбаит, включения в турмалине

DOI: 10.31857/S086960552203008X

До настоящего времени турмалин из редкометалльных пегматитов района Воронья тундра в литературе описывался дважды: в книге А.Ф. Соседко (1961) и – розовый турмалин – оленит, который был здесь открыт – в работе П.Б. Соколова и соавторов (1986). Информация о химическом составе шерла и эльбаита из пегматитовых жил, о структурных параметрах минералов, о включениях в них в публикациях отсутствует несмотря на большое количество минералого-геохимических работ по региону (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Волошин и др., 1977; Соколов и др., 1986; Гордиенко, 1996; Гавриленко и др., 2002; Морозова, 2018).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение морфологии турмалина и особенностей структуры турмалинсодержащих агрегатов, окаймляющих кристаллы шерла, проводилось с помощью поляризационного микроскопа Leica DM4500 P, снабженного цифровой камерой Leica DFC 495.

51

Химический состав минералов изучался: (1) на сканирующем электронном микроскопе CAMSCAN-4DV (Великобритания) с полупроводниковым спектрометром для количественного определения макроэлементов AN-10000 (аналитик Ю.Л. Крецер). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА. Обработка данных анализа проводилась с использованием программы ZAF-4/FLS; (2) с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-501 Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-max 20 (Ресурсный Центр СПбГУ "Геомодель", аналитики H.C. Власенко и В.В. Шиловских). Условия сьемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1.5 нА.

Содержания элементов-примесей в турмалине выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) при помощи квадрупольного масс-спектрометра ELAN 6100 DRC фирмы PerkinElmer и лазерного дозатора LSX-200 фирмы CETAC TECHNOLOGIES (ВСЕГЕИ, аналитик В.А. Шишлов).

Рентгеновские исследования выполнены на автоматическом порошковом дифрактометре Ultima IV (Rigaku) (Ресурсный Центр СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования", аналитик Н.В. Платонова). Излучение рентгеновской трубки Cu $K_{\alpha_{1+2}}$, длины волн λ Cu $K_{\alpha_{1}} = 1.54059$ Å и λ Cu $K_{\alpha_{2}} = 1.54443$ Å, режим работы трубки 40 кВ/30мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг-Брентано, скорость вращения образца 20 оборотов в минуту, температура 25 °C, атмосфера—воздух. Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) и базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, 2016).

Состав минеральных включений в турмалине изучался на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 (Ресурсный Центр СПбГУ "Геомодель", аналитик В.Н. Бочаров). Регистрация спектров комбинационного рассеяния выполнена в спектральном диапазоне 4000–100 см⁻¹. Источником возбуждения служил аргоновый лазер с длиной волны 514.5 и 488 нм. Мощность лазера – 50 мВт, время экспозиции – от 2 до 10 с, число повторений – от 2 до 15, увеличение микроскопа – 50×. Калибровка прибора осуществлялась по Si-эталону (520.7 см⁻¹). Использовалась дифракционная решетка 1800 ш/мм, диаметр конфокального отверстия 300 мкм.

Детальное исследование турмалина и микроанализ включений производились на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000 с приставкой для энергодисперсионного микроанализа OXFORD в режиме низкого вакуума, что позволяло использовать непроводящие образцы без предварительного напыления, а также с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D, представляющего собой комбинацию двух систем: растрового электронного микроскопа (РЭМ), дающего изображения разнообразных образцов в цифровой форме с увеличением более 100000 крат, и фокусированного ионного пучка (Ресурсный Центр СПбГУ "Микроскопии и микроанализа", аналитики С.Ю. Янсон и Н.С. Овчинникова).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Геологическая позиция района месторождения подробно описана в ряде публикаций (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гавриленко и др., 2002; Пеков, Кононкова, 2010; Морозова, 2018). Пегматитовое поле Колмозеро – Воронья тундра, известное с конца 1940-х гг., находится на Кольском полуострове, в Мурманской области, в северо-восточной части Балтийского щита. Район распространения пегматитов сложен породами, метаморфизованными в западной его части в условиях ставролит—андалузитовой субфации амфиболитовой фации (550–600 °C, 3.0–3.5 кбар), в восточной – в условиях кианит—силлиманитовой субфации амфиболитовой фации (5.2–8.5 кбар) (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гавриленко и др., 2002; Пеков, Кононкова, 2010). Интрузивные породы в районе распространения пегматитов представлены олигоклазовыми



Рис. 1. Схема расположения пегматитовых полей (Гордиенко, 1970).

I – архейские гнейсо-граниты, 2 – породы нижнепротерозойской геосинклинальной зоны, 3 – площади пегматитовых полей, 4 – площади пегматитовых кустов, 5 – региональный разлом палеозойского возраста.
 I – Северо-Западное пегматитовое поле, II – Южное пегматитовое поле.

Fig. 1. Layout of pegmatite fields (Gordienko, 1970).

I – Archean gneiss-granites, 2 – rocks of the Lower Proterozoic geosynclinal zone, 3 – areas of pegmatite fields, 4 – areas of pegmatite bushes, 5 – Paleozoic regional fault. I – North-Western pegmatite field, II – Southern pegmatite field.

гнейсо-гранитами и турмалиновыми гранитами. Олигоклазовые гнейсо-граниты мигматизированы и микроклинизированы вплоть до образования микроклиновых гранитов. По данным А.А. Полканова и Э.К. Герлинга (1960), возраст неизмененных (немигматизированных) гнейсо-гранитов, определенный К-Аг методом по биотиту, составляет 3500–3100 млн лет. Возраст редкометальных пегматитов, определенный Rb-Sr методом по мусковиту, лепидолиту и микроклину, варьирует в широких пределах (от 2600 до 1930 млн лет). Рb-Pb возраст турмалиновых гранитов составляет 2558 ± 6 млн лет (Гавриленко и др., 2002). U-Pb возраст микролита из редкометальных пегматитов месторождения Васин-Мыльк (Воронья тундра) с продуктивной ассоциацией лепидолит–альбит–микроклин–сподумен–поллуцит равен 2454 ± 8 млн лет. Данные по возрасту полевошпатовых и мусковит-полевошпатовых пегматитов отсутствуют (Морозова и др., 2018).

В пределах зоны Колмозеро – Воронья тундра пегматиты залегают среди толщи эффузивно-осадочных пород, либо локализованы в пределах прорывающих ее интрузивных массивов. Наиболее изучены два участка, названные А.Ф. Соседко (1961) Северо-Западным и Южным пегматитовыми полями (рис. 1).

Пегматитовые жилы Южного пегматитового поля детально изучались В.В. Гордиенко (1970). Эти жилы образуют Колмозерское месторождение редкометальных пегматитов, являющееся наиболее крупным месторождением лития в России (Быховский, Архипова, 2016). Северо-Западное или Вороньетундровское пегматитовое поле находится на правом берегу р. Воронья, в среднем ее течении (Соседко, 1961; Пеков, Кононкова, 2010). Редкометальные пегматиты г. Охмыльк, относящиеся к Северо-Западному пегматитовому полю, расположены в грабен-синклинории, сложенном верхнеархейскими породами зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья: осадочными, эффузивными и интрузивными, метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации. Пегматиты, связанные с двуслюдяными пегматоидными гранитами, относятся к позднеархейским образованиям (Пеков, Кононкова, 2010). Они установлены в виде жил, залегающих главным образом в параамфиболитах.

ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ ПЕГМАТИТОВЫХ ЖИЛ

Пегматитовые жилы района Колмозеро — Воронья тундра относятся к пегматитам редкометалльной формации, литий-цезиевой подформации. По минеральному составу и степени дифференциации они разделяются на три типа (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гордиенко, 1996).

1. Пегматиты полевошпатового типа с высоким содержанием полевых шпатов (60-70%). Микроклин в них (30-60%), как правило, преобладает над плагиоклазом (10-30%), на долю кварца приходится 30-40%, мусковита – около 1%. Из второстепенных минералов наиболее часто встречаются биотит, турмалин (шерл), гранат (спессартин), магнетит и ильменит. В отдельных жилах в очень небольшом количестве содержатся берилл, ильменорутил, пирохлор, молибденит и колумбит.

2. Пегматиты мусковит-полевошпатового типа. По минеральному составу они близки к пегматитам первого типа. Отличие заключается в более высоком содержании мусковита (от 5 до 10–12%). Около 35–50% здесь составляет микроклин, 25–30 – кварц и 15–30% приходится на долю плагиоклаза (альбита). В качестве второстепенных минералов характерно присутствие турмалина – шерла (до 1–3%) и сине-зелено-го Мп-содержащего апатита (0.5–1%). Берилл и колумбит-танталит являются типичными акцессорными минералами пегматитов этого типа.

3. Пегматиты сподуменового типа. Они характеризуются высоким содержанием сподумена (18–20%), который играет здесь роль породообразующего минерала. Содержание кварца составляет 30–35%, на долю альбита (An_{0-6}) приходится 30–33%, микроклина – 10–25%, мусковита – 5–7%. Из второстепенных и акцессорных минералов наиболее часто встречаются турмалин, сине-зеленый Mn-содержащий апатит, гранат (спессартин), берилл, колумбит-танталит и трифилин-литиофилит. При этом на Колмозерском месторождении установлен только шерл, тогда как для Вороньетундровского месторождения характерны и шерл, и эльбаит.

Нами исследованы турмалины из пегматитовой жилы № 2 г. Охмыльк, являющейся представителем поллуцит-лепидолит-сподумен-микроклин-альбитового подтипа. Постмагматическая минерализация представлена здесь помимо лепидолита и поллуцита, амблигонитом, бериллом, колумбит-танталитом, турмалином, холмквиститом и эвкриптитом (Гордиенко, 1996).

Ниже приводится характеристика этого пегматитового тела, данная в работе А.Ф. Соседко (1961) и дополненная наблюдениями В.В. Гордиенко.

Пегматитовая жила имеет неправильную форму, северо-восточное простирание и падение на юго-восток под углами 25°–30°. Мощность ее варьирует от 1 до 5 м. На рис. 2 приведена зарисовка пегматитовой жилы, выполненная А.Ф. Соседко (1961), показан ее контакт с вмещающими породами, представленными рассланцованными амфиболитами. В виде неровной каймы отмечена оторочка мощностью от 0.2 до 0.8–1 см, образованная мелкими кристаллами черного турмалина. От контакта по направлению к центру пегматитового тела выделены следующие зоны:

приконтактовая кварц-олигоклазовая зона средне- и мелкозернистой структуры;



Рис. 2. Схема строения пегматитовой жилы сподуменового типа (Соседко, 1961).

I — сланцеватый амфиболит, 2 — турмалиновая порода, 3 — приконтактовая кварц-олигоклазовая зона средне- и мелкозернистой структуры, 4 — кварц-олигоклазовая зона мелкозернистой структуры с микро-клином, 5 — кварц-олигоклазовая зона, обогащенная шерлом, 6 — кварц-альбитовая зона неравномерно-зернистой структуры со сподуменом, мусковитом, танталитом и бериллом, 7 — зона блокового кварц-микроклинового пегматита с участками мусковитового грейзена, 8 — кварцевое ядро, 9 — нерасчлененный пегматит.

Fig. 2. Diagram of spodumene pegmatite veins type (Sosedko, 1961).

I – shaly amphibolite, 2 – tourmaline rock, 3 – near-contact quartz-oligoclase zone with medium and fine grained structure, 4 – quartz-oligoclase zone with fine-grained structure enriched with microcline, 5 – quartz-oligoclase zone enriched with schorl, 6 – quartz-albite zone with uneven structure enriched with spodumene, muscovite, tantalite, and beryl, 7 – area of the block quartz-microcline pegmatite with areas of the muscovite greisen, 8 – quartz core, 9 – undifferentiated pegmatite.

- кварц-олигоклазовая зона мелкозернистой структуры с микроклином;

 – кварц-олигоклазовая зона, обогащенная шерлом; структура ее мелкозернистая до среднезернистой;

– зона блокового кварц-микроклинового пегматита с участками мусковитового грейзена;

– кварц-альбитовая зона со сподуменом, мусковитом, бериллом, танталитом;
 структура среднезернистая до грубозернистой (зона замещения);

 – кварц-альбитовая зона с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, бериллом, амблигонитом, танталитом, розовым и полихромным турмалином; структура грубозернистая; структура грубозернистая (зона замещения).

Положение двух последних зон в теле жилы на рис. 2 не показано.

Кварц-олигоклазовая зона с шерлом располагается близ контакта пегматитового тела с амфиболитами. Минеральный состав зоны включает плагиоклаз, кварц, шерл, манганотанталит и редко мусковит.

Большую часть зоны слагает олигоклаз серовато-белого цвета (90%); кварц серого цвета наблюдается в виде мелких отдельных зерен. Шерл присутствует в виде кристаллов, ориентированных перпендикулярно контакту пегматитовой жилы. Здесь же встречаются редкие зерна манганотанталита размером до 0.6 см и чешуйки мусковита.

Зона блокового микроклина располагается непосредственно за краевой кварц-олигоклазовой зоной с шерлом в виде участков неправильной формы. Микроклин частично альбитизирован.

Кварц-альбитовая зона со сподуменом, мусковитом, бериллом и танталитом прослеживается в виде полосы в лежачем боку пегматитового тела на границе с кварцолигоклазовой зоной и блоковым микроклином; кварц-альбитовые прожилки и участки неправильной формы наблюдаются среди блокового микроклина. Местами в кварц-альбитовой зоне сохраняются реликты блокового микроклина. Здесь встречается сподумен, иногда — мусковит в виде отдельных скоплений. В альбите наблюдаются мелкие пластинки черного танталита.

Кварц-альбитовая зона с поллуцитом, лепидолитом, сподуменом, амблигонитом, симпсонитом, танталитом, розовым турмалином и мусковитом расположена на границе блокового микроклина с кварц-альбитовой-сподуменовой зоной, а также среди блокового микроклина в виде прерывистых участков неправильной формы. Эльбаит образует скопления мелких кристаллов совместно с мусковитом.

Минеральный состав пегматитовой жилы № 2 г. Охмыльк отражен в табл. 1. Как следует из таблицы, шерл наблюдается совместно с биотитом, холмквиститом, олигоклазом и микроклином. Для эльбаита характерна ассоциация с альбитом, микроклином, сподуменом, лепидолитом, поллуцитом, монтебразитом-амблигонитом, холтитом и танталсодержащими минералами.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТУРМАЛИНА

В редкометальных пегматитах Вороньей тундры встречаются черный шерл, яркорозовый до красного эльбаит и розовый оленит в отличие от пегматитов Колмозерского месторождения, где установлен только шерл (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Соколов и др., 1986).

Шерл и эльбаит в редкометальных пегматитах Вороньей тундры приурочены к определенным минеральным ассоциациям и характерны для определенных зон пегматитовых тел. Шерл наблюдается в краевых зонах, где он образует кристаллы, располагающиеся перпендикулярно к поверхности контактов жил. Размеры кристаллов шерла варьируют от микроскопических до 20–30 мм. Он ассоциирует с микроклином, олигоклазом, холмквиститом, биотитом, кварцем и иногда с магнетитом. К центру жилы изменяется минеральный состав пегматитовых тел – биотит и холмквистит совершенно исчезают, олигоклаз сменяется альбитом, появляется сподумен.

Эльбаит, как правило, встречается в центральных частях жил в ассоциации с лепидолитом, поллуцитом, монтебразитом и танталсодержащими минералами.

Оленит установлен в центральных частя жил, где он образует игольчатые бледнорозовые хорошо ограненные кристаллы размером 0.5 × 3.0 мм в агрегате мелкопластинчатого альбита (Соколов и др., 1986).

В изученных образцах выделено три морфологические разновидности турмалина (Мельянцов и др., 2019).

Турмалин I представлен кристаллами, центральные части которых окрашены в темно-зеленый до черного цвета, периферические участки имеют голубовато-зеленый оттенок. Каждый кристалл турмалина I окружен кварц-альбитовым агрегатом с бледнорозовым турмалином, размером до 0.05 мм.

Турмалин II представлен ярко-розовыми одиночными кристаллами, реже наблюдаются в виде шестоватых агрегатов.

Минерал	Местоположения в жиле	Источник информации	
Ранние м	инеральные ассоциации с шерлом		
Литиево-железистая слюда	В приконтактовой зоне	Соседко (1961),	
Холмквистит		Гордиенко (1979; 1996)	
Плагиоклаз-олигоклаз			
Микроклин			
Шерл			
Поздние ми	неральные ассоциации с эльбаитол	М	
Эльбаит	В промежуточной зоне (между	Соседко (1961);	
Альбит	приконтактовой и централь-	Гордиенко (1996)	
Сподумен	зоне		
Апатит			
Мусковит			
Амблигонит-монтебразит			
Алюмолитиевая слюда ("лепидолит")			
Поллуцит			
Оленит	Установлены только в цен-	Соколов и др. (1986)	
Эвкриптит	тральных частях жил	Гордиенко (1957)	
Минералы тантала и ниобия (манга- нотанталит, симпсонит, стибиотан- талит и микролит)		Соседко (1961)	
Холтит		Волошин и др. (1977)	

Таблица 1.	Минералы, установле	нные в пегматитовой	а жиле № 2 г. Охмыльк
Table 1. Min	nerals established in the	pegmatite vein No 2 of	M. Okhmylk

Турмалин III в виде зерен бледно-розового цвета совместно с кварцем и альбитом образует мелкозернистые агрегаты вокруг кристаллов турмалина I (рис. 3, 4). Зерна турмалина в этих агрегатах разноориентированы, часто подобные агрегаты содержат мельчайшие включения танталсодержащих минералов. По-видимому, турмалин III является наиболее поздней генерацией минерала.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТУРМАЛИНА

Анализ литературных источников, посвященных особенностям минерального состава редкометальных пегматитов района Колмозеро-Воронья (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Гордиенко, 1996; Гранитные пегматиты, 1997; Быховский, Гавриленко и др., 2002; Пеков, Кононкова, 2010; Быховский, Архипова, 2016; Морозова, 2018) показал, что турмалины этого района практически не изучены. Ранее состав турмалинов из пегматитовой жилы г. Охмыльк изучался только методом спектрального анализа (Соседко, 1961). Исключение составляет оленит, впервые найденный здесь и исследованный достаточно детально (Соколов и др., 1986).

Результаты электронно-зондовых анализов турмалинов I, II и III, полученных в настоящей работе, приведены в табл. 2 и 3. Расчет формул выполнялся на сумму Si + Ti = 6 (Булах, 1967).

Турмалин I. В темноокрашенных турмалинах установлено в среднем (мас. %): SiO₂ 36.01 ± 0.76 , TiO₂ 0.01 ± 0.01 , Al₂O₃ 37.40 ± 0.89 , FeO 9.56 ± 2.15 , MnO 1.06 ± 0.33 , CaO



Рис. 3. Пегматит кварц-олигоклазового состава с турмалином I из приконтактовой зоны. Фотография шлифа. Размер изображения 1 см.

Fig. 3. Quartz-oligoclase pegmatite with tournaline I from the contact zone. Photo of the thin section. The image size is 1 cm.



Рис. 4. Зональный кристалл турмалина I (1), окруженный кварц-альбитовым агрегатом с бледно-розовым турмалином (2). Фотография шлифа. Николи скрещены. Размер изображения 0.18 см. Fig. 4. Zonal crystal of tourmaline I (1) surrounded by quartz-albite aggregate with pale pink tourmaline (2). Photo of the thin section. Cross polarized light. The image size is 0.18 cm.

0.02 ± 0.01, MgO 0.01, Na₂O 1.94 ± 0.31, Li₂O 0.29 ± 0.20, K₂O 0.08 ± 0.05, ZnO 0.03 ± 0.01 (табл. 2).

Исследование отдельных кристаллов турмалина I показало, что они зональные, и по содержанию отдельных компонентов центральные зоны кристалла отличаются от внешних его зон. Так, в центре кристалла установлено (мас. %): FeO 9.91, MnO 1.03,

	Туруолиц I. среднее	Турмалин I, кристалл			
Компонент	содержание ($n = 21$)	центральная зона кристалла (<i>n</i> = 5)	внешняя зона кристалла		
SiO ₂	36.01 ± 0.76	35.55	35.62		
TiO ₂	0.01 ± 0.01	0.00	0.05		
$Al_2 \tilde{O}_3$	37.40 ± 0.89	37.24	39.04		
FeO	9.56 ± 2.15	9.91	6.47		
MnO	1.06 ± 0.33	1.03	0.81		
MgO	0.01 ± 0.00	0.00	0.06		
CaO	0.02 ± 0.01	0.00	0.12		
Li ₂ O*	0.29 ± 0.20	0.05	0.27		
Na ₂ O	1.94 ± 0.31	2.16	1.41		
K ₂ Õ	0.08 ± 0.05	0.00	0.18		
ZnO	0.03 ± 0.01	0.00	0.24		
Σ^{**}	86.39 ± 0.91	86.45	84.79		
Количество атомо	ов в позиции (<i>Z</i> + <i>Y</i>), а. ф	þ. и отношение Al/(Al +	Fe) в позиции (<i>Y</i>)		
Al	7.34	7.41	7.74		
Fe	1.34	1.40	0.91		
Mn	0.15	0.15	0.12		
Mg	0.00	0.00	0.02		
Li*	0.17	0.04	0.18		
Zn	0.00	0.00	0.03		
Σ в позиции ($Z + Y$)	9.00	9.00	9.00		
Al/(Al + Fe)	0.50	0.50	0.66		
Количество атомов	в позиции (<i>X</i>), а. ф., отн	юшения Na/(Na + vac) и	1 vac/(vac + Na + K)		
Ca	0.02	0.00	0.02		
Na	0.61	0.80	0.46		
К	0.02	0.00	0.04		
Σ в позиции Х	0.65	0.80	0.52		
vac	0.35	0.20	0.48		
Na/(Na + vac)	0.64	0.80	0.48		
	Содержание усло	вных миналов, %			
Эльбаит	11.29	2.94	12.86		
Шерл	44.41	46.63	30.35		
Дравит	0.07	0.00	0.50		
Тсилаизит	4.99	4.91	3.85		
Оленит	39.24	45.52	52.44		
Σ	100.00	100.00	100.00		
	Параметры элем	ентарной ячейки			
a (Å)	—	—	15.95		
<i>c</i> (Å)	—	—	7.13		

Таблица 2. Химический состав турмалина I (мас. %) из пегматитовой жилы \mathbb{N}_2 2 **Table 2.** Chemical composition of tournaline I (wt %) from the pegmatite vein No 2

Примечание. Кристаллохимическая формула турмалина: $X_{0.1-1}Y_3Z_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(O,OH,F)_4$, где X - Na, Ca, K, vac (вакансия), Y - Mg, Fe²⁺, Mn, Zn, Li, Al, Z - AI. $n - количество анализов. * Содержание Li в турмалине рассчитано по формуле: <math>3-\Sigma Y$ (Selway et al., 1999). Параметры элементарной ячейки определены под руководством Н.В. Платоновой. Прочерк – параметры не определялись. ** Сумма анализа дана без учета бора и H₂O.

 Na_2O 2.16. Во внешней зоне содержания этих компонентов понижены (FeO 6.47 мас. %, MnO 0.81 мас. %, Na_2O 1.41 мас. %) или повышены (Li₂O до 0.27 мас. %), а также фиксируется появление в составе турмалина кальция, магния и цинка (CaO 0.12 мас. %, MgO 0.06 мас. %, ZnO 0.24 мас. %).

На основе химического состава турмалина I (табл. 2) выполнен перерасчет на условные миналы методом, предложенным П.Б. Соколовым (1985). Для исследован-

Kontonent	Турмалин II,	Турмалин II,	Оленит		
KOMIIOHCHI	ярко-розовый (<i>n</i> = 30)	бледно-розовый ($n = 5$)	(Соколов и др., 1986)		
SiO ₂	37.89 ± 0.88	38.80 ± 0.26	36.86		
TiO ₂	0.00	0.00	0.03		
Al_2O_3	41.74 ± 0.26	40.70 ± 0.55	46.43		
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.14		
FeO	0.62 ± 0.28	1.58 ± 0.41	0.00		
MnO	1.43 ± 0.39	0.38 ± 0.07	0.49		
MgO	0.00	0.20 ± 0.02	0.00		
CaO	0.35 ± 0.15	1.88 ± 0.45	0.26		
Li ₂ O	$1.33 \pm 0.12^{*}$	$1.78 \pm 0.21*$	0.00		
Na ₂ O	2.02 ± 0.23	2.01 ± 0.34	1.60		
K ₂ O	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.03		
ZnO	0.00	0.06 ± 0.02	0.03		
Σ	85.44**	85.63**	85.87		
Количество ат	омов в позиции (<i>Z</i> + <i>Y</i>) и	и отношение Al/(Al + Fe)) в позиции (Y)		
Al	7.79	7.42	8.91		
Fe	0.07	0.20	0.02		
Mn	0.19	0.05	0.07		
Mg	0.00	0.05	0.00		
Li*	0.95*	1.27*	0.00		
Zn	0.00	0.01	0.00		
Σ в позиции (Z + Y)	9.00	9.00	9.00		
Al/(Al + Fe)	0.96	0.88	0.99		
Колич	ество атомов в позиции	(X) и отношение Na/(Na	+ vac)		
Ca	0.08	0.31	0,05		
Na	0.62	0.60	0,50		
Κ	0.01	0.01	0,01		
Σ	0.71	0.92	0.56		
vac	0.29	0.08	0.44		
Na/(Na + vac)	0.68	0.88	0.53		
	Содержание усло	вных миналов, %			
Эльбаит	46.09	46.12	1.49		
Шерл	0.65	7.33	0.00		
Дравит	0.00	1.65	0.00		
Тсилаизит	6.01	1.79	2.25		
Оленит	47.24	43.11	96.26		
Σ	100.00	100.00	100.00		
	Параметры эл	ементарной ячейки			
<i>a</i> (Å)	15.96	15.85	15.80		
<i>c</i> (Å)	7.13	7.10	7.09		

Таблица 3. Химический состав турмалина II (мас. %) из пегматитовой жилы № 2 Table 3. Chemical composition of tournaline II (wt %) from the pegmatite vein No 2

ного турмалина характерны высокие содержания оленитового минала (от 39 до 52%) во внешней зоне кристалла. Содержание шерлового минала изменяется от 46.6 до 30%. Самые низкие содержания эльбаитового минала установлены в центральном участке кристалла (2.9%).

Турмалин II и III. Анализ данных, полученных для образцов турмалина ярко- и бледно-розового цвета из жилы № 2, показал, что все они обладают достаточно одно-родным химическим составом (табл. 3).

В ярко-розовом турмалине II установлено (мас. %): SiO₂ 37.89 \pm 0.88, Al₂O₃ 41.74 \pm 0.26, MnO 1.43 \pm 0.39, FeO 0.62 \pm 0.28, CaO 0.35 \pm 0.15, Na₂O 2.02 \pm 0.23, Li₂O 1.33 \pm 0.17.

Турмалин III бледно-розовый из кварц-альбит-турмалинового агрегата по составу похож на выше описанный ярко-розовый, но отличается от него заметно большим содержанием оксидов CaO (1.88 ± 0.45 мас. %), FeO (1.58 ± 0.41 мас. %), Li₂O (1.78 ± 0.21 мас. %), MgO (0.20 ± 0.02 мас. %) и значительно меньшим — MnO (0.38 ± 0.07 мас. %).

Для турмалинов II и III характерно высокие содержания оленитового минала в ярко-розовом (47%) и в бледно-розовом турмалине (43%).

В табл. 2 и 3 приведены также параметры элементарной ячейки турмалина I (внешняя зона кристалла) и турмалинов II и III — ярко-розового и бледно-розового. Параметры *а* и *с* темноокрашенного и ярко-розового турмалинов практически не различаются и соответственно равны (Å): у турмалина I 15.95 и 7.13, у ярко-розового 15.96 и 7.13, у бледно-розового 15.85 и 7.10.

Бледно-розовый эльбаит характеризуется пониженными значениями этих параметров, но они по величине несколько выше тех значений, которые установлены для оленита (Å): 15.803 и 7.086 (Соколов и др., 1986).

Помимо макрокомпонентов, в турмалинах были определены содержания элементов-примесей. Как видно в табл. 4, наибольшее количество редких элементов (РЭ) установлено во внешней зоне кристалла турмалина I (2372 г/т). В центральной его зоне их содержание заметно меньше (1180 г/т). Еще ниже концентрация РЭ в ярко-розовом турмалине (578 г/т).

Внешняя зона темноокрашенного кристалла турмалина обогащена такими элементами, как никель (1150 г/т), кобальт (851 г/т) и галлий (218 г/т) и обеднена Cr (в 4 раза), V (в 3 раза), Sc (в 2 раза). Концентрации Nb, W, Cu также существенно ниже. Исключением является тантал, содержание которого практически стабильно и не превышает примерно 8 г/т (табл. 4).

Для турмалина II характерны низкие содержания никеля, кобальта, но заметно более высокие концентрации галлия (416 г/т). Количества ниобия и тантала в нем существенно ниже, чем в турмалине I (в 2–5 раз меньше Nb и в 2 раза меньше Ta).

Анализ содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) в кристалле турмалина I показал, что их суммарное количество уменьшается от его центральной зоны (54 г/т) к внешней зоне (14 г/т). Такое же поведение РЗЭ отмечено С.Г. Скубловым (2005) для зональных кристаллов биотита, амфибола и пироксена.

В ярко-розовом турмалине установлена наименьшая концентрация РЗЭ (6.7 г/т).

Содержания РЗЭ в турмалинах были нормированы относительно их содержаний в углистых хондритах (Gordienko et al., 2012) (табл. 5). Были рассчитаны отношения Ce/La, La/Yb, Yb/Sm, служащие индикаторами условий кристаллизации (Скублов, 2005; Резникова и др., 2010; Морозова, 2018).

В кристалле турмалина I от центра к краям Ce/La отношение увеличивается от 1.7 до 2.1. Для турмалина II это отношение равно 2.4. По мнению некоторых исследователей (Резникова и др., 2010), данное отношение может служить индикатором условий формирования минерала. Величина Ce/La > 2 указывает на участие в образовании минерала высокотемпературных растворов.

La/Yb отношение в центре кристалла турмалина I равно 11.8 и уменьшается до 3.6 во внешней зоне. Наименьшая величина этого отношения (2.4) характерна для турмалина II. Как известно (Скублов, 2005), La/Yb отношение является мерой относительного обогащения минерала легкими лантаноидами относительно тяжелых.

Величина Yb/Sm отношения в турмалине I изменяется от 0.37 (центральная зона) до 0.58 (внешняя зона). В турмалине II оно равно 1.00. Возрастание отношения Yb/Sm может быть обусловлено влиянием постмагматических процессов (Резникова и др., 2010).

Элементы	Шерл, центральная зона кристалла	Шерл, центральная Шерл, внешняя зона кристалла зона кристалла				
Ni	116	1150	15			
Co	27	851	3.3			
Sc	28	14	2.9			
V	193	64	5			
Cr	204	5.5	6.7			
W	6	1.37	0.96			
Nb	21	7.2	4.2			
Та	8.7	8.3	4.72			
Cu	144	38	26			
Ga	61	218	416			
Sn	44	_	87			
Sr	112	_	_			
Th	5.8	_	_			
U	7.1	_	_			
Bi	45	_	_			
Pb	51	_	_			
Zr	52	_	_			
Hf	1.9	_	—			
Мо	7	_	_			
La	10	1.47	0.62			
Ce	17	3.14	1.47			
Pr	2.08	0.44	0.17			
Nd	8.75	1.86	0.87			
Sm	2.27	0.71	0.26			
Eu	0.682	0.166	0.059			
Gd	2.22	0.79	0.33			
Tb	0.34	0.19	0.06			
Dy	1.77	0.98	0.39			
Но	0.3	0.15	0.08			
Er	0.84	0.37	0.25			
Tm	0.12	0.079	0.038			
Yb	0.85	0.41	0.26			
Lu	0.14	0.073	0.04			
Y	6.8	3.6	1.8			
ΣΡ3Э	54	14	7			
ΣЭП	1189	2372	578			

Таблица 4. Содержания элементов-примесей (r/r) в турмалине из жилы № 2 **Table 4.** Соntentы of trace elements (ppm) in tourmaline from vein No 2

Примечание. Прочерк – содержание элемента ниже порога чувствительности.

	Содержания РЗЭ, нормированные к хондриту									
Элементы	Шерл, центральная зона кристалла	Шерл, внешняя зона кристалла	Эльбаит							
La	31.06	4.57	1.93							
Ce	20.36	3.76	1.76							
Pr	15.18	3.21	1.24							
Nd	14.51	3.08	1.44							
Sm	11.58	3.62	1.33							
Eu	8.27	2.01	0.72							
Gd	8.22	2.93	1.22							
Tb	6.30	3.52	1.11							
Dy	5.35	2.96	1.18							
Но	3.68	1.84	0.98							
Er	3.72	1.64	1.11							
Tm	3.37	2.22	1.07							
Yb	3.65	1.76	1.12							
Lu	3.87	2.02	1.10							
Y	4.53	2.40	1.20							
Σ	143.65	41.54	18.51							
Ce/La	1.7	2.1	2.4							
La/Yb	11.76	3.59	2.38							
Yb/Sm	0.37	0.58	1.00							

Таблица 5. Содержания РЗЭ в турмалине, нормированные к хондриту, и отношения Ce/La, La/Yb, Yb/Sm

Table 5. Contents of ra	re earth elements in	tourmaline,	normalized to	o chondrite,	and the	ratios	Ce/La,
La/Yb, Yb/Sm							

На редкоземельном спектре (рис. 5), построенном для центральной зоны кристалла турмалина I, наблюдается очень слабая отрицательная Eu аномалия. Кривые распределения РЗЭ для внешней зоны кристалла уже демонстрируют подобную аномалию. В распределении РЗЭ для внешней зоны отчетливо проявлен тетрадный эффект между Gd и Tb с выпуклым профилем РЗЭ. Проявление такого эффекта в минералах является следствием их формирования при участии высокотемпературных постмагматических растворов, обогащенных флюидной фазой (Скублов, 2005).

Аналогичный характер распределения РЗЭ установлен в целом для альбит-сподуменовых пегматитов (Морозова, 2018).

ВКЛЮЧЕНИЯ В ТУРМАЛИНЕ

Микроскопические исследования турмалинов в двусторонне полированных пластинках показали, что в турмалине I и, главным образом, в турмалине II присутствуют многочисленные в основном минеральные и довольно мелкие флюидные включения.

По данным исследований, проведенных с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-501, электронного микроскопа Hitachi TM 3000 и Quanta 3D, а также рамановской спектроскопии, в турмалинах установлены включения магнетита,



Рис. 5. Графики распределения РЗЭ в кристаллах турмалина. Черные кружки –центральная зона кристалла турмалина I, черные квадратики – краевая зона кристалла турмалина I, белые кружки – турмалин II. **Fig. 5.** REE distribution in tourmalines. Black circles – core of crystal of tourmaline I, black squares – rim of crystal of tourmaline I, white circles – tourmaline I.

танталита, касситерита, микролита, симпсонита, циркона, поллуцита, монтебразита, апатита, мусковита, альбита, биотита. Следует отметить, что в турмалине I наблюдаются в основном биотит и магнетит, а остальные перечисленные включения характерны для турмалина II.

На рис. 6 приведены фотографии наиболее типичных включений в турмалине. Кристалл магнетита (рис. 6, *a*), установленный в турмалине I, очень неоднороден, что подтверждается при исследовании с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-501. Магнетит содержит примеси висмута, мышьяка и свинца. В кристалле турмалина II наиболее часто встречаются танталит и касситерит. Иногда видны сростки их зерен (рис. 6, δ , δ).

Состав включений танталита (мас. %): UO_2 до 10.3, Nb_2O_5 до 11.6, PbO до 5.9, в небольших количествах встречаются примеси марганца и олова. В минеральных включениях, содержащих повышенные количества урана, практически отсутствует каль-

Рис. 6. Включения в турмалине I (*a* – кристалл магнетита) и турмалине II (*б*, *в* – зерна танталита и касситерита, *г* – зерна танталита червеобразной формы, *д* – сросток зерен танталита, *е* – зерно танталита неправильной формы, *ж* – кристалл танталита с каймой симпсонита. 1, 2, 3 – участки кристалла серого, темносерого и светло-серого цвета, пояснения в тексте, *з* – рамановский спектр танталита: 1 – синяя линия – спектр турмалина II и танталита, 2 – спектр танталита). Mgt – магнетит, Тапt – танталит, Каѕ – касситерит.

Fig. 6. Inclusions in tourmaline I (a – magnetite) and tourmaline II (δ , e – tantalite and cassiterite grains, e – worm– shaped tantalite grains, ∂ – tantalite intergrowth, e – irregular shaped tantalite grains, \mathcal{K} – tantalite crystal with the simpsonite border. 1, 2, 3 – sections of gray, dark gray, and light gray crystal colors, explanations in the text, a – Raman spectrum of tantalite: 1 – blue line, spectrum of tourmaline II, black line, spectrum of tourmaline II and tantalite, 2 – spectrum of tantalite). Mgt – magnetite, Tant – tantalite, Kas – cassiterite.



Цвет участка кристалла и номер точки анализа	0	Al	Nb	U	K	Na	Ca	Ba	Mn	Fe	Pb	Та	Р	Сумма
Серый, точка 1	19.73	0.51	3.97	7.89	0.23		4.38	-	0.50	0.47	0	62.33		100
Темно-серый, точка 2	24.78	3.52	1.88	2.86	-	0.65	0.62	_	_	2.62	8.97	52.38	1.72	100
Светлый, точка 3	17.20	—	_	4.85	0.14		7.20	5.04	_	-	27.81	37.77	_	100

Таблица 6. Состав отдельных участков (мас. %) включения в турмалине (рис. 6, \mathcal{M}) **Table 6.** Composition of individual sites (wt %) of the inclusion in tourmaline (Fig. 6, \mathcal{M})

ций, поэтому они не могут быть отнесены к микролиту, но, возможно, являются разновидностью уранмикролита, характерного для жилы № 2 (Соседко, 1961).

Как показало изучение включений, содержащих преимущественно тантал, они в отраженных электронах имеют, как правило, причудливые формы с неровными, извилистыми границами и ответвлениями (рис. 6, *e*). Состав этих зерен неоднороден. Центральные части включений содержат примеси Nb, Mn, Hf. По границе с минералом-хозяином развита оторочка серого или светло-коричневого цвета, в состав которой входят только тантал и ниобий, что соответствует симпсониту, также характерно-му минералу пегматитовой жилы № 2 (Соседко, 1961).

Для описанных включений с помощью рамановской спектроскопии получен спектр танталита (рис. 6, 3).

На микроанализаторе Quanta 3D подобное включение было изучено в участках, различающихся в отраженных электронах по цвету: серому, темно-серому и светлосерому. Составы этих участков различаются содержанию Та (табл. 6). Для серого участка (рис. 6, \mathcal{M} , точка 1) установлено наиболее высокое содержание Та (б2.3 мас. \mathcal{H}). Здесь же определены Nb (4.0 мас. \mathcal{H}), U (7.9 мас. \mathcal{H}) и Mn (0.5 мас. \mathcal{H}). На участке темно-серого цвета (рис. 6, \mathcal{M} , точка 2) содержание Та заметно ниже (52.4 мас. \mathcal{H}). Содержания других элементов (мас. \mathcal{H}): Nb 1.9, Pb 9.0, Fe 2.6, U 2.9. На светло-сером участке (рис. 6, \mathcal{M} , точка 3) содержание Та наименьшее (37.8 мас. \mathcal{H}), но здесь в значительно большем количестве отмечены (мас. \mathcal{H}): Pb 27.81, U 4.85, Ca 7.20 и Ва 5.04. Приведенные данные позволяют предположить, что состав включения варьирует от танталита до уранмикролита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные турмалины из сподуменовых пегматитов жилы № 2 г. Охмыльк были сопоставлены с турмалинами из различных пегматитовых жил. Были рассчитаны величины атомных отношений Na/(Na + vac) и Al/(Al + Fe), приведенные в табл. 2, 3, 7, 8, и построена диаграмма шерл-фоитит-россманит-эльбаит (рис. 7).

Сравнение состава темноокрашенных турмалинов из различных сподуменовых пегматитов показало, что содержание алюминия в них колеблется в интервале 6.56— 7.47 а. ф. При этом наибольшее его количество (7.47 а. ф.) установлено в турмалинах из жил Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля и в турмалине I из жилы № 2 г. Охмыльк. Наименьшие количества Al характерны для темноокрашенного турмалина из сподуменовых пегматитов Восточной Сибири (6.56 а. ф.), для черного турмалина из месторождений Добра Вода Чехии (6.71 а. ф.) и Малхан (6.78 а. ф.). Несколько больше Al в турмалине месторождения Рожна Чехии (6.81 а. ф.).

Турмалин I из жилы № 2 г. Охмыльк характеризуется наименьшими концентрациями магния (0.01 мас. % MgO). Такое же количество MgO установлено в турмалине из месторождения Рожна Чехии. Наибольшие содержания магния — в черном турмалине Восточной Сибири (1.00% MgO).

Компонент	1	2	3	4	5	6	10
SiO ₂	36.01	35.38	35.74	35.59	36.32	35.80	33.56
TiO ₂	0.01	0.46	0.22	0.26	0.16	0.00	0.07
Al ₂ O ₃	37.40	34.00	33.29	37.84	34.26	34.70	43.44
Fe ₂ O ₃	0.00	1.26	2.22	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	9.56	11.30	12.39	9.66	11.12	13.80	5.70
MnO	1.06	1.51	0.22	0.27	0.22	0.44	0.38
MgO	0.01	0.15	1.00	0.42	0.12	0.02	0.40
CaO	0.02	0.15	0.02	0.23	0.00	0.00	0.69
Li ₂ O	0.29	0.07	0.04	0.08	1.00	0.27	0.00
Na ₂ O	1.94	2.00	1.85	1.59	2.43	1.24	1.63
K ₂ O	0.08	0.25	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03
ZnO	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
Σ	86.39	86.53	87.09	85.94	85.63	86.24	85.90
Количести	во атомов в	позиции (2	Z + Y) и отн	юшение Al	/(Al + Fe) в	позиции (Y)
Al	7.34	6.78	6.56	7.47	6.71	6.81	8.06
Fe	1.34	1.85	2.13	1.35	1.54	1.93	0.79
Mn	0.15	0.23	0.03	0.03	0.03	0.06	0.05
Mg	0.00	0.04	0.03	0.10	0.03	0.00	0.10
Li	0.17	0.06	0.25	0.05	0.67	0.18	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Σ	9.00	8.95	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Al/(Al + Fe)	0.50	0.30	0.21	0.52	0.32	0.30	0.72
Ko	оличество а	томов в по	зиции (Х) и	отношени	e Na/(Na +	vac)	
Ca	0.02	0.03	0.01	0.04	0.00	0.00	0.12
Na	0.61	0.66	0.60	0.52	0.78	0.40	0.53
К	0.02	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Σ	0.65	0.74	0.63	0.56	0.78	0.40	0.66
vac	0.35	0.26	0.37	0.44	0.22	0.60	0.34
Na/(Na + vac)	0.64	0.72	0.62	0.54	0.78	0.40	0.61
Миналы		Содерж	ания услов	вных минал	ов в турмал	ине, %	
	1	2	3	4	5	6	10
Эльбаит	11.29	12.67	33.00	2.00	44.67	12.67	0.43
Шерл	44.41	61.33	57.67	45.00	51.33	64.33	26.33
Дравит	0.07	1.33	8.33	3.33	0.98	0.00	3.33
Тсилаизит	4.99	7.33	1.00	1.00	1.02	2.00	1.67
Оленит	39.24	17.33	_	48.67	1.99	21.00	68.24
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 7. Составы темноокрашенных турмалинов (мас. %) из различных редкометальных пегматитов

 Table 7. Compositions of dark-colored tournalines (wt %) from various rare -metal pegmatites

Примечание. Цифрами обозначены месторождения: 1 – жила № 2 Вороньей тундры; 2 – пегматиты Малханского пегматитового поля, Центральное Забайкалье (Загорский, Перетяжко, 1992); 3 – сподуменовые пегматиты Восточной Сибири (Гранитные пегматиты, 1997); 4 – сподуменовые пегматиты Тургеневско-Митрофоновского пегматитового поля. Приморье; 5 – месторождение Добра Вода, Чехия (Selway et al., 1999); 6 – месторождение Рожна, Чехия (Selway et al., 1999); 10 – оленит-шерл из пегматитов Кутна Гора, Чехия (Сетрігек et al., 2006).

Компонент	1	1 <i>б</i>	2	26	3	4	4 <i>6</i>	5	6 <i>6</i>	7	7 <i>6</i>	8
SiO ₂	37.89	38.80	38.60	37.63	39.03	38.42	38.15	39.11	38.16	37.94	38.32	38.10
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Al_2O_3	41.74	40.70	40.52	40.40	41.07	42.45	43.61	41.28	40.77	42.9	44.42	40.60
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.33	0.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.62	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.09	0.10	0.60
MnO	1.43	0.38	0.22	0.29	0.80	0.13	0.06	0.15	1.27	0.32	0.01	1.40
MgO	0.00	0.20	0.06	0.10	0.11	0.35	0.33	0.00	0.00	0.4	0.3	0.00
CaO	0.35	1.88	1.50	1.50	0.57	0.64	0.31	0.00	0.23	0.44	0.36	0.60
Li ₂ O	1.33*	1.78*	1.99	1.97	1.94	1.78	1.15	1.97	1.74	1.10	1.12	1.78
Na ₂ O	2.02	2.01	1.60	2.07	2.01	1.37	1.54	1.72	2.03	1.93	1.56	1.60
K ₂ O	0.06	0.04	0.20	0.14	0.15	0.06	0.04	0.00	0.00	0.01	0.31	0.00
ZnO	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	85.44**	85.63**	85.02	85.54	85.	85.20	84.58	84.52	84.48	85.13	86.52	84.68
	Количест	гво атом	ов в поз	иции (Z	(+ Y) и	отноше	ние Al/(Al + Fe) в пози	ции (Y)		
Al	7.79	7.42	7.50	7.52	7.45	7.81	8.09	7.57	7.56	8.06	8.20	7.54
Fe	0.07	0.20	0.04	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.08
Mn	0.19	0.05	0.03	0.03	0.11	0.01	0.01	0.02	0.16	0.06	0.00	0.19
Mg	0.00	0.05	0.01	0.02	0.02	0.06	0.08	0.00	0.00	0.10	0.07	0.00
Li	0.95*	1.27*	1.42	1.41	1.39	1.12	0.82	1.41	1.25	0.77	0.71	1.19
Zn	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
Al/(Al + Fe)	0.96	0.88	0.97	0.99	0.98	1.00	1.00	1.00	0.98	1.00	0.99	0.95
	ŀ	Количест	во атом	ов в поз	виции (2	X) и отн	ошение	Na/(Na	(+ vac)			
Ca	0.08	0.31	0.25	0.36	0.09	0.11	0.05	0.00	0.04	0.07	0.06	0.10
Na	0.62	0.60	0.49	0.61	0.55	0.41	0.47	0.52	0.62	0.59	0.47	0.49
Κ	0.01	0.01	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
Σ	0.71	0.92	0.78	1.00	0.67	0.53	0.53	0.52	0.66	0.66	0.59	0.59
vac	0.29	0.08	0.22	0.00	0.33	0.47	0.47	0.48	0.34	0.34	0.41	0.41
Na/(Na + vac)	0.68	0.88	0.69	1.00	0.63	0.47	0.50	0.52	0.65	0.63	0.53	0.54
		Co	одержан	ия усло	вных мі	иналов	в турмал	ине, %				
Эльбаит	46.09	46.12	97.33	95.33	94.88	72.58	55.18	94.00	82.24	56.68	47.65	79.16
Шерл	0.65	7.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.23	0.40	0.44	3.00
Дравит	0.00	1.65	0.33	0.67	0.83	2.71	2.58	0.00	0.00	3.14	2.33	0.00
Тсилаизит	6.01	1.79	1.00	1.00	3.50	0.57	0.27	0.67	5.64	1.43	0.04	6.22
Оленит	47.24	43.11	1.33	3.00	0.78	24.14	41.98	5.33	10.89	38.35	49.53	11.62
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 8. Состав ярко- и бледно-розового турмалинов (мас. %) из различных редкометальных пегматитов

Table 8. Compositions of bright and pale-pink tourmalines (wt %) from various rare -metal pegmatites

Примечание. Номер с буквой б – бледно-розовый эльбаит. Цифры соответствуют месторождениям эльбаита, приведенным на диаграммах (рис. 7, 8): 1 – жила № 2 Вороньей тундры, Кольский полуостров; 2 – пегматиты Малханского пегматитового поля, Центральное Забайкалье (Загорский, Перетяжко, 1992); 3 – сподуменовые пегматиты Восточной Сибири (Гранитные пегматиты, 1997); 4 – сподуменовые пегматиты Тургеневско-Митрофоновского пегматитового поля, Приморье (данные авторов); 5 – месторождение Добра Вода, Чехия (Selway et al., 1999); 6 – месторождение Рожна, Чехия (Selway et al., 1999); 7 – Борщевочный кряж (Восточное Забайкалье) (Минералы, 1981); 8 – пегматиты Манитоба, Канада (Teertstra et.al., 1999).



Рис. 7. Распределение точек, отвечающих составам турмалинов из различных редкометалльных пегматитов на диаграмме Дж.Б. Сэлвей и соавторов (Selway et al., 1999). Величины атомных отношений приведены в табл. 2, 3, 7, 8.

Темные кружки – темноокрашенный турмалин, светлые кружки – розовый турмалин (если номер кружка без индекса б – ярко-розовый, если с индексом б – бледно-розовый турмалин). Числа около кружков соответствуют месторождениям: 1 – жила № 2, Воронья тундра, Кольский полуостров (1ц – центральная зона кристалла, 1в – внешняя зоны кристалла); 2 – пегматиты Малханского пегматитового поля, Центральное Забайкалье (Загорский, Перетяжко, 1992); 3 – сподуменовые пегматиты Восточной Сибири (Гранитные пегматиты, 1997); 4 – сподуменовые пегматиты Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля, Приморье; 5 – месторождение Добра Вода, Чехия (Selway et al., 1999); 6 – месторождение Рожна, Чехия (Selway et al., 1999); 7 – Борщевочный кряж, Восточное Забайкалье (Минералы, 1981); 8 – пегматиты Манитоба, Канада (Teertstra et al., 1999); 9 – оленит, Воронья тундра, Кольский полуостров (Соколов и др., 1986); 10 – оленит-шерл из пегматитов Кутна Гора, Чехия (Сетрігек et al., 2006).

Fig. 7. Distribution of compositions of tourmalines from various rare-metal pegmatites on the plot of Selway et al., 1999. The values of the atomic ratios are given in tables 2, 3, 7, 8. vac – vacancy. Black circles are dark-colored tourmaline, white circles are pink tourmaline (number of circles without index 6, bright-pink; with index 6, pale pink). 1 – vein No. 2, Voronya Tundra, Kola Peninsula (1 μ , crystal core; 1B, rim); 2 – pegmatites of the Malkhan pegmatite field, Central Transbaikalia (Zagorsky, Peretyazhko, 1992); 3 – spodumene pegmatites of Eastern Siberia (Granite pegmatites, 1997); 4 – spodumene pegmatites of the Turgenev–Mitrofanov pegmatite field, Primorye; 5 – Dobra Voda deposit, Czech Republic (Selway et al., 1999); 6 – Rozhna deposit, Czech Republic (Selway et al., 1999); 7 – Borschevochny ridge (Eastern Transbaikalia) (Minerals, 1981); 8 – pegmatites of Manitoba, Canada (Teertstra et al, 1999); 9 – olenite, Raven tundra, Kola Peninsula; (Sokolov et al., 1986); 10 – olenite-shorl from Kutna Hora pegmatites, Czech Republic (Cempirek et al., 2006).



Рис. 8. Составы турмалинов из различных редкометальных пегматитов (табл. 2, 3, 7, 8). Условные обозначения см. рис. 7.

Fig. 8. Compositions of tournalines from various rare-metal pegmatites (Tables 2, 3, 7, 8).

Содержание марганца в сравниваемых турмалинах варьирует от 0.22 до 1.51 мас. % MnO, при этом наибольшее количество этого компонента установлено в турмалине из пегматитов Малхан и в турмалине I из жилы № 2 г. Охмыльк.

Практически все сравниваемые турмалины отличаются низкими концентрациями кальция (≤0.02 мас. % CaO) и только темноокрашенный турмалин пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля содержит повышенные количества этого компонента (0.23 мас. % CaO).

Турмалин I из жилы № 2 г. Охмыльк, также как и турмалин из месторождения Рожна Чехии, характеризуется присутствием цинка (Соколов и др., 1988).

Для темноокрашенного турмалина I атомные отношения Na/(Na + vac) и Al/(Al + Fe) в среднем равны 0.64 и 0.50 соответственно. При переходе от центральной к внешней зоне кристалле турмалина отношение Al/(Al + Fe) в меняется от 0.50 до 0.66, отношение Na/(Na + vac) – от 0.80 до 0.48. На рис. 7 точки, отвечающие среднему составу турмалина I (точка 1), а также составу центральной зоны (1ц) изученного кристалла располагаются в поле эльбаита, вблизи границы раздела шерл—эльбаит. Точка, соответствующая составу внешней зоны кристалла (1в) лежит в поле россманита, вблизи линии раздела фоитит–россманит. Следовательно, турмалин, слагающий внешнюю зону кристалла, можно назвать фоитит-россманитом.

Фигуративные точки турмалинов из месторождений Восточной Сибири и Добра Вода Чехии на диаграмме шерл-фоитит-россманит-эльбаит лежат в поле шерла (рис. 7, точки 3 и 5).

К шерлу-эльбаиту относятся турмалины из пегматитовых жил Малханского пегматитового поля Центрального Забайкалья (рис. 7, точка 3) и Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля Приморья (рис. 7, точка 4). Черный турмалин из месторождения Рожна Чехии является фоититом (рис. 7, точка 6).

На диаграмме шерл—фоитит—россманит—эльбаит никак не отражаются вариации содержаний оленитового минала. Для того, чтобы сравнить турмалины по содержанию оленитового компонента, их химический состав был пересчитан на условные миналы по методу П.Б Соколова (1985). Полученные результаты представлены в табл. 2, 7 и на треугольной диаграмме эльбаит—оленит—(шерл + дравит + тсилаизит) (рис. 8).

Для турмалина I из жилы № 2 г. Охмыльк характерны высокие содержания оленитового минала (от 39 до 52%). Его содержание растет во внешней зоне кристалла (табл. 2 и рис. 7, точки 1, 1ц и 1в). На тройной диаграмме рядом с точками турмалина I располагаются точки 4 (пегматиты Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля Приморья) и 10 (Кутна Гора). Ниже находятся точки 2 (пегматиты Малханского пегматитового поля) и 5 (месторождение Добра Вода). Шерл из пегматитов Восточной Сибири не со-держит оленитового минала.

Таким образом, турмалин I, турмалин Iц и черный турмалин из пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля Приморья можно называть шерл-оленитом, как это предложено в работе (Selway et al., 1999), а турмалин Iв — оленит-шерлом. Черные турмалины месторождений Малханского пегматитового поля и Рожна Чехии могут быть отнесены к шерл-эльбаиту (рис. 8, точки 2, 6).

Сопоставление составов ярко- и бледно-розовых турмалинов II и III из жилы № 2 г. Охмыльк и других редкометалльных пегматитов (табл. 3, 8) показало, что все сравниваемые турмалины характеризуются высокими концентрациями Al (7.42–8.20 а. ф.), при этом наибольшие его количества установлены в бледно-розовом турмалине Борщевочного кряжа Восточного Забайкалья (Минералы, 1981), а наименьшие – в бледно-розовом эльбаите жилы № 2 г. Охмыльк.

Количество Na в приведенных турмалинах варьирует от 0.41 до 0.62 а. ф., при этом повышенные содержания Na характерны для турмалинов II и III из жилы № 2 г. Охмыльк, для бедно-розового турмалина из пегматитов Малхан и Рожна Чехии, пониженные — для турмалинов из пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля Приморья и Борщевочного кряжа.

В бледно-розовых турмалинах из жилы № 2 г. Охмыльк и из пегматитов Малхан заметно выше содержание кальция. Поскольку его количество не превышает 0.36 а. ф., то, согласно работам М. Новака и соавторов (Novák et al., 2009) и Дж.Б. Селвея и соавторов (Selway et al., 1999), этот турмалин не является лиддикоатитом, но может быть отнесен к эльбаиту.

Для определения минерального вида ярко- и бледно-розового турмалина нами была использована, так же, как и для турмалина I, диаграмма шерл-фоитит-россманит-эльбаит (табл. 3, 8, рис. 7). Отношения Na/(Na + vac) и Al/(Al + Fe) для ярко-розового турмалина равны 0.68 и 0.96, для бледно-розового турмалина – 0.88 и 0.88 соответственно. На диаграмме (рис. 7) точки состава ярко-розового (1) и бледно-розового турмалина (16), попадают в поле эльбаита. В это же поле попадает большинство других фигуративных точек. Они образуют узкую область, вытянутую параллельно вертикальной оси, в интервале 0.98–1.00 по оси Al/(Al + Fe). Исключением являются яркои бледно-розовые турмалины из пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля, расположенные в поле россманита, на границе с эльбаитом. Их можно причислить к ряду эльбаит-россманит. Наиболее высокое отношение Na/(Na + vac) равное 1.00 характерно для бледно-розового турмалина из пегматитов Малхан.

Отчетливые различия между турмалинами проявляются при пересчете на миналы. Ярко-розовый и бледно-розовый эльбаит из жилы № 2 Вороньей тундры не различаются по содержанию эльбаитового минала. Содержание оленитового минала в них со-
ставляет 47 и 43% соответственно. Наиболее заметные различия в составе ярко-розового и бледно-розового эльбаита установлены для сподуменовых пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля (72.6 и 55% эльбаитового минала, 24 и 42% оленитового минала). Повышенные содержания оленитового минала в ярко-розовом и бледно-розовом эльбаите характерны и для турмалинов Борщевочного кряжа Восточного Забайкалья (38 и 49.5%). По-видимому, турмалины из перечисленных пегматитовых месторождений следует относить к ряду эльбаит—оленит (Selway et al., 1999). Эльбаит из остальных рассмотренных месторождений характеризуется высоким содержанием эльбаитового минала (79—95%), при этом наименьшим содержанием данного минала отличается турмалин из пегматитов Манитобы, Канады, наибольшим бледно-розовый эльбаит из пегматитов Малхан.

На тройной диаграмме (рис. 8) точка, соответствующая олениту, располагается обособленно, вблизи вершины оленитового минала.

Сопоставление темноокрашенных, ярко- и бледно-розовых турмалинов из сподуменовых пегматитов района Воронья тундра с турмалинами из других редкометальных пегматитов показало, что: (1) шерл-оленит из жилы № 2 г. Охмыльк по содержанию оленитового минала наиболее близок к турмалину из редкометальных сподуменовых пегматитов Тургеневско-Митрофоновского пегматитового поля Приморья; (2) оленит-шерл из внешней зоны кристалла турмалина I близок по содержанию оленитового компонента турмалину из пегматитов Кутна Гора в Чехии; (3) эльбаит-оленит из жилы № 2 г. Охмыльк хорошо сопоставим с бледно-розовым турмалином из редкометальных сподуменовых пегматитов Тургеневско-Митрофановского пегматитового поля Приморья и эльбаитом из пегматитов Борщевочного кряжа Восточного Забайкалья.

Для исследованных турмалинов характерна последовательная смена шерла шерлом-оленитом, эльбаитом-оленитом и далее оленитом-эльбаитом. Аналогичная последовательность приведена в работе Дж.Б. Селвея и соавторов (Selway et al., 1999) для редкометальных пегматитов Чехии: фоитит-шерл, шерл-фоитит и эльбаит-шерл. По мнению авторов она обусловлена кристаллизацией минералов из высокотемпературных флюидов.

Распределение РЗЭ в исследованных турмалинах также свидетельствует об их формировании из высокотемпературных постмагматических растворов, обогащенных флюидной фазой (Скублов, 2005). В пользу такого предположения говорит повышенное содержание тантала при незначительном количестве ниобия в минеральных включениях из эльбаит-оленита жилы № 2 г. Охмыльк, а также присутствие среди этих включений чистого мангантанталита и образование кайм симпсонита на контакте включений танталита и турмалина. По мнению А.Ф. Соседко (1961), образование симпсонита и минералов, с которыми он ассоциирует, приурочено к последним стадиям формирования пегматитовых жил района.

Как показано в работе Е.В. Баданиной и соавторов (Badanina et al., 2015), посвященной изучению различных генераций минералов группы колумбита-танталита из пегматитов Колмозерского месторождения, ранние генерации минерала представлены колумбитом, а наиболее поздние — марганецсодержащим танталитом. По мнению авторов, образование последнего связано с гидротермальными процессами.

Все выше сказанное подтверждает предположения А.Ф. Соседко (1961) и В. В. Гордиенко (1996) о формировании альбит-сподуменовых пегматитов района при активной роли метасоматических процессов на поздних этапах, для которых характерна значительная концентрация Na, Li, Cs, Be, Ta, отчасти Nb, а также H₂O и F.

Авторы благодарны Ю.Л. Крецеру, Н.С. Власенко, В.Н. Бочарову, Н.В. Платоновой, С.Ю. Янсон, Н.С. Овчиниковой и О.В. Кашпар за консультации и помощь при выполнении исследований турмалина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М., Недра. **1967**. 132 с. *Быховский Л.З., Архипова Н.А.* Редкометалльное сырье России: перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Разведка и охрана недр. **2016**. С. 26–36.

Волошин А.В., Гордиенко В.В., Гельман Е.М., Зорина М.Л., Елина Л.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Полежаева Л.И., Рыжова Р.И., Соколов П.Б., Уточкина Г.И. Холтит – (первая находка в СССР) и его взаимоотношения с другими минералами тантала в редкометальных пегматитах // ЗРМО. 1977. Вып. 3. С. 337–347.

Гавриленко Б.В., Никитин И.В., Зозуля Д.Р., Кудряшов Н.М., Петровский М.Н., Корсаков О.П., Галкин Н.Н. Геология, тектоника, возраст и металлогения архейской шовной зоны Колмозеро-Воронья, Кольский регион // Вестник МГТУ. **2002**. Т. 5 № 1. С. 43–60.

Гордиенко В.В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л., **1970**. 240 с. *Гордиенко В.В.* Гранитные пегматиты. СПб., **1996**. 272 с.

Гранитные пегматиты. Т. 2. Редкометалльные пегматиты. Под редакцией Б.М. Шмакина. Новосибирск: Наука, **1997**. 282 с.

Загорский В.Е., Перетяжко И.С. Пегматиты с самоцветами Центрального Забайкалья. Новосибирск: Наука. 1992. 224 с.

Мельянцов Н.О., Пономарева Н.И., Гордиенко В.В., Бочаров В.Н., Власенко Н.С.. Шиловских В.В., Янсон С.Ю. Турмалин из редкометальных пегматитов Колмозеро-Воронья (Кольский п-ов, Россия) // Мат. конф. "Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра". СПб, **2019**. С. 135–136.

Минералы. Т. 3. М.: Наука, **1981**. 398 с.

Морозова Л.Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. **2018**. № 18(1). С. 82–98.

Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Рубидиевая минерализация в редкометальных гранитных пегматитах Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. **2010**. № 7. С. 741–760.

Полканов А.А., Герлинг Э.К. Геохронология и геологическая эволюция Балтийского щита и его складчатого обрамления // Труды ЛАГЕД. 1961. Вып. 12. С. 7–102.

Резникова О.Г., Кузнецов В.С., Абрамов В.В. Особенности распределения элементов-примесей в сульфидизированных железистых кварцитах и сланцах Стойленского месторождения КМА // Вестник ВГУ. **2010**. Серия: геология № 2. С. 117–127.

Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука. **2005**. 147 с.

Соколов П.Б. Расчет кристаллохимических формул минералов по неполным микрозондовым данным (на примере группы турмалина) // ЗРМО. **1985.** Вып. 6. С. 496–502.

Соколов П.Б., Горская М.Г., Гордиенко В.В., Петрова М.Г., Крецер Ю.Л., Франк-Каменецкий В.А. Оленит Na_{1 – х}Al₃Al₆B₃Si₆O₂₇(O,OH)₄ – новый высокоглиноземистый минерал из группы турмалинов // ЗРМО. **1986**. Вып. 1. С. 119–123.

Соколов П.Б., Горская М.Г., Крецер Ю.Л. Цинксодержащие турмалины редкометальных пегматитов // ЗРМО. **1988.** Вып. 1. С. 70–74.

Солодов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометальных гранитных пегматитов. М., **1962.** 207.

Соседко А.Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. М., 1961. 154 с.

Minerals of the Tourmaline Supergroup from Rare Metal Pegmatites of the Voronya Tundra (Kola Peninsula, Russia)

N. I. Ponomareva^{*a*}, *, V. V. Gordienko^{*a*}, N. O. Melyansov^{*a*}

^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia *e-mail: n ponomareva@mail.ru

The article displays results of the study of dark-colored, bright, and pale pink tourmalines of rare-metal pegmatites from the Okhmylk mountain in the Voronya Tundras region. Chemical compositions and parameters of elementary cell were determined for the tourmalines. It is shown that dark-colored tourmaline I is the shorl-olenite and the pink tourmaline corresponds to the elbaite-olenite species. There has been carried out the comparative analysis of studied tourmalines with tourmalines from spodumene pegmatites of other regions. Studied distribution of REE in tourmalines indicates their formation with participation of high-temperature post-magmatic solutions. Mineral inclusions in shorl-olenite are represented by bi-

otite and magnetite. Mineral inclusions in elbaite-olenite are cassiterite, pollucite, apatite, tantalite. Tantalite is characterized by an increased content of tantalum and the minor amount of niobium. Besides, the pure mangantantalite is often present in elbaite-olenite, and simpsonite is always observed at contacts between tantalite inclusios and tourmaline. All these data indicate formation of albite-spodumene pegmatites of the region with an active role of metasomatic processes.

Keywords: spodumene pegmatites, tourmaline, shorl, elbaite, inclusions in tourmaline

REFERENCES

Badanina E.V., Sitnikova M.A., Gordienko V.V., Melcher F, Gäbler H.-E., Lodziak J., Syritso L.F. Mineral chemistry of columbite-tantalite fromspodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia). Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 64. P. 720–735.

Bulakh A.G. Guide and tables for the calculation of mineral formulas. Moscow: Nedra, **1967.** 132 p. (*in Russian*).

Bykhovsky L.Z., Arkhipova N.A. Rare metal raw materials of Russia: prospects for the development and development of the mineral resource base. In: *Exploration and protection of mineral resources.* **2016**. P. 26–36 (*in Russian*).

Cempirek J., Novak M., Ertl A., Hughes J.M., Rossman G.R., Dyar M.D. Fe-bearing olenite with tetrahedrally coordinated Al from an abyssal pegmatite at Kutna Hora, Czech Republic: Structure, crystal chemistry, optical and XANES spectra. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. P. 23–30.

Gavrilenko B.V., Nikitin I.V., Zozulya D.R., Kudryashov N.M., Petrovsky M.N., Korsakov O.P., Galkin N.N. Geology, tectonics, age and metallogeny of the Archean suture zone of Kolmozero-Voronya, Kola region. Vestnik MGTU. **2002.** Vol. 5 \mathbb{N} 1. P. 43–60 (in Russian).

Gordienko V.V. Mineralogy, geochemistry and genesis of spodumene pegmatites. Leningrad, **1970**. 240 p. (*in Russian*).

Gordienko V.V. Granite pegmatites. Saint Petersburg, **1996.** 272 p. (*in Russian*).

Gordienko V.V., Ponomareva N.I., Kretser Yu.L. Staurolite and associated minerals from rare metal granite pegmatite. Geol. Ore Deposits. 2012. Vol. 54. N. 8. P. 676–687.

Granite pegmatites. Vol. 2. Rare metal pegmatites. Ed. B.M. Shmakin. Novosibirsk: Nauka, **1997**. 282 p. (*in Russian*).

Melyantsov N.O., Ponomareva N.I., Gordienko V.V., Bocharov V.N., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Yanson S. Yu. Tourmaline from rare-metal pegmatites of Kolmozero-Voronya (Kola Peninsula, Russia). In: Proc. Conf. "Mineralogical museums 2019. Mineralogy yesterday, today, tomorrow". Saint Petersburg, **2019.** P. 135–136 (in Russian).

Minerals. Vol. 3. Moscow: Nauka, 1981. 398 p. (in Russian).

Morozova L.N. Kolmozerskoye lithium deposit of rare-metal pegmatites: new data on the rare-element composition (Kola Peninsula). *Lithosphere*. **2018**. Vol. 18 (1). P. 82–98 (*in Russian*).

Novák M., Henry D.J., Hawthorne F.C., Ertl A., Uher P., Dutrow B.L, Pezzotta F. Nomenclature of the tourmaline-group minerals. Report of the Subcommittee on Tourmaline Nomenclature to the International Mineralogical Association's Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMMN), as approved by the CNMMN at July 8th. 2009. 45 p.

Pekov I.V., Kononkova N.N. Rubidium mineralization in rare-metal granite pegmatites of the Crow tundra (Kola Peninsula, Russia). *Geochem.* **2010.** № 7. P. 741–760 (*in Russian*).

Polkanov A.A., Gerling E.K. Geochronology and geological evolution of the Baltic shield and its folded frame. *Proc. LAGED.* **1961**. N 12. P. 7–102 (*in Russian*).

Reznikova O.G., Kuznetsov V.S., Abramov V.V. Features of the distribution of rare elements in sulfidized ferruginous quartzites and shales of the Stoilensky KMA deposit. *Bull. Voronezh State Univ. Ser. Geol.* **2010**. N 2. P. 117–127 (*in Russian*).

Selway J.B., Novak M., Cerny P., Hawthorne F.C. Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites. *Europ. J. Miner.* **1999**. Vol. 11. N 3. P. 569–584.

Skublov S.G. Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. Saint Petersburg: Nauka, **2005.** 147 p. (*in Russian*).

Sokolov P.B. Calculation of crystal chemical formulas of minerals based on incomplete microprobe data (on the example of the tourmaline group). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1985**. N 6. P. 496–502 (*in Russian*).

Sokolov P.B., Gorskaya M.G., Gordienko V.V., Petrova M.G., Kretser Yu.L., Frank-Kamenetsky V.A. Olenite $Na_{1-x}Al_3Al_6B_3Si_6O_{27}(O,OH)_4$ – a new high-alumina mineral from the tourmaline group. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1986.** N 1. P. 119–123. (*in Russian*).

Sokolov P.B., Gorskaya M.G., Kretser Y.L. Zinc-containing tourmalines of rare metal pegmatites. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1988. N 1. P. 70–74 (in Russian).

Solodov N.A. Internal structure and geochemistry of rare-metal granite pegmatites. Moscow **1962**. 207 p. (*in Russian*).

Sosedko A.F. Materials on mineralogy and geochemistry of granite pegmatites. Moscow, **1961**. 154 p. (*in Russian*).

Teertstra D.K., Černý P., Ottolini L. Stranger in paradise: liddicoatite from the high grade dike pegmatite, southeastern Manitoba, Canada. Europ. J. Miner. 1999. Vol. 11. N 2. P. 227–236.

Voloshin A.V., Gordienko V.V., Gelman E.M., Zorina M.L., Elina L.A., Kulchitskaya E.A., Menshikov Yu.P., Polezhaeva L.I., Ryzhova R.I., Sokolov P.B., Utochkina G.I. Holtite (the first find in the USSR) and its relationship with other tantalum minerals in rare-metal pegmatites. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1977**. N 3. P. 337–347 (in Russian).

Zagorsky V.E., Peretyazhko I.S. Pegmatites with gems of Central Transbaikalia. Novosibirsk: Nauka, **1992**. 224 p. (*in Russian*).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЯРОЗИТА ИЗ СУЛЬФАТ-ФОСФАТНОГО ГЕЛЯ НА ПРОЯВЛЕНИИ ФОСФАТНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ШЕЛКАНДЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. д. чл. Н. В. Чуканов^{1, *}, А. В. Касаткин², д. чл. Д. А. Варламов³, д. чл. В. Н. Ермолаева³, д. чл. С. В. Колисниченко⁴, Ф. Нестола⁵

¹Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

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

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

⁴Независимый исследователь, ул. Кирова, 13, Челябинская обл., с. Верхняя Санарка, 457035 Россия

⁵Университет Падуи, Виа Градениго, 6, Падуя, 35131 Италия

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2022 г. После доработки 05.04.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Изучены многофазные сульфат-фосфатные агрегаты, образовавшиеся в результате гипергенного изменения пород черносланцевой толщи проявления Шелканды (Челябинская область, Южный Урал). Главная фосфатная фаза этих агрегатов представлена рентгеноаморфным гидроксифосфатом, формула которого (Fe³⁺, Al)₃(PO₄)(OH)₆·nH₂O соответствует изученному ранее "азовскиту" из Керченского железорудного бассейна (Крым). Включения в "азовските" представлены агрегатами аммонийсодержащего ярозита и фосфорсодержащим гётитом. Обсуждается возможный механизм кристаллизации ярозита.

Ключевые слова: гипергенез, ярозит, фосфаты, гётит, черные сланцы, Шелканды, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522030030

введение

Среди гипергенных водных фосфатов известно большое количество рентгеноаморфных фаз. Лишь незначительная их часть относится к минеральным видам, зарегистрированным Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА): это фосфаты алюминия эвансит $Al_3(PO_4)(OH)_6\cdot 8H_2O$ и боливарит $Al_2(PO_4)(OH)_3\cdot 4-5H_2O$ (García-Guinea et al., 1995), розьересит $Pb_xCu_vAl_z(PO_4)_m\cdot nH_2O$ (Palache et al., 1951), сантабарбараит

 Fe_3^{3+} (PO₄)₂(OH)₃·5H₂O (Pratesi et al., 2003) и дельвоксит CaFe_4^{3+}(PO_4)_2(OH)_8·4-5H₂O (Palache et al., 1951; Čech, Povondra, 1979). Ангастонит CaMgAl₂(PO₄)₂(OH)₄·7H₂O (Mills et al., 2008) недавним решением КНМНК ММА также отнесен к числу рентгеноаморфных (Greyi et al., 2022).

Большая часть рентгеноаморфных водных фосфатов характеризуется переменными относительными количествами катионов металлов и фосфора, а также переменным содержанием воды. Чаще всего в качестве доминирующих компонентов в этих фосфатах выступают трехвалентные катионы (Fe³⁺, Al³⁺, реже Cr³⁺), однако нередко эти минеральные фазы содержат примесные двухвалентные катионы (Mg²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺)

и другие), а также дополнительные анионные группы $(SO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, CrO_4^{2-})$. Разнообразные аморфные водные фосфаты железа, в том числе содержащие примесные компоненты и описанные в минералогической литературе под разными названиями ("оксикерченит", "босфорит", "боржицкиит", "фушерит", "азовскит") известны в Керченском железорудном бассейне в Крыму (Chukanov, 2005; Тищенко, Касаткин, 2020).

Для многих гипергенных аморфных водных фосфатов характерны колломорфные, т.н. натечные агрегаты, имеющие ритмически-зональное строение с чередованием зон различного состава. Подобные агрегаты фосфатов с общей формулой CuAl₅(PO₄, SiO₄, SO₄, AsO₄)F(OH)_{11–13}·nH₂O (n = 5-6), широко распространенные на руднике Западный Кародон в Великобритании (West Caradon Mine, Liskeard, UK) (Chukanov et al., 2018), содержат чередующиеся зоны двух типов, в которых отношение S : P составляет 0 и 0.8.

Аморфные сульфаты в природе более редки. Бурые колломорфные агрегаты чистого аморфного водного сульфата железа со стехиометрией Fe : S = 4 : 1 были обнаружены нами в отвалах одного из полиметаллических месторождений рудного региона Шнееберг (Рудные горы, Саксония, Германия). На рентгенограмме этого материала присутствует только широкое гало, а его ИК-спектр содержит несколько широких по-

лос, относящихся к колебаниям анионов OH^- и SO_4^{2-} , связей Fe^{3+} –O и молекул H_2O .

В июне 2021 г. одним из авторов (CBK) было обнаружено интересное проявление фосфатной минерализации в щебеночном карьере Шелканды, расположенном в Уйском районе Челябинской области (Южный Урал). Здесь нами установлены бирюза, варисцит, крандаллит, планерит, фторвавеллит, а также рентгеноаморфные водные фосфаты железа с включениями многочисленных очень мелких зерен ярозита – единственного сульфата, найденного в этом проявлении. Ниже дается подробное описание этой находки, а также обсуждается возможный механизм кристаллизации ярозита из фосфорсодержащего геля.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЯВЛЕНИЯ ШЕЛКАНДЫ

Фосфатная минерализация на Южном Урале обнаружена в пределах Уйского, Чебаркульского и Пластовского районов Челябинской области. Чаще всего она фиксируется в придорожных карьерах, заложенных при строительстве дорог, или на естественных выходах углисто-кремнистых сланцев. Известны выходы фосфатной минерализации в окрестностях сел Никольское, Зауралово, Уштаганка, поселка Светлый (Батуровский карьер) и в районе деревни Крыжановка. В разное время здесь были установлены бирюза, варисцит, крандаллит, монтгомериит, планерит, фторапатит, фторвавеллит (Попов, Спирин, 1993; Попов, 2010; Колисниченко и др., 2017; наши данные). Все указанные проявления расположены в зоне распространения углистокремнистых сланцев Восточного склона Южного Урала (так называемая "черносланцевая толща"). На территории Челябинской области она простирается приблизительно на 60 км в длину, а ее ширина варьирует от 1 до 15 км. К формированию толщи привел метаморфизм глубоководных морских осадков силурийского, предположительно лландоверийского возраста. Осадки большей частью имеют химико-биогенный генезис, содержат обильные остатки радиолярий и сульфиды, главным образом пирротин, что свидетельствует о сероводородном обогащении водного бассейна. Насыщенность "черных сланцев" графитом и углистым веществом говорит о формировании их в условиях, значительно обедненных кислородом, за счет чего происходило резкое обогащение осадков органическим веществом.

К этой же "черносланцевой толще" относится и проявление фосфатной минерализации Шелканды, расположенное в юго-восточном отроге Кумлякского кряжа, приблизительно в 120 км к юго-западу от г. Челябинск. Проявление Шелканды было обнаружено в одноименном щебеночном карьере, где добывалась дресва для отсыпки дорожного полотна. Дорожные работы обнажили "камни с зеленой краской" (по выражению местного населения), которые оказались бирюзой. Карьером вскрыта дресвяная кора выветривания по углисто-кремнистым сланцам. Толща сланцев местами пронизана штокверком кварцевых жил, залегающих несогласно со сланцеватой текстурой сланцев. Эта минерализация отмечена в нескольких частях карьера. В некоторых кварцевых жилах по трещинам обнаружены крупные плоские обособления (до 25 × 20 см) тонких плотных ярко-зеленых агрегатов бирюзы, серовато-зеленые массивные агрегаты Fe-содержащего варисцита размером до 1 см, щетки белых призматических кристаллов крандаллита размером до 0.5 мм, белые сферолиты планерита размером до 1 мм, желтовато-голубые прожилки фторвавеллита размером до 1 см. Часто небольшие полости растворения в кварце покрыты корочками бирюзы. Другие жилы "ожелезнены" обильными лимонитовыми корочками и не содержат первичных фосфатов, за исключением фторвавеллита. Именно в них были найдены образцы с рентгеноаморфными водными фосфатами железа и ярозитом, изученные в настоящей работе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские дифрактометрические данные получены в лаборатории Департамента наук о Земле Университета Падуи, Италия с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku Oxford Diffraction SuperNova с детектором Pilatus 200K Dectris, на Мо K_{α} -излучении при ускоряющем напряжении 50 кВ, силе тока 0.8 мА и размере фокуса рентгеновского пучка 0.12 мм. Стандартное расстояние образец—детектор равно 68 мм. Время экспозиции составляло 30 мин.

Инфракрасный (ИК) спектр феррифосфат-ярозитового агрегата, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с КВг, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел $360-3800 \text{ см}^{-1}$, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, приготовленная из чистого KBr.

Исследование химического состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм.

Изображения получены с увеличением от $124 \times \text{ до } 350 \times \text{ в сканирующем режиме,}$ при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробное описание метода изложено в статье (Варламов и др., 2017).

Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и использовавшиеся стандарты: Na K_{α} – альбит; Al K_{α} – Al₂O₃; Si K_{α} – SiO₂; P K_{α} – LaPO₄; S K_{α} – FeS₂; Cl K_{α} – NaCl; K K_{α} – ортоклаз; Ca K_{α} – волластонит; V K_{α} – V; Cr K_{α} – Cr; Fe K_{α} – Fe; Cu K_{α} – Cu.



Рис. 1. Основная (внутренняя) часть фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды (см. аналитические данные в табл. 1). Аншлиф. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. The main (inner) part of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence (see analytical data in Table 1). Polished section. BSE image.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изученные образцы представляют собой темно-коричневые со смоляным блеском массивные агрегаты размером до 4 × 3 см, развивающиеся на тонкой белой корочке фторвавеллита мощностью до 1 мм, покрывающей углисто-кремнистый сланец. Фторвавеллит диагностирован по химическому составу и рентгенограмме. Он содержит (мас. %; содержание H₂O рассчитано по стехиометрии): Al₂O₃ 36.45, P₂O₅ 33.55, V₂O₅ 0.47, H₂O 25.85, F 4.39, O=F – 1.85, сумма 98.86. Эмпирическая формула (расчет на 11 анионов и 5 молекул H₂O): Al_{3.00}P_{1.98}V_{0.02}O₈(OH)_{2.03}F_{0.97}·5H₂O. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры ромбической элементарной ячейки отвечают фторвавеллиту: a = 9.581(2), b = 17.224(3), c = 7.004(1) Å, V = 1155.8(3) Å³.

Внутренняя часть темно-коричневых агрегатов в основном представлена массивным рентгеноаморфным фосфатом железа, который рассечен трещинами усыхания и содержит прожилки высокожелезистого позднего фосфата и многочисленные скопления мельчайших кристалликов ярозита (рис. 1). Во внешних частях этих многофазных агрегатов наблюдаются ритмические структуры, образованные аморфными фосфатами с разными отношениями содержаний главных компонентов (Fe, Al, Cu, P) в чередующихся зонах (рис. 2).

Типичные химические составы минеральных фаз, присутствующих в изученных агрегатах, приведены в табл. 1 и 2. Дефицит крупных катионов металлов (K + Na + Ca) в составе ярозита связан с присутствием в этом минерале изоморфной примеси аммония, на что указывают данные ИК-спектроскопии (см. ниже). С другой стороны, согласно данным ИК-спектроскопии, в ярозите возможно частичное замещение OHгрупп молекулами H₂O (Chukanov, Chervonnyi, 2016). С учетом этих данных сбалансированная по зарядам эмпирическая формула ярозита может быть записана в виде



Рис. 2. Периферическая часть фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды. Аншлиф. Изображение в отраженных электронах. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 2.

Fig. 2. Peripheral part of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence. Polished section. BSE image. The figures correspond to the numbers of analyses in Table 2.

$$[K_{0.64}(NH_4)_{0.20}Na_{0.13}Ca_{0.03}]_{\Sigma 1.00}(Fe_{2.90}^{3+}Al_{0.11})_{\Sigma 3.01}[(SO_4)_{1.85}(PO_4)_{0.12}(SiO_4)_{0.02}]_{\Sigma 1.99}[(OH)_{5.95}Cl_{0.01}, (H_2O)_{0.04}].$$

Порошковая рентгеновская дифрактограмма изученного образца близка к эталонной рентгенограмме ярозита (JCPDS-ICDD, 22-0827) — см. табл. 3. Какие-либо иные рефлексы, которые могли бы относиться к фосфатной матрице, на рентгенограмме отсутствуют, что говорит о рентгеноаморфном состоянии Fe-фосфата. Единственный слабый пик при 4.16 Å, имеющий ширину, соответствующую приблизительно 0.2 Å, скорее всего, относится к примесному плохо раскристаллизованному гётиту. Рефлексы ярозита также уширены (их средняя ширина близка к 0.1 Å). Расчетные параметры гексагональной (тригональной) ячейки ярозита из фосфат-ярозитового агрегата проявления Шелканды следующие: a = 7.2887(8) Å, c = 17.166(3) Å, V = 789.8(2) Å³.

Наиболее интенсивные полосы в ИК-спектре феррифосфат-ярозитового агрегата (рис. 3) относятся к ярозиту. Слабая полоса при 1431 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям примесных ионов аммония.

Отнесение остальных полос ИК-спектра следующее. Широкое плечо при 3230 см⁻¹ и пик при 1631 см⁻¹ (с плечом при 1560 см⁻¹) относятся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям молекул H₂O, присутствующих в фосфатных фазах. Плечо при 700 см⁻¹ и слабый пик при 786 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям групп Fe³⁺...OH в фосфатных фазах. Полосы симметричных валентных [при 1006 см⁻¹, мода $A_1(v_1)$] асимметричных валентных [при 1085 см⁻¹, мода $F_2(v_3)$] и деформационных [при 629 см⁻¹, мода $F_2(v_4)$] колебаний групп SO₄²⁻ наблюдаются на фоне повышенного поглощения ИК-излучения в диапазонах 1000–1100 и 500–650 см⁻¹ вследствие вклада в спектр диффузных полос, относящихся к аналогичным колебани-

	Содер	жания (<i>P</i> ,	мас. %) и их	среднеква	адратичные отклон	ения (SD)
Компонент	Фосф	ат 1	Фосф	ат 2	Яроз	ИТ
	Р	SD	Р	SD	Р	SD
Na ₂ O	0.02	0.03	0.01	0.02	0.84	0.23
K ₂ O	0.04	0.02	0.02	0.03	6.18	0.05
CaO	0.81	0.09	1.76	0.12	0.58	0.20
Al_2O_3	3.30	0.21	4.12	0.22	1.17	0.39
Fe ₂ O ₃	71.28	2.08	58.42	2.17	47.31	1.02
SiO ₂	0.25	0.22	0.60	0.11	0.24	0.06
P_2O_5	8.72	0.64	17.58	0.76	1.70	0.10
V_2O_5	0.49	0.26	0.19	0.10	0.06	0.08
SO ₃	0.11	0.19	0.29	0.02	30.06	0.15
Cr ₂ O ₃	0.07	0.05	0.11	0.09	0.07	0.11
Cl	0.03	0.01	0.05	0.05	0.08	0.03
$-O=Cl_2$	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
Сумма	85.10	1.15	83.12	2.92	88.27	1.18
	Формульн	ые коэфф	ициенты (<i>f</i>) :	и их средн	еквадратичные отк	лонения (SD)
	f	SD	f	SD	f	SD
Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.13	0.04
Κ	0.01	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00
Ca	0.11	0.00	0.12	0.00	0.05	0.02
Al	0.48	0.02	0.31	0.02	0.11	0.04
Fe	6.65	0.66	2.77	0.12	2.90	0.04
Si	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.00
Р	0.91	0.02	0.94	0.01	0.12	0.01
V	0.04	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
S	0.01	0.02	0.01	0.00	1.85	0.03
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Cl	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Способ расчета	P	+S+Si+	+ V + Cr = 1	I	Fe + Al + P + S +	Si + V + Cr = 5

Таблица 1. Химический состав фосфатов и ярозита из внутренней части сульфат-фосфатных агрегатов из проявления Шелканды (рис. 1): среднее из 3 локальных анализов для каждой фазы **Table 1.** Chemical composition of phosphates and jarosite from the inner part of the sulfate-phosphate aggregates from the Shelkandy occurrence (Fig. 1): mean of 3 local analyses for each phase

ям групп PO_4^{3-} аморфных фосфатов. Однозначное отнесение полосы при 427 см⁻¹ затруднительно: она может относиться к деформационным [мода $E(v_2)$] колебаниям групп PO_4^{3-} , либрационным колебаниям молекул воды или примеси гётита. Очень слабые пики при 1980 и 2030 см⁻¹ относятся к обертонам S–O- и P–O-валентных колебаний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В породах "черносланцевой толщи" Южного Урала содержатся обильные вростки сульфидов (с преобладанием пирротина), которые скорее всего и послужили источни-

Таблица 2. Химический состав ф	росфатов из перио	рерической части с	сульфат-фосо	фатных агрега-
тов из проявления Шелканды (р	ис. 2)			

Table 2. Chemical composit	tion of phosphates from	m the peripheral part	of the sulfate-phosph	ate aggregates
from the Shelkandy occurre	ence (Fig. 2)			

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
			Содержани	е, мас. %			
Na ₂ O	0.00	0.08	0.15	0.25	0.17	0.00	0.03
K ₂ O	0.09	0.25	0.19	0.08	0.02	0.00	0.00
CaO	0.03	0.21	0.97	0.83	0.75	0.64	0.30
CuO	6.50	7.56	0.28	0.63	0.19	0.65	0.90
Fe ₂ O ₃	9.87	28.95	49.00	53.95	56.73	64.37	71.45
Al ₂ O ₃	29.87	15.18	4.84	4.87	4.07	4.16	2.51
SiO ₂	0.00	0.22	0.00	0.44	0.31	0.48	0.75
P_2O_5	33.77	32.20	12.41	11.80	7.11	7.22	7.50
V ₂ O ₅	0.17	0.02	0.17	0.70	0.40	0.17	0.51
CrO ₃	0.00	0.18	0.17	0.26	0.07	0.00	0.17
SO ₃	0.06	0.00	0.18	0.53	0.00	0.00	0.48
Cl	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
-O=Cl ₂	_	0.01	_	_	_	0.01	_
Сумма	80.36	84.90	68.36	74.35	69.82	77.72	84.60
	Формул	ьные коэфо	рициенты, р	ассчитанны	ые на 1 атом	P + S + Si +	V + Cr
Na	0.00	0.01	0.03	0.04	0.05	0.00	0.01
Κ	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	0.01	0.10	0.08	0.12	0.10	0.04
Cu	0.17	0.21	0.02	0.04	0.02	0.07	0.09
Fe	0.26	0.79	3.40	3.57	6.47	7.24	6.86
Al	1.23	0.65	0.53	0.50	0.73	0.73	0.38
Si	0.00	0.01	0.00	0.04	0.05	0.07	0.10
Р	1.00	0.99	0.97	0.88	0.91	0.91	0.81
V	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03
Cr	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
S	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.05
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00

ком железа, серы и меди для изученных в настоящей работе агрегатов. Наиболее вероятным первичным источником фосфора "черносланцевой толщи" и аммония в изученном в настоящей работе ярозите было органическое вещество силурийских донных осадков.

Морфологические характеристики изученных фосфат-ярозитовых агрегатов указывают на возможный механизм кристаллизации ярозита из фосфорсодержащего геля и последующее отверждение последнего в результате частичной дегидратации с образованием аморфных фосфатов.

Главная фаза фосфатной матрицы изученных в настоящей работе агрегатов (фосфат 2) по химическому составу близка к так называемому "азовскиту" – аморфному водному фосфату железа, содержащему около 57 мас. % Fe₂O₃ и около 17 мас. % P₂O₅ (Ефремов, 1938; Palache et al., 1951), что соответствует атомному отношению Fe³⁺ : P \approx

Таблица 3. Порошковые рентгеновские диф	рактометрические данны	е фосфа	г-ярозитового аг-
регата из проявления Шелканды			

Table 3. Powder 2	X-ray diffraction	data for the	phosphate-jarosi	te aggregate	from the S	helkandy o	occur-
rence							

Фосфат-ярози	товый агрегат	Ярози	т (JCPDS-ICDD, 22	2-0827)
d, Å	I, %	d, Å	I, %	hkl
5.90	40	5.9300	45	101
5.07	50	5.0900	70	012
4.16*	10			
3.625	10	3.6500	40	110
3.110	85	3.1100	75	021
3.072	100	3.0800	100	113
2.880	25	2.8610	30	006
2.537	50	2.5420	30	024
2.285	30	2.2870	40	107
1.976	45	1.9770	45	303
1.825	45	1.8250	45	220
1.713	20	1.7170	6	312
1.540	30	1.5360	20	226
1.505	35	1.5070	20	0 2 10

Примечание. * Рефлекс, предположительно относящийся к примеси гётита.

≈ 3 : 1. В отличие от сантабарбараита, который имеет стехиометрию Fe^{3+} : $P \approx 3 : 2$ и является продуктом окисления вивианита, образующим псевдоморфозы по его кристаллам и агрегатам, "азовскит" слагает колломорфные агрегаты, сформировавшиеся в результате отверждения фосфатного геля. Порошковые рентгенограммы некоторых образцов "азовскита" содержат очень слабые, широкие пики гётита. На порошковой рентгенограмме изученного в настоящей работе агрегата имеется слабый примесный пик гётита при 4.16 Å, однако электронно-зондовые анализы не показывают присутствия фазы, состав которой мог бы соответствовать этому минералу. Можно предположить, что фосфат 1 фактически является субмикроскопическим срастанием гётита с аморфным фосфатом. В пользу этого предположения говорят низкое содержание фосфора в фосфате 1 [атомное отношение (Fe + Al) : Р около 7.8 : 1] и большая ширина рефлекса порошковой рентгенограммы при 4.16 Å.

Фосфор и сера являются обычными примесными компонентами в агрегатах гётита (Минералы, 1967; Parfitt, 1989; Torrent et al., 1992; Paul et al., 2007). Во многих случаях рентгенографический анализ и микроскопические исследования не выявляют присутствия механических примесей фосфатов или сульфатов в P- и S-содержащих образцах этого минерала. Предполагалось, что фосфор может присутствовать в гётите в виде анионов PO_4^{3-} , адсорбированных на поверхности частиц этого минерала или в макропорах его агрегатов. Кинетика сорбции ортофосфатов гётитом, а также десорбции ортофосфатов с поверхности частиц гётита подробно изучалась в связи с проблемой доступности фосфатных удобрений для растений (Torrent et al., 1992; Strauss et al., 1997; Chitrakar et al., 2006). Однако вопрос о том, в какой форме фосфор и сера входят в состав природного гётита, остаётся нерешенным. Данные ИК-спектроскопии и ЯМР ³¹Р говорят о том, что наиболее вероятной формой нахождения фосфатных групп на поверхности гётита является бидентатный комплекс HPO_4^{2-} (Parfitt, Atkinson,



Рис. 3. ИК-спектр фосфат-ярозитового агрегата из проявления Шелканды. **Fig. 3.** IR spectrum of the phosphate-jarosite aggregate from the Shelkandy occurrence.

1976; Ahmed et al., 2019; Kim et al., 2011). С другой стороны, на основании данных о корреляциях между содержаниями различных примесных элементов в природном гётите была высказана гипотеза о возможном вхождении Al, Si и P в структуру этого минерала (Pownceby et al., 2019).

выводы

Полученные данные подтверждают существование аморфного гидроксифосфата железа с идеализированной формулой $\mathrm{Fe}^{3+}_{3}(\mathrm{PO}_{4})(\mathrm{OH})_{6}$ и переменным содержанием воды, ранее описанного под названием "азовскит". Как и в железных рудах Керченского бассейна, на проявлении Шелканды "азовскит" ассоциирует с фосфорсодержащим гётитом, в котором сканирующая электронная микроскопия не выявляет какой-либо фазовой неоднородности. Таким образом, механизм вхождения фосфора в состав гётитовых агрегатов остается дискуссионным.

Характер агрегатов ярозита, образующих включения в аморфном фосфате железа, позволяет предположить их образование в результате кристаллизации из сульфатфосфатного геля. Последний мог являться продуктом воздействия водных растворов, содержащих серную кислоту и сульфаты железа и образовавшихся при окислении пирротина, на первичные фосфаты.

Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Янчев С., Чуканов Н.В. Минералы надгруппы пирохлора из несульфидной эндогенной ассоциации Pb–Zn–Sb–As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 4. С. 65–78.

Ефремов Н.Е. К генезису железных руд Керченского и Таманского полуостровов // Советская геология. **1938**. № 5. С. 74–91.

Колисниченко С.В., Попов В.А., Епанчинцев С.Г., Кузнецов А.М. Минералы Южного Урала. Минералы Челябинской области. Энциклопедия уральского камня. Челябинск: Санарка, **2017**. 416 с.

Минералы. Справочник под редакцией Ф.В. Чухрова и Э.М. Бонштедт-Куплетской. Т. II. Вып. 3. Москва: Наука, **1967**. 676 с.

Попов В.А. Вавеллит из черных сланцев Русской Бразилии (Южный Урал) // 11-е Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс: ИМин УрО РАН. **2010**. С. 17–18.

Попов В.А., Спирин А.Н. Вавеллит, бирюза и крандаллит в черных сланцах близ с. Зауралово на Южном Урале // Уральский минералогический сборник. № 2. **1993**. С. 78–81.

Тищенко А.И., Касаткин А.В. Минералы и минеральные комплексы Крыма. Симферополь: Бизнес-Информ, **2020**. 468 с.

Crystallization of Jarosite from Sulfate-Phosphate Gel in the Shelkandy Occurrence of Phosphate Mineralization, South Urals

N. V. Chukanov^{*a*}, *, A. V. Kasatkin^{*b*}, D. A. Varlamov^{*c*}, V. N. Ermolaeva^{*c*}, S. V. Kolisnichenko^{*d*}, and F. Nestola^{*e*}

^aInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Leninsky Prospekt, 18-2, Moscow, 119071 Russia

^cInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

^dIndependent researcher, Kirova str., 13, Verkhnyaya Sanarka, Chelyabinsk Oblast, Russia

^eUniversity of Padova, Via Gradenigo, 6, Padova, Italy

*e-mail: chukanov@icp.ac.ru

Polyphase sulfate-phosphate aggregates formed as a result of supergene alteration of black schists of the Shelkandy occurrence (Chelyabinsk region, South Urals) have been investigated. The major phase of the aggregates is an X-ray amorphous hydroxyphosphate with the formula $(Fe^{3+},Al)_3(PO_4)(OH)_6$ nH_2O corresponding to so-called "azovskite" from the Kerch iron-ore basin (Crimea) which was described earlier. Inclusions in "azovskite" are presented by ammonium-bearing jarosite and phosphorus-bearing goethite. Possible mechanism of jarosite crystallization is discussed.

Keywords: hypergenesis, jarosite, phosphates, goethite, black schists, Shelkandy, South Urals

REFERENCES

Ahmed A.A., Gypser S., Leinweber P., Freese D., Kühn O. Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite-water interface. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. Vol. 21. P. 4421–4434.

Čech F., Povondra P. A re-examination of bořickýite [= delvauxite]. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1979**. Vol. 26. P. 79–86.

Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**. Vol. 298. P. 602–608.

Chukanov N.V. Kerch Iron-Ore Basin. Minerals of the Kerch Iron-Ore Basin in Eastern Crimea. Mineralogical Almanac. Moscow: Ocean Pictures LTd. **2005**. Vol. 8. 109 p.

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

Chukanov N.V., Weiß S., Meisser N., Pekov I.V., Britvin S.N., Vozchikova S.A., Belakovskiy D.I., Ermolaeva V.N. Post-mining amorphous Cu–Al hydroxyphosphate from West Caradon Mine, Liskeard, UK. N. Jahrb. Mineral. Abh. **2018**. Vol.195/3. P. 205–210.

Efremov N.E. On the genesis of iron ores of the Kerch and Taman peninsulas. *Soviet Geology.* **1938**. N. 5. P. 74–91 (*in Russian*).

García-Guinea J., Chagoyen A.M., Nickel E.H. A re-investigation of bolivarite and evansite. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 59–65.

Grey I.E., Elliott P., Mumme W.G., MacRae C.M., Kampf A.R., Mills S.J. Redefinition of angastonite, CaM-gAl₂(PO₄)₂(OH)₄:7H₂O, as an amorphous mineral. Eur. J. Miner. **2022**. Vol. 34. P. 215–221.

Kim J., Li W., Philips B.L., Grey C.P. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ³¹P NMR Study. *Energy Environ. Sci.* **2011**. Vol. 4. P. 4298–4305.

Kolisnichenko S.V., Popov V.A., Epachintsev S.G., Kuznetsov A.M. Minerals of South Urals. Minerals of the Chelyabinsk Region. Enciclopedy of Urals' Stone. Chelyabinsk: Sanarka, **2017**. 416 p. (*in Russian*).

Mills S.J., Groat L.A., Wilson S.A., Birch W.D., Whitfield P.S., Raudsepp M. Angastonite, CaMgAl₂(PO₄)₂(OH)₄:7H₂O, a new phosphate mineral from Angaston, South Australia. *Miner. Mag.* **2008**. Vol. 72. P. 1011–1020.

Minerals: Reference Book (Eds. Chukhrov F.V., Bonshtedt-Kupletskaya E.M.). Vol. II, Iss. 3. Moscow: Nauka, 1967. 676 p.

Palache C., Berman H., Frondel C. Dana's system of mineralogy, 7th edition. Vol. II. 1951. 924 p. Parfitt R.L., Atkinson R.J. Phosphate adsorption on goethite (α-FeOOH). Nature. 1976. Vol. 264. N 5588. P. 720–742.

Parfitt R.L. Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *J. Soil Sci.* **1989**. Vol. 40. P. 359–369.

Paul K.W., Kubicki J.D., Sparks D.L. Sulphate adsorption at the Fe (hydr)oxide–H₂O interface: comparison of cluster and periodic slab DFT predictions. *Eur. J. Soil Sci.* **2007**. Vol. 58. P. 978–988.

Popov V.A. Wavellite from black schists of Russian Brazil (South Urals). 11th Russian Scientific Conference devoted to the memory of the Ilmen's mineralogist V.O. Polyakov. Miass: Institute of Mineralogy of the Urals branch of RAS, **2010**. P. 17–18.

Popov V.A., Spirin A.N. Wavellite, turquoise, and crandallite in black schists near the village of Zauralovo, South Urals. In: *Mineralogical Bulletin of Urals.* **1993**. N. 2. P. 78–81 (*in Russian*).

Pownceby M.I., Hapugoda S., Manuel J., Webster N.A.S., MacRae C.M. Characterisation of phosphorus and other impurities in goethite-rich iron ores – Possible P incorporation mechanisms. *Miner. Engin.* **2019**. Vol. 143. Paper 106022.

Pratesi G., Cipriani C., Giuli G., Birch W. Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral. Eur. J. Miner. 2003. Vol. 15. P. 185–192.

Strauss R., Brummer G.W., Barrow N.J. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. Eur. J. Soil Sci. 1997. Vol. 48. P. 101–114.

Tishchenko A.I., Kasatkin A.V. Minerals and Mineral Complexes of Crimea. Simferopol: Biznes-Inform, **2020**, 468 p. (*in Russian*).

Torrent J., Schwertmann U., Barron V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials, *Clays Clay Miner.* **1992**. Vol. 40. P. 14–21.

Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Jančev S., Chukanov N.V. Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb–Zn–Sb–As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 4. P. 65–78 (in Russian, English translation: Geol. Ore Depos. 2018. Vol. 60. N 8. P. 717–725).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

АЛЮМОСУЛЬФАТ-ФОСФАТЫ ИЗ КВАРЦИТОПЕСЧАНИКОВ И КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ г. ЧЕРНОЙ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. Н. Ю. Никулова^{1, *}, д. чл. Н. В. Сокерина¹, д. чл. О. В. Гракова¹, д. чл. И. В. Козырева¹, д. чл. В. Н. Филиппов¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: nikulova@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г. После доработки 06.04.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

Приведены результаты изучения алюмосульфат-фосфатов из кварцитопесчаников и кварцевых жил Кожимского района Приполярного Урала. Особенности состава, строения минералов и взаимоотношения с вмещающими породами позволяют предположить метасоматическое происхождение алюмосульфат-фосфатной минерализации в кварцитопесчаниках. Сделано предположение о том, что сванбергит и гойяцит из кварцевых жил и кварцитов образовались из единого гидротермального источника в хрусталеносную стадию становления кварцевых жил.

Ключевые слова: сванбергит, гойяцит, химический состав, кварцитопесчаник, кварцевые жилы, минерализация, Приполярный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522030078

В Кожимском районе Приполярного Урала в породах различного состава и возраста распространены кварцевые жилы, содержащие алюмосульфат-фосфатную минерализацию. В районе кварцевого месторождения Желанное жилы, приуроченные к породам обеизской свиты нижнего ордовика, в разное время изучались в связи с их предполагаемой золотоносностью и поисками проявлений имеющего геммологическую ценность лазулита (Беляков, 1945; Буканов и др., 1973; Литошко, Буканов, 1989; Козлов, 1988; Кузнецов, 1998; Кузнецов и др., 2012; Репина, 2016; Сокерина, Шанина, 2001). Наиболее распространенным минералом таких жил является лазулит. Типоморфными минералами лазулитоносных ассоциаций являются гематит, турмалин, кианит, хлоритоид, рутил, мусковит, алунит, андалузит, апатит и флоренсит (Буканов, Буканова, 1973; Литошко, Буканов, 1989; Репина, 2016). Редко встречается сванбергит – SrAl₃[PO₄][SO₄](OH)₆ – стронциевый сульфатофосфат группы бедантита, надруппы алунита. Единичные зерна сванбергита описаны в этом районе в гематиткварцевых сланцах метаморфизованной коры выветривания позднекембрийского возраста (Козырева, Швецова, 2001) и терригенных породах позднекембрийско-раннеордовикской алькесвожской толщи (Ефанова и др., 2002).

Проявление алюмосульфат-фосфатной минерализации в кварцитопесчаниках на Приполярном Урале установлено нами впервые в 2003 г. Кварцитопесчаники обеизской свиты нижнего ордовика, содержащие до 40 об. % сванбергита, обнаружены на северо-западном склоне г. Черной, в районе кварцевого месторождения Желанное



Рис. 1. Схема и геологического строения участка "Лазулитовый" (по материалам Л.И. Ефановой). *1* – почвенно-растительный слой; *2* – кварцитопесчаники (O₁ ob); *3* – риолитовые порфиры (λπV); *4* – кварцевые жилы: с лазулитом (а), с гематитом (б); *5* – предполагаемые разломы; *6* – элементы залегания; *7* – место отбора пробы кварцитопесчаников.

Fig. 1. Geological scheme of the Lazulitovy site (after L.I. Efanova). 1 - soil and vegetation layer; 2 - quartzite sandstone (O₁ob); 3 - rhyolite porphyry ($\lambda \pi V$); 4 - quartz veins: with lazulite (a), with hematite (6); 5 - supposed faults; 6 - mode of occurrence; 7 - point of sampling of quartzite sandstones.

(рис. 1), вблизи известного проявления лазулита в кварцевых жилах, а затем сванбергит установлен и в самих этих жилах.

Целью изучения алюмосульфат-фосфатов из кварцитопесчаников и кварцевых жил была детальная комплексная характеристика химических и морфологических особенностей редко встречающихся минералов (в том числе, в экзотической форме существования — в составе кварцитопесчаников), позволяющая сделать предположение об источниках вещества, участвовавшего в формировании этого необычного рудопроявления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Петрографический состав содержащих алюмосульфат-фосфаты кварцитопесчаников изучен в прозрачных шлифах. Содержания породообразующих оксидов определены традиционным весовым химическим методом. Выделенные по стандартной методике (дробление, бромоформирование, разделение на электромагнитные фракции) зерна минералов были помещены в эпоксидную шашку. Микрозондовые исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMH с энерго-дисперсионной приставкой X-MAX 50 mm Oxford instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 180 нм и области возбуждения до 5 мкм, и сканирующем электронном микроскопе JSM—6400 с энергетическим спектрометром Link, с ускоряющим напряжением и током на образцах — 20 кВ и 2 × 10^{-9} A соответственно, и сертифицированными стандартами фирмы "Microspec". Содержания редкоземельных элементов (РЗЭ) определялись методом ICP MS. Все анализы выполнены в ЦКП "Геонаука" Института геологии Коми НЦ УрО РАН.

Формулы минералов (табл. 1) рассчитаны на сумму атомов P + S = 2 (Булах и др., 2014). Межвидовая граница между гояцитом и сванбергитом проведена по формульным коэффициентам P > 1.5 и S < 0.5 (Bayliss et al., 2010).

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ УЧАСТКА "ЛАЗУЛИТОВЫЙ"

На северо-западном склоне г. Черной (65°26'61" с.ш., 60°37'67" в.д.) расположены крупноглыбовые элювиальные развалы и разрозненные коренные выходы слоев кварцитопесчаников (азимут падения 20°-30°, угол 25°-30°). Зона разлома с азимутом простирания 70°, секущая по отношению к слоистости песчаников, достигает ширины 150–200 м (рис. 1, б). В области предполагаемого сместителя находится линейно вытянутое тело кварц-полевошпатовых риолитовых порфиров ($\lambda \pi V$) мощностью до 50 м, протягивающееся более чем на 300 м. В зонах лежачего и висячего блоков разлома кварцевые песчаники и риолитовые порфиры катаклазированы. В висячем блоке риолитов обнаружено большое количество фрагментов жил молочно-белого кварца, содержащих лазулит (обр. 17-19-2, 3, 6, 10). Отложения обеизской свиты представлены мелкозернистыми светло-серыми кварцитопесчаниками. Вблизи контакта с риолитами в элювиальных развалах встречены две необычных разновидности кварцитопесчаников – белые массивные, равномерно по всей массе цемента пропитанные лазулитом (обр. 2002-11), и светло-серые с кремовым оттенком полосчатые (обр. 2002-12). Полосчатость обусловлена чередованием светлых относительно более крупнозернистых слойков толщиной 1-2 мм и темных тонкозернистых слойков толщиной 4-6 мм. В зоне перехода от полосчатых кварцитопесчаников к светло-серым массивным песчаникам, типичным для обеизской свиты, тонкозернистые темноцветные слойки часто разорваны и проявляются в виде овальных пятен, длинные оси которых вытянуты в направлении, совпадающем с полосчатостью. По результатам проведенного методом ISP-MS масс-спектрального анализа, содержание Sr в кварцитопесчаниках составляет 1640 г/т.

Жилы, часто содержащие включения лазулита размером до нескольких сантиметров, сложены средне-крупнозернистым молочно-белым иногда до полупрозрачного кварцем, в котором изредка наблюдаются пустоты и трещины, выполненные мелкими (до 5 мм) кристаллами горного хрусталя и пластинчатым гематитом.

АЛЮМОСУЛЬФАТ-ФОСФАТЫ В КВАРЦИТОПЕСЧАНКЕ

Содержащий алюмосульфат-фосфаты кварцитопесчаник имеет полосчатую текстуру, обусловленную чередованием светлых и темных слойков, отличающихся по структуре, текстуре, минеральному и гранулометрическому составу (рис. 2, *a*).

Светлые слойки с неравномерно-зернистой гранобластовой и мозаичной структурой и массивной текстурой с пленочным железистым цементом и редкими одиночными чешуйками серицита, сложены зернами кварца размером от 0.2 до 1.0 мм (рис. 2, *a*). Наиболее крупные, обычно овальные, зерна располагаются длинной осью под углом 45°– 50° к полосчатости. Сванбергит встречается в виде отдельных кристаллов размера 0.04–0.1 мм и их сростков, часто выполняющих роль цемента между кварцевыми зернами. Кристаллы сванбергита прозрачные, почти квадратной формы с высоким ре-

Tau	1			endin		1 M L	10 (0		entido	bitate		II DO II	ninnen		hnarr	
№ п/п	N⁰ 3ep- Ha	№ ана- лиза	Al ₂ O ₃ 1	205	so ₃	CaO 1	rio ₂ s	iO ₂ F	e2O3	SrO E	aO L:	^a 203 C	e2O3 N	d ₂ O ₃ C	умма	Формула (P+S=2)
											Сван(бергит,	кранда.	плит из	кварці	итопесчаника
1	-	3^{-1}	33.04	9.16	4.84 (0.82 (9.22	1	- 2	0.52				8	8.60 ($(Sr_{0.87}Ca_{0.06})_{20.93}(Al_{2.85}Ti_{0.01})_{22.86}[PO_4]_{0.44}[PO_5OH]_{0.75}[SO_4]_{0.81}(OH)_{6}$
2		3-2	34.95 2	5.05	9.28	5.74	I	1	-	0.83 0	.25	I	1	-	37.10	$(Ca_{0.51}Sr_{0.45}Ba_{0.01})_{20.97}Al_{2.92}[PO_4]_{0.72}[PO_3OH]_{0.78}[SO_4]_{0.49}(OH)_6$
Э		3 - 3	33.42 2	3.77	9.23	3.50 (0.26	I	- -	3.96 2	.71	I	I	8	6.85 ($(Sr_{0.60}Ca_{0.28}Ba_{0.08})_{20.95}(Al_{2.91}Ti_{0.01})_{22.92}[PO_4]_{0.66}[PO_3OH]_{0.83}[SO_4]_{0.51}(OH)_{6}$
4	2	$^{4-1}$	32.97	7.78	6.01	1.37	I	I	-	9.80	1	1	I	8	:7.93 ($(\mathrm{Sr}_{0.85}\mathrm{Ca}_{0.11})_{20.96}\mathrm{A}_{2.87}\mathrm{[PO_4]}_{0.53}\mathrm{[PO_3OH]}_{0.58}\mathrm{[SO_4]}_{0.89}\mathrm{(OH)}_{6}$
5		4-2	33.39 2	4.63	8.76	3.85 (0.43	1	-	3.86 2	.26	1	1	-	37.18 ($(Sr_{0.59}Ca_{0.30}Ba_{0.06})\Sigma_{0.95}(Al_{2.87}T_{0.02})\Sigma_{2.89}[PO_4]_{0.57}[PO_3OH]_{0.95}[SO_4]_{0.48}(OH)_6$
6		4 - 3	34.06 2	5.20	9.03	5.97 (0.43	1	-	1.99	1	I	I	8	6.68 ($(\mathrm{Sr}_{0,49}\mathrm{Ca}_{0,46})_{\Sigma 0,95}(\mathrm{Al}_{2,86}\mathrm{Ti}_{0,02})_{\Sigma 2,88}[\mathrm{PO}_{4}]_{0,54}[\mathrm{PO}_{3}\mathrm{OH}]_{0,98}[\mathrm{SO}_{4}]_{0,48}(\mathrm{OH})_{6}$
7	3	5 - 1 - 1	32.78	7.68 1	6.15	1.42	I	I	-	8.93	1	1	I	8) 96.9	$(Sr_{0.8l}Ca_{0.1l})_{20.92}Al_{2.85}[PO_4]_{0.4l}[PO_3OH]_{0.69}[SO_4]_{0.80}(OH)_{60}$
8		5 - 1 - 2	33.30 2	2.35 1	1.21	2.81	I	1	-	6.63	1	I	1	8	6.30 ($(Sr_{0.7l} Ca_{0.22})_{\Sigma 0.93} AI_{2.87l} PO_4 I_{0.45} [PO_3 OH]_{0.94} [SO_4 I_{0.62} (OH)_6$
6	4	9	32.61	7.89 1.	5.79	1.67	I	-	0.25 1.	8.63	I	I	I	- 8	6.84 ($(Sr_{0.80}Ca_{0.13})\Sigma_{0.93}(Al_{2.85}Fe_{0.01})\Sigma_{2.86}[PO_4]_{0.45}[PO_3OH]_{0.67}[SO_4]_{0.88}(OH)_{6}$
10	5	7 - 1	33.01 2	0.93 1.	2.22	1.45	I	I	-	9.19	I	I	I	8	6.80 ($(\mathrm{Sr}_{0.83}\mathrm{Ca}_{0.12})_{\mathrm{Z0},94}\mathrm{Al}_{2.89}[\mathrm{PO}_{4}]_{0.57}[\mathrm{PO}_{3}\mathrm{OH}]_{0.75}[\mathrm{SO}_{4}]_{0.68}(\mathrm{OH})_{6}$
11		7-2	33.25 2	0.70	3.40	2.41	Ι	Ι	-	7.55	I	I	I	-	31.31	$(Sr_{0,74}Ca_{0,19})\Sigma_{0.93}Al_{2.84}[PO_4]_{0.38}[PO_3OH]_{0.90}[SO_4]_{0,73}(OH)_6$
12	9	7-5	32.70	9.04 l.	4.46 (0.51 (9.22	I	- 2	1.10	I	I	Ι	- 8	8.03 ($(\mathrm{Sr}_{0,91}\mathrm{Ca}_{0,04})_{20,95}(\mathrm{Al}_{2.86}\mathrm{Ti}_{0.02})_{22.88}[\mathrm{PO}_{4}]_{0.54}[\mathrm{PO}_{3}\mathrm{OH}]_{0.66}[\mathrm{SO}_{4}]_{0.80}(\mathrm{OH})_{6}$
13	7	8 - 2 - 1	33.15 2	2.61	0.68	3.19	I	-	0.27	6.52	1	1	I	8	6.42 ($(Sr_{0,7l}Ca_{0.25})_{20,96}(Al_{2.88}Fe_{0.01})_{22,89}[PO_4]_{0,59}[PO_3OH]_{0.82}[SO_4]_{0,59}(OH)_{6}$
14		8-2-2	32.45 2	0.67 1.	3.66	1.27	I	-	0.27	7.39	- 0	.34 0	0.74 0	.49 8	:7.28 ($(Sr_{0,73}Ca_{0,10}Ce_{0,02}La_{0,01}Nd_{0,01})_{\Sigma 0,87}(Al_{2,76}Fe_{0,01})_{\Sigma 2,77}[PO_4]_{0,03}[PO_3OH]_{1,24}[SO_4]_{0,74}(OH)_{6,74}(OH)_{7,77}(OH)_{7,77}(OH)$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Гояг	цит из к	варцит	опесчал	ника
15	~	5 - 2 - 1	33.22 2	4.85	8.60	3.26	1	1	 	5.97		-		8	5.90 ($(Sr_{0,67}Ca_{0,25})z_{0,93}Al_{2,85}[PO_4]_{0,41}[PO_3OH]_{1,12}[SO_4]_{0,47}(OH)_{6}$
16		5-2-2	33.94 2	5.67	8.27	5.17 (0.35	1	- -	3.30	1	I	I	8	6.70 ($(Sr_{0.55}Ca_{0.40})\Sigma_{0.95}(Al_{2.86}Ti_{0.02})\Sigma_{2.88}[PO_4]_{0.54}[PO_3OH]_{1.02}[SO_4]_{0.44}(OH)_{6}$
17	6	7–3	33.04 2	6.42	5.82	1.14	Ι	I	-	9.57	I	I	I	8) 66.5	$(Sr_{0.85}Ca_{0.09})x_{0.94}Al_{2.91}[PO_{4}l_{0.62}[PO_{3}OH]_{1.05}[SO_{4}l_{0.33}(OH)_{6}$
18		7-7	34.03 2	4.87	8.67	5.78 (0.43	-	0.22 1	1.84	1	1	1	8	5.84 ($(Sr_{0,50}Ca_{0,45})\Sigma_{0,95}(Al_{2,91}Ti_{0,02}Fe_{0,01})\Sigma_{2,94}[PO_4]_{0,72}[PO_5OH]_{0,81}[SO_4]_{0,47}(OH)_{6,47}[OH]_{0,81}[SO_{2}OH]_{$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CBah	бергит	из квар	цевой	жилы
19	10	3 - 1	32.42	8.50 1.	4.58 (18.0	1	1	1.57 1.	8.03	-	0.30 6	.94 0	.26 8	37.41 ($(Sr_{0,79}Ca_{0,07}Ce_{0,03}La_{0,01}Nd_{0,01})_{\Sigma_{0,89}}(Al_{2,87}Fe_{0,09})_{\Sigma_{2,96}}[PO_4]_{0,67}[PO_3OH]_{0,51}[SO_4]_{0,82}(OH)_{6,10}$
20		3 - 3	33.70 2	0.23 1	4.12 (06.0	(m)	:34	1.29 2	0.01	-	0.26 6	.66	9	14.51 ($(Sr_{0.84}Ca_{0.07}Ce_{0.02}La_{0.01})_{\Sigma 0.93}(Al_{2.87}Fe_{0.07})_{\Sigma 2.94}[PO_4]_{0.67}[PO_3OH]_{0.57}[SO_4]_{0.76}(OH)_{6}$
21	Ξ	5-2	34.36 2	0.85 1-	4.09	2.24	ۍ ا	: 20	1.42 1,	6.39	-	09.0	.22 0	.50 9	4.87 ($(Sr_{0,67}Ca_{0,17}Ce_{0,03}La_{0,02}Nd_{0,01})\underline{z}_{0,90}(Al_{2,87}Fe_{0,08})\underline{z}_{2,95}[PO_4]_{0,64}[PO_3OH]_{0,61}[SO_4]_{0,75}(OH)_{6,10}[SO_{10,75}(OH)_{6,10}]_{0,10}[SO_{10,75}(O$
22	12	3-2	31.86	9.25 1	3.55	H.I	I	-	0.21 1.	5.97	-	.65	0 62.1	.76 &	35.15 ($(Sr_{0,70}Ca_{0.09}Ce_{0.05}La_{0.02}Nd_{0.02})z_{0.88}(Al_{2.84}Fe_{0.01})z_{2.85}[PO_{4}l_{0.30}[PO_{5}OH]_{0.93}[SO_{4}l_{0.77}(OH)_{6}$
23	14	1-1	31.97	8.48 1	4.39 (0.96	1	-	1.44	8.39	1	-	.66	8	6.29 ($(Sr_{0.81}Ca_{0.08}Ce_{0.02})_{20.90}(Al_{2.85}Fe_{0.08})_{\Sigma_{2.93}}[PO_4]_{0.60}[PO_3OH]_{0.58}[SO_4]_{0.82}(OH)_{6}$
24	15	14-2	32.76	8.86 1	4.94	II.I	1	-).69 1	9.12	1	1	I	8	7.48 ($(Sr_{0.82}Ca_{0.09})_{\Sigma_{0.90}}(Al_{2.84}Fe_{0.04})_{\Sigma_{2.88}}[PO_4]_{0,44}[PO_3OH]_{0.73}[SO_4]_{0.83}(OH)_{6}$
												Γo.	яцит из	кварце	вой жи	IJIbi
25	16	13 - 1	31.03 2	3.75	7.08	1.29	1	1	-	8.11		1			31.26 ($(Sr_{0.83}Ca_{0.11})_{\Sigma 0.93}Al_{2.88}[PO_4]_{0.50}[PO_3OH]_{1.08}[SO_4]_{0.42}(OH)_{6}$
26	17	23-6	32.75 2	4.49	8.07 (9.64	I	-	0.56 2	0.10	I	I	I	- 8	.6.61 ($(\mathrm{Sr}_{0.87}\mathrm{Ca}_{0.05})_{\Sigma 0.92}(\mathrm{Al}_{2.88}\mathrm{Fe}_{0.03})_{\Sigma 2.91}[\mathrm{PO4}_{10.58}]\mathrm{PO3}\mathrm{OH}_{10.97}[\mathrm{SO4}_{10.45}(\mathrm{OH})_{6}$
27	18	6 - 1	32.06 2	3.89	8.86	3.22 (9.46	Ι	- 1	5.47	1	Ι	Ι	- 8	3.96 ($(Sr_{0,67}C^{a_{0,26}})_{\Sigma_{0,92}}(Al_{2,81}Ti_{0,03})_{\Sigma_{2,84}}[PO_{4}]_{0,36}[PO_{3}OH]_{1,15}[SO_{4}]_{0,49}(OH)_{6}$
При	имеча	ание. ф	рормул	ы расс	считал	ны по	: Byn	и и хе	p., 201	l4. ∏p	очерн	с означ	тает, ч	го соде	ржань	ие ниже предела обнаружения.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) алюмофосфатов из песчаников и кварцевых жил Table 1. Chemical composition (wt %) of alumophosphates from sandstones and quartz veins



Рис. 2. Алюмосульфат-фосфаты из кварцитопесчаников: a – контакт кварцевого и "сванбергитового" слойков, фото шлифа обр. 2002-12; δ – кристаллы сванбергита в кварцевом слойке, фото шлифа обр. 2002-11-2; e – кристалл сванбергита, обр. 2002-12-2, фото во вторичных электронах; e – псевдокубическое зерно, сложенное микрокристаллами, обр. 2002-12-3, фото во вторичных электронах; d – внутреннее строение кристалла, обр. 2022-12-3, где: 1 – сванбергит, 2 – вудхаузет-сванбергит, фото в отраженных электронах; e – кристаллы гойяцита (1) и сванбергита (2) в зерне лазулита, обр. 2002-11-5, фото в отраженных электронах. **Fig. 2.** Alumosulfate-phosphates from quartzite sandstones: a – contact between quartz and svanbergite layers, photograph of thin section, sample 2002-12; δ – svanbergite crystals in a quartz layer, photograph of thin section, sample 2002-11-2; e – svanbergite crystal, sample 2002-12-2. SE image; e – pseudocubic grain composed by microcrystals, sample 2002-12-3. SE image; d – internal structure of the crystal, sample 2022-12-3, where: 1 – svanbergite, 2 – woodhouseite-svanbergite. BSE image; e – crystals of goyazite (1) and svanbergite (2) in a grain of lazulite, sample 2002-11-. BSE images.

льефом и низкими серыми цветами интерференции и спайностью, направленной под углом около 60° к боковым граням (рис. 2, δ). В светлых слойках сванбергит занимает 5–7% наблюдаемой в шлифе площади. В сростках со сванбергитом в межзерновом пространстве изредка наблюдаются выделения светло-голубого лазулита.

Темные слойки характеризуются неравномерно-зернистой гранобластовой структурой основной ткани с редкими чешуйками серицита. В этих слойках кристаллы сванбергита размером от 0.015 до 0.08 мм занимают до 30–40% наблюдаемой в шлифе площади, пропитывая породу и являясь, по сути, базальным цементом (рис. 2, *a*). Примерно 3% приходится на округлые зерна лейкоксена размером от 0.016 до 0.2 мм.

Акцессорные минералы в светлых и темных слойках представлены титанитом (до 1–2%), эпидотом и турмалином. Хорошо окристаллизованные таблитчатые зерна новообразованного гематита составляют около 1%. Кроме перечисленных минералов в протолочной пробе в знаковых количествах обнаружены лазулит, циркон, рутил, апатит и монацит.

Сванбергит встречается в виде кристаллов псевдокубического облика, полупрозрачных, бледно-желтого или кремового цвета (рис. 2, e-d), а также микрокристаллов, заключенных в более крупных зернах лазулита (рис. 2, e). Межплоскостные расстояния на дебаеграмме (Å, в скобках интенсивность): 3.48 (5), 2.96 (10), 2.21 (8), 1.897 (5), 1.753 (5), 1.636 (1). Рассчитанные по порошковым данным параметры элементарной ячейки составили: $a = 6.99 \pm 0.02$; $c = 16.53 \pm 0.07$, что практически совпадает с эталонными данными (a = 6.96; c = 16.8) (Васильев и др., 1974). Состав поверхностей и внутренних частей зерен сванбергита из песчаников сходен (и отличается лишь присутствием в центральных частях нескольких зерен (мас. %) Fe₂O₃ 0.22–0.25, TiO 0.22–0.43 и незначительных количеств легких лантаноидов в микрокристаллах сванбергита, заключенных в зернах лазулита (табл. 1).

АЛЮМОСУЛЬФАТ-ФОСФАТЫ ИЗ КВАРЦЕВЫХ ЖИЛ

В кварцевых жилах алюмосульфат-фосфаты встречаются в виде кристаллов внутри линзовидных образований, сложенных микрочешуйчатым серицитом (рис. 3, *a*) или гематитом (рис. 3, *b*), в виде микроагрегатных скоплений (рис. 3, *b*) и отдельных кристаллов (рис. 3, *c*), выполняющих микротрещины, а также одиночных кристаллов без видимых подводящих трещин в зернах кварца (рис. 3, *d*).

Часто кристаллы имеют неоднородное, зональное строение (рис. 3, δ , e, e, 3). Кроме упомянутых выше минералов, в ассоциации со сванбергитом встречаются турмалин, титанит и циркон, содержащий от 2.66 до 6.77 мас. % Sc₂O₃. В составе алюмосульфатфосфатов из кварцевых жил, содержащих 0.31–0.93 к.ф. сульфат-иона, присутствуют в малом количестве легкие РЗЭ. Внутри некоторых зерен сванбергита хорошо различи-

Рис. 3. Алюмосульфат-фосфаты в кварцевых жилах: a – сванбергит и гематит (светлое) в серицитовой "линзе", обр 17-19-3; δ – зональные кристаллы в микротрещине, выполненной гематитом, обр. 17-19-10; e – микроагрегатное скопление сванбергита, обр.17-12-2; e – отдельные кристаллы сванбергита, обр. 17-19-3; ∂ – микрокристалл сванбергита в кварце обр. 17-19-2; e – зональные кристаллы: 1, 5 – сванбергит; 2 – флоренсит-сванбергит; 3, 4 – вудхаузеит-сванбергит; 6 – гояцит; обр. 17-19-3; κ – микрокристалл флоренсита (точка 2) в зерне сванбергита, обр. 17–19-2; s – зональные зерна сванбергита, обр. 17-19-3. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. Alumosulfate-phosphates in quartz veins: a – svanbergite and hematite (light) in a sericite "lens", sample 17-19-3; δ – zonal crystals of svanbergite in a microfracture filled with hematite, sample 17-19-10; e – microaggregate accumulation of svanbergite, sample 17-12-2; e – separate svanbergite crystals, sample 17-19-3; ∂ – monocrystal of svanbergite in quartz, sample 17-19-2; e – zonal crystals: 1, 5 – svanbergite (light–hematite), 2 – florensite-svanbergite, 3, 4 – woodhouseite-svanbergite, 6 – goyazite, sample 17-19-3; w – microcrystal of florencite (point 2) in a grain of svanbergite, sample 17-19-2. BSE images.



мы ромбические микрозерна, в которых присутствует вудхаузеитовый (содержание CaO до 6.74 мас. %), а в гояците – крандаллитовый (содержание CaO до 5.78 мас. %) компонент (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В песчаниках и кварцевых жилах были установлены алюмосульфат-фосфаты ряда гояцит-сванбергит (Bayliss et al., 2010). По химическому составу в ряду гояцит-сванбергит распространены минералы с промежуточным химическим составом. В них постоянно присутствуют (мас. %): Al_2O_3 31.03–34.95, P_2O_5 17.68–26.42, SO_3 5.82–8.67 в гойяците и 8.76–16.15 в сванбергите (табл. 1). В структурной позиции стронция в виде изоморфной примеси в сванбергите и гояците всегда присутствует кальций (CaO 0.51–6.74 мас. %). В сванбергите, кроме того, содержатся (мас. %): Ce_2O_3 0.66–1.79, Nd_2O_3 0.26–0.76 и La_2O_3 до 0.26–0.65. В сванбергите из песчаников присутствует барий (0.25–0.26 мас. %). Наличие зональности, включений и химический состав стронциевых алюмосульфат-фосфатов и сопутствующих минералов свидетельствуют об их гидротермальном происхождении.

Сходное по набору типоморфных минералов и геологическому строению рудопроявление Литошкинское, приуроченное к тектонической зоне и кварцитам среднепозднерифеского возраста известно на Полярном Урале. Здесь в ассоциации со сванбергитом отмечается широкий спектр сульфат-фосфатных и фосфатных минералов. Кроме минералов ряда вудхаузеит—сванбергит—флоренсит, присутствуют также апатит, алюминиевые сульфат-фосфаты, ксенотим, монацит и некоторые другие. На примере этого рудопроявления В.И. Силаевым и соавторами подробно изучены особенности изоморфизма и кристаллохимии твердых растворов алюминиевых сульфатфосфатов (Силаев и др., 2001). Все минералы, в том числе сванбергит, здесь представлены единичными зернами, в отличие от описанных нами кварцитов, содержащих до 40% сванбергита.

Известно, что образование разнообразных фосфатов характерно для нижней части профиля выветривания, где фосфор и стронций первоначально сорбировались оксидными и гидроксидными минералами железа (Гладковский и др., 1971; Булгакова, 1973; Данилин и др., 1982; Швецова и др., 1989; Козырева, Швецова, 2001). Появление в гидротермальных растворах компонентов для кристаллизации сванбергита могло быть обусловлено взаимодействием питающих растворов и образований древней коры выветривания по породам фундамента. Если глубинное происхождение гидротермальных систем Желаннинского кварцево-жильного рудного поля считается доказанным (Козлов, 1988; Марин и др., 1996), то однозначного доказательства влияния на формирование алюмосульфатно-фосфатной минерализации образований древней метаморфизованной коры выветривания пока нет.

выводы

Анализ полученных данных позволяет считать, что источником фосфора и стронция при образовании алюмосульфатно-фосфатной минерализации в кварцевых жилах и кварцитопесчаниках служили измененные в коре выветривания вендские или рифейские магматические породы основного состава. Такими породами могли быть широко представленные в районе тела габбро-долеритов парнукского ($\nu\beta V_1 p$) комплекса, содержащие, по данным масс-спектрального анализа (ICP MS), 200 г/т Sr. Присутствие в сванбергит-содержащих кварцитоперчаниках титанита, эпидота и гематита также указывает на базитовый источник вещества, привнесенного в монокварцевые породы.

Работа выполнена в рамках проекта НИР "Осадочные формации: вещество, седиментация, литогенез, геохимия, индикаторы литогенеза, реконструкция осадконакопления".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буканов В.В., Буканова В.А., Никитенко И.П. Новые данные о сванбергитизации как процессе околорудного изменения вмещающих пород / Геология и полезные ископаемые северовостока Европейской част СССР и севера Урала. Труды VII геологической конференции Коми АССР. Сыктывкар, **1973**. С. 514–520.

Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, **2014**. 133 с.

Булгакова А.П. Эпигенетический сванбергит в коре выветривания Лебединского месторождения КМА // ЗВМО. **1973**. Вып. 6. С. 702–707.

Васильев Е.К., Кашаева Г.М., Ушаповская З.Ф. Рентгеномерический определитель минералов. М.: Наука, **1974**. С. 59–61.

Данилин Е.Л., Занин Ю.Н., Вахромеев А.М., Глинская Л.Г., Кривопуцкая Л.М., Столповская В.Н., Замирайлова А.Г. Фосфатоносные коры выветривания и фосфориты. М.: Наука, **1982**. 75 с.

Ефанова Л.И., Юдович Я.Э., Котельникова Е.А. К вопросу о возрасте риолитов на хребте Малдынырд / Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар, **2002**. С. 131–132.

Козлов А.В. Хрусталеобразующие гидротермальные системы. Диссертация ... доктора геолого-минералогических наук. Санкт-Петербург: СПбГГИ, **1988**. 446 с.

Козырева И.В., Швецова И.В. Алюмофосфаты лантаноидов, стронция и бария в метаморфических породах на Приполярном Урале / Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Информационные материалы 10-й научной конференции. Сыктывкар: Геопринт, **2001**. С. 97–99.

Кузнецов С.К. Жильный кварц Приполярного Урала. СПб: Наука, 1998. 203 с.

Кузнецов С.К., Светова Е.Н., Шанина С.Н., Филиппов В.Н. Элементы примеси в кварце гидротермально-метаморфогенных жил Приполярноуральской провинции // Геохимия, **2012**. № 11. С. 1016–1031.

Литошко Д.Н., Буканов В.В. Лазулит Севера Урала // ЗВМО. 1989. Вып. 1. С. 35-41.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы, их генезис, состав и индикаторные признаки. М.: Наука, **1968**. 276 с.

Марин Ю.Б., Капитонов И.Н., Карякина Т.А., Козлов А.В., Лохов К.И., Токарев И.В. Разработка критериев оценки флюидодинамического режима гидротермальных систем на основе газового анализа и изучения изотопии благородных газов включений минералообразующей среды в кристаллах кварца / Информационный бюллетень РФФИ, 4. Науки о Земле, **1996.** 3 с.

Репина С.И. Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное. Екатеринбург: УрО РАН, **2016**. 287 с.

Силаев В.И., Филиппов В.Н., Сокерин М.Ю. Твердые растворы вудхаузеит-сванбергит-флоренсит во вторичных кварцитах // ЗВМО. 2001. № 1. С. 99–110.

Сокерина Н.В., Шанина С.Н. Газово-жидкие включения в жильном кварце месторождения Желанное // ЗВМО. 2001. № 4. С. 71–78.

Швецова И.В., Лихачев В.В., Ширяева Л.Л. Стронциевый алюмофосфат в бокситоносной коре выветривания полевошпатовых метосоматитов на Среднем Тимане // Минералогия Тимано-Североуральского региона. Тр. Ин-та геологии Коми научного центра УрО АН СССР; Вып. 72. Сыктывкар, **1989**. С. 17–26.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Щвецова И.В. Золотоносные кианитовые кварциты в тельпосской свите / Геохимия древних толщ Севера Урала. Сыктывкар, **2002**. С. 127–130.

Alumosulfate-Phosphates from Quartzite-Sandstones and Quartz Veins of the Chernaya Mount (the Circumpolar Urals)

N. Yu. Nikulova^a, *, N. V. Sokerina^a, O. V. Grakova^a, I. V. Kozyreva^a, and V. N. Filippov^a

^aInstitute of Geology of Komi Scientific Centre of the Urals Branch RAS, Syktyvkar, Russia *e-mail: nikulova@geo.komisc.ru

The article displays results of the study of alumosulfate-phosphates occurring in quartzite sandstones and quartz veins of Kozhim region in the Circumpolar Urals. Their mineral composition, and relationship with host rocks suggests a metasomatic origin of the alumo-

sulfate-phosphates mineralization in quartzite sandstones. It is assumed also that svanbergite and goyazite in quartz veins and quartzites were formed from a single hydrothermal source during the crystal-bearing stage of the quartz vein formation.

REFERENCES

Bayliss P., Kolitsch U., Nickel E.H., Pring A. Alunite supergroup: recommended nomenclature, Miner. Mag. 2010. Vol. 74. N 5. P. 919–927.

Bukanov V.V., Bukanova V.A., Nikitenko I.P. New data on svanbergitization as a process of near-ore alteration of host rocks. In: Geology and minerals of the north-east of the European part of the USSR and the north of the Urals. Proc. of the VII Geological Conference of the Komi ASSR. Syktyvkar, **1973.** P. 514–520 (in Russian).

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*).

Bulgakova A.P. Epigenetic svanbergite in the weathering crust of the Lebedinsky deposit, KMA, Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1973. N 6. P. 702–707 (in Russian).

Vasiliev E.K., Kashaeva G.M., Ushapovskaya Z.F. X-ray determinant of minerals. Moscow: Nauka, **1974**. P. 59–61 (*in Russian*).

Danilin E.L., Zanin Yu.N., Vakhromeev A.M., Glinskaya L.G., Krivoputskaya L.M., Stolpovskaya V.N., Zamirailova A.G. Phosphate-bearing weathering crusts and phosphorites. Moscow: Nauka, **1982**. 75 p. (*in Russian*).

Efanova L.I., Yudovich Ya.E., Kotelnikova E.A. On the question of the age of rhyolites on the Maldynyrd Ridge. In: *Geochemistry of the ancient strata of the Northern Urals.* Syktyvkar, **2002.** P. 131–132 (*in Russian*).

Kozlov A.V. Crystal-forming hydrothermal systems. *Doctoral thesis*. Saint Petersburg: Saint Petersburg Mining University, **1988**. 446 p. (*in Russian*).

Kozyreva I.V., Shvetsova I.V. Lanthanide, strontium and barium aluminophosphates in metamorphic rocks in the Subpolar Urals. In: Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Ural segment: Information materials of the 10th scientific conference. Syktyvkar: Geoprint, **2001**, P. 97–99 (in Russian).

Kuznetsov S.K. Vein quartz of the Subpolar Urals. Saint Petersburg: Nauka, 1998. 203 p. (in Russian).

Kuznetsov S.K., Svetova E.N., Shanina S.N., Filippov V.N. Impurity elements in quartz of hydrothermal-metamorphogenic veins of the Subpolar Urals province. *Geochemistry.* **2012**, N 11. P. 1016–1031 (*in Russian*).

Litoshko D.N., Bukanov V.V. Lazulite of the Northern Urals. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1989. N 1. P. 35–41 (in Russian).

Lyakhovich V.V. Accessory minerals, their genesis, composition and indicator features. Moscow: Nauka, **1968**. 276 p. (*in Russian*).

Marin Yu.B., Kapitonov I.N., Karyakina T.A., Kozlov A.V., Lokhov K.I., Tokarev I.V. Development of criteria for assessing the fluid-dynamic regime of hydrothermal systems based on gas analysis and studying the isotopy of noble gases of mineral-forming medium inclusions in quartz crystals. *RFBR In-formation Bulletin*, 4. Earth Sciences, **1996**. 3 p. (in Russian).

Repina S.I. Deposit of veined quartz and rock crystal Zhelannoye. Yekaterinburg: UrB RAS, **2016**. 287 p. (*in Russian*).

Silaev V.I., Filippov V.N., Sokerin M.Yu. Solid solutions of woodhouseite-svanbergite-florensite in secondary quartzites. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2001. N. 1. P. 99–110 (in Russian).

Sokerina N.V., Shanina S.N. Gas-liquid inclusions in vein quartz of the Zhelannoye deposit. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2001. N. 4. P. 71–78 (in Russian).

Shvetsova I.V., Likhachev V.V., Shiryaeva L.L. Strontium aluminophosphate in the bauxite-bearing weathering crust of feldspar metosomatites in the Middle Timan. In: *Mineralogy of the Timan-Severo*uralsk region. Tr. Institute of Geology. Komi Scientific Center. Ural Branch of the Academy of Sciences of the USSR. Iss. 72. Syktyvkar, **1989**. P. 17–26 (in Russian).

Yudovich Y.E., Ketris M.P., Shvetsova I.V. Gold-bearing kyanite quartzites in the Telpos Formation. In: *Geochemistry of ancient sequences of the North Urals.* Syktyvkar, **2002**. P. 127–130 (*in Russian*). = МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЛАНГБЕЙНИТА И ВАНТГОФФИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)

© 2022 г. М. О. Булах^{1, *}, почетный чл. И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, д. чл. С. Н. Бритвин², М. А. Назарова³

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

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

> ³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

> > *e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г. После доработки 23.05.2022 г. Принята к публикации 23.05.2022 г.

В статье дана характеристика сульфатов эксгаляционного происхождения – лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$, двух модификаций кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (новые данные), а также вантгоффита Na₆Mg(SO₄)₄ (первые минералогические данные для этого генетического типа) из активных фумарол вулкана Толбачик на Камчатке. Эти минералы ассоциируют с безводными сульфатами и арсенатами меди, минералами групп афтиталита и аллюодита, крашенинниковитом, ангидритом, санидином, кристобалитом, тридимитом, теноритом, гематитом и др. Лангбейнит и кальциолангбейнит образуют между собой ряд твердых растворов, в котором большинство составов соответствует диапазонам (Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}) и (Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}). Показано, что в кальциолангбейните с содержанием выше 20 мол. % K₂Mg₂(SO₄)₃ при медленном остывании может происходить распад на кубический кальциолангбейнит с меньшим содержанием Мд и лангбейнит. Впервые в минералах группы лангбейнита выявлены примеси меди и цинка, максимальные концентрации которых отмечаются в лангбейните с низким содержанием Са и достигают 0.53 атома на формулу (ниже – а. ф.) для Zn (10.0 мас. % ZnO) и 0.18 а. ф. для Cu (3.3 мас. % CuO). Эти элементы замещают Мg и Ca. Обнаружены разновидности лангбейнита и кальциолангбейнита, обогащенные Na (до 0.31 a. ϕ . = 2.3 мас. % Na₂O). Прочие значимые примеси в этих минералах представлены Rb, Cs, Mn, Cd, Al, Fe. В фумарольном вантгоффите присутствуют примеси K, Ca, Mn, Zn, Cu, Fe (суммарно до 0.47 a. ф.). Столь значительное проявление катионного изоморфизма в минералах группы лангбейнита и вантгоффите установлено только на Толбачике и связано в первую очередь со своеобразными условиями их кристаллизации в высокотемпературных вулканических фумаролах.

Ключевые слова: лангбейнит, кальциолангбейнит, вантгоффит, фумарола, вулкан Толбачик, КР-спектр

DOI: 10.31857/S0869605522030029

Группа лангбейнита объединяет пять природных двойных сульфатов с общей формулой $A_2^+ M_2^{2+}(SO_4)_3$: лангбейнит $K_2Mg_2(SO_4)_3$, манганолангбейнит $K_2Mn_2(SO_4)_3$, кальциоланг-

бейнит K₂Ca₂(SO₄)₃, ефремовит (NH₄)₂Mg₂(SO₄)₃ и ферроефремовит (NH₄)₂Fe₂²⁺(SO₄)₃. Все эти минералы имеют кубическую сингонию и пространственную группу $P2_13$; только у кальциолангбейнита, как недавно было показано нами, в природе установлены две полиморфных модификации — кубический кальциолангбейнит-*C* (пространственная группа $P2_13$) и ромбический кальциолангбейнит-*O* ($P2_12_12_1$). Они обладают одинаковой топологией структуры и по этой причине рассматриваются, невзирая на заметные различия в рентгенографических характеристиках и свойствах, как структурные разновидности минерального вида кальциолангбейнита (Pekov et al., 2022).

В основе кристаллических структур всех этих минералов находится каркас из искаженных MO_6 -октаэдров двух типов и SO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами и чередующихся между собой. В полостях каркаса размещаются крупные *A*-катионы, которые также занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции с координационными числами IX и X (Zemann, Zemann, 1957; Gattow, Zemann, 1958; Mereiter, 1979; Yamada et al., 1981; Speer, Salje, 1986; Pekov et al., 2012, 2022).

Среди синтетических соединений известен целый ряд сульфатов со структурой лангбейнита, в которых октаэдрически координированные катионы представлены Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , а в крупнокатионной позиции преобладают K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ или NH₄⁺. Синтезированы также лангбейнитоподобные фазы с тетраэдрическими анионными комплексами (CrO_4)²⁻, (SeO_4)²⁻, (MOO_4)²⁻, (PO_4)³⁻ и (AsO_4)³⁻; в последних двух случаях электронейтральность обеспечивается нахождением в октаэдрической позиции трех- или четырехвалентных катионов – Sc^{3+} , Cr^{3+} , REE^{3+} , Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ (Abrahams, Bernstain, 1977; Hikita et al., 1980; Yamada et al., 1981; Latush et al., 1983; Devarajan, Salje, 1984; Speer, Salje, 1986; Vlokh et al., 2004; Zapeka et al., 2013; Lander et al., 2017; Mapтынов и др., 2017).

Лангбейнит впервые был описан в 1891 г. в образцах из соляного рудника Вильгелмсхалль (Гарц, Германия). Название минерал получил в честь Адальберта Лангбейна, директора химической фабрики города Штассфурта в Германии (Zuckschwerdt, 1891). Лангбейнит сравнительно широко распространен в морских эвапоритовых отложениях, содержащих залежи калийных солей. В некоторых месторождениях (Стебникское и Калуш-Голынское на Украине, Карлсбад в штате Нью-Мексико в США) он слагает скопления промышленного масштаба и служит важным компонентом калийных руд. В эвапоритах лангбейнит встречается в ассоциации с галитом, сильвином, эпсомитом, полигалитом, кизеритом, иногда с карналлитом и афтиталитом, образуя сплошные массы, зерна, нитевидные агрегаты, иногда кристаллы тетраэдрического габитуса (Коробцова, 1955; Stewart, 1963; Ходькова, 1968; Иванов, Воронова, 1972; Вишняков и др., 2016). Известен и лангбейнит эксгаляционного происхождения. Так, в литературе есть данные о его находках в фумаролах вулканов Центрально-Американской дуги – Исалько в Сальвадоре, Пакайя и Сантьягито в Гватемале, Момотомбо и Сьерро-Негро в Никарагуа. Там этот минерал отмечен вместе с афтиталитом и гексагональным сульфатом Na (метатенардитом) в фумарольных камерах с температурой 400–900 °C, а также в ассоциациях с ангидритом, тенардитом, афтиталитом, халькокианитом и англезитом в более низкотемпературных (100-200 °C) зонах фумарол (Stoiber, Rose, 1974). На исландских вулканах Элдфелль и Фиммвердюхаулс лангбейнит встречается в фумаролах с температурой 80–230 °С в виде белых корок, покрывающих вулканический шлак (Balić-Žunić et al., 2016). В фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик на Камчатке этот сульфат впервые отмечен в начале 1990-х гг. (Вергасова, Филатов, 1993), но до настоящего времени не описывался. Известны находки лангбейнита и в газовых возгонах техногенных аналогов вулканических фумарол – в горелых отвалах угледобывающих предприятий Челябинского угольного бассейна на Южном Урале (Чесноков, Щербакова, 1991) и на горящих угольных шахтах Авиньона во Франции (Masalehdani et al., 2009).

Мп-доминантный аналог лангбейнита — манганолангбейнит — найден в 1922 г. в фумарольных эксгаляциях вулкана Везувий в Италии в ассоциации с тенардитом, галитом и афтиталитом (Zambonini, Carobbi, 1924; Bellanca, 1947). О других его находках не сообщалось.

Кубический кальциолангбейнит впервые обнаружен в эксгаляциях фумаролы Ядовитой на вулкане Толбачик (Pekov et al., 2012). Немногим позднее в соседней фумароле Арсенатной выявлена ромбическая модификация этого сульфата. Почти одновременно с этим она была установлена в пирометаморфических породах комплекса Хатрурим на территории Израиля и Палестины, где встречается совместно с афтиталитом, тенардитом, ларнитом, фторэллестадитом, геленитом, тернеситом (Galuskina et al., 2014; Galuskin et al., 2016; Pekov et al., 2022); кубическая модификация кальциолангбейнита в Хатруриме не встречена.

Первый аммониевый представитель группы — ефремовит — открыт в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна на Южном Урале в 1985 г. Он найден в техногенных псевдофумаролах в ассоциации с самородной серой, кладноитом и масканьитом (Щербакова, Баженова, 1989). Известны его находки и в других подобных объектах — в псевдофумаролах горящих угольных разработок в Чехии (Sejkora, Kotrlý, 2001), Венгрии (Szakáll, Kristály, 2008), Силезии (Польша) (Parafiniuk, Kruszewski, 2009), Хоккайдо (Япония) (Shimobayashi et al., 2011). В природных условиях ефремовит достоверно зафиксирован только в эксгаляциях фумаролы Бокка Гранде на Флегрейских полях (Италия), где он находится совместно с хайзингитом-(Al) и буссенготитом (Russo et al., 2017). Там же, в ассоциации с опалом, годовиковитом, адраноситом, хайзингитом-(Al) и масканьитом, недавно описан его железистый аналог — ферроефремовит (Kasatkin et al., 2021).

Из опубликованных химических анализов минералов группы лангбейнита большая часть относится к собственно лангбейниту и кальциолангбейниту из фумарольных эксгаляций Толбачика (Pekov et al., 2012, 2022). В последней работе нами кратко охарактеризован ряд твердых растворов между толбачинскими лангбейнитом и кальциолангбейнитом. Установлено, что Са-доминантные члены ряда, содержащие более 0.1 атома на формулу (далее – а. ф.) Mg, относятся к кубической модификации, тогда как образцы состава $K_2(Ca_{2,0-1.9}Mg_{0.0-0.1})(SO_4)_3$ имеют ромбическую структуру. О присутствии других химических компонентов (примесей) в этих сульфатах в работах (Pekov et al., 2012, 2022), по сути, лишь упомянуто.

Сведения об изоморфизме в минералах группы лангбейнита из других объектов весьма скудны. Имеющиеся в литературе химические анализы лангбейнита из эвапоритовых отложений немногочисленны (Zuckschwerdt, 1891; Коробцова, 1955; Anthony et al., 2003) и характеризуют этот сульфат как достаточно чистое в химическом отношении соединение, что подтверждают и наши данные (электронно-зондовый анализ лангбейнита из месторождения Стебник приведен в табл. 1). М.С. Коробцовой (1955) в лангбейните из соляных месторождений Прикарпатья отмечены только небольшие примеси железа (0.40 мас. % Fe₂O₃) и марганца (около 0.03 мас. % MnO). Для лангбейнита из вулканических фумарол и их техногенных аналогов особенности химического состава не описаны (за исключением уже упомянутых данных о толбачинских образцах), как и для манганолангбейнита. В кальциолангбейните-O из пирометаморфических пород комплекса Хатрурим содержание примесей оказалось ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом (Рекоv et al., 2022). Относительно примесей в аммониевых членах группы известно следующее: эмпирическая формула ефремовита из горелых отвалов Челябинского уголь-

ного бассейна имеет вид $[(NH_4)_{2.00}K_{0.06}Na_{0.02}]_{\Sigma 2.08}(Mg_{1.79}Fe_{0.06}^{2+}Ca_{0.04}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.91}S_{3.01}O_{12}$ (Щербакова, Баженова, 1989), а состав ферроефремовита из эксгаляций Флегрейских

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
							мас	. %						
Na ₂ O		0.47	2.27	1.08	0.64	0.46	2.07	2.00	0.28	0.59		0.34	0.90	0.32
K ₂ O	23.05	22.49	20.09	20.97	21.31	20.34	17.58	17.44	21.80	21.53	21.58	21.66	21.00	20.71
Rb ₂ O		0.25		0.56	0.25	0.81	1.38	0.96	0.40	0.61	0.25	0.29	0.23	0.16
MgO	19.09	18.50	17.54	17.10	16.90	13.94	13.18	13.02	16.34	16.49	15.12	15.94	15.99	14.87
CaO		0.20	0.13	0.18	0.45	0.48	0.22	0.30	1.90	2.66	3.40	3.44	4.13	5.25
MnO				0.20	0.41	0.42	0.48	0.49	0.51		0.18	0.41	0.19	0.37
CuO				0.40	1.94	3.31	1.22	1.52			1.04	0.79		0.64
ZnO			1.31	2.16	0.61	5.93	8.42	9.99	0.47	0.85	1.23	0.40		0.41
Al_2O_3							0.10		0.09					
Fe ₂ O ₃					0.40				1.80					0.27
SO ₃	58.35	57.49	57.59	57.41	57.03	55.16	54.65	55.16	56.43	57.07	57.12	56.72	58.55	57.74
Сумма	100.49	99.40	98.92	100.06	99.94	100.85	99.30	100.88	100.02	99.80	99.92	99.99	100.99	100.74
			Ċ	Формул	тьные	коэфф	ициент	ы в рас	чете на	а 12 ат	омов	0		
Κ	2.02	2.00	1.79	1.87	1.91	1.87	1.64	1.61	1.97	1.93	1.94	1.94	1.84	1.84
Na			0.22	0.08	0.05	0.06	0.29	0.28	0.02	0.05		0.04	0.07	0.04
Rb		0.01		0.03	0.01	0.04	0.06	0.04	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca						0.04	0.02	0.02				0.02		0.01
ΣA	2.02	2.01	2.01	1.98	1.97	2.01	2.01	1.95	2.01	2.01	1.95	2.01	1.92	1.90
Na		0.06	0.09	0.07	0.04				0.02	0.03		0.01	0.05	
Mg	1.96	1.92	1.83	1.78	1.77	1.50	1.44	1.40	1.73	1.73	1.59	1.67	1.64	1.54
Ca		0.01	0.01	0.01	0.03				0.14	0.20	0.26	0.24	0.30	0.38
Mn				0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03		0.01	0.02	0.01	0.02
Cu				0.02	0.10	0.18	0.07	0.08			0.06	0.04		0.03
Zn			0.07	0.11	0.03	0.32	0.45	0.53	0.02	0.04	0.06	0.02		0.02
Al							0.01		0.01					
Fe					0.01				0.05					0.01
ΣM	1.96	1.99	2.00	2.00	2.00	2.03	2.00	2.04	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	2.00
∑Me	3.98	4.00	4.01	3.98	3.97	4.04	4.01	3.99	4.01	4.01	3.93	4.01	3.92	3.90
S ⁶⁺	3.01	3.01	3.02	3.01	3.01	2.99	3.00	2.99	3.00	3.01	3.02	2.99	3.02	3.01

Таблица 1. Химический состав лангбейнита из эвапоритовых отложений месторождения калийных солей Стебник (Украина) (1) и из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) (2–14) **Table 1.** Chemical composition of langbeinite from the Stebnik potassium salt deposit (Ukraine) (1) and fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) (2–14)

Примечание. $\Sigma M = Mg + Ca + {}^{M}Na + Mn + Cu + Zn + Al + Fe. \Sigma A = K + {}^{A}Na + Rb + {}^{A}Ca; \Sigma Me - сумма всех металлов. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 2, 4, 6–8, 10, 11, 13 – фумарола Арсенатная, ан. 5, 9, 12, 14 – фумарола Ядовитая, ан. 3 – фумарола Главная Теноритовая.$

полей соответствует формуле $[(NH_4)_{1.85}K_{0.12}Na_{0.01}]_{\Sigma 1.98}(Fe_{1.11}^{2+}Mg_{0.87}Mn_{0.06})_{\Sigma 2.04}S_{2.99}O_{12}$ (Kasatkin et al., 2021).

В фумарольных эксгаляциях Толбачика известен еще один магнезиально-щелочной сульфат — вантгоффит $Na_6Mg(SO_4)_4$. Этот минерал был открыт, как и лангбейнит, в соляном руднике Вильгелмсхалль в Гарце (Германия) в 1902 г. и получил название в честь известного голландского химика Я.Х. Вант-Гоффа (Kubierschky, 1902). Вантгоффит имеет моноклинную сингонию и пространственную группу $P2_1/c$. Кристаллическая структура Na₆Mg(SO₄)₄ была впервые определена в 1964 г. на синтетическом образце (Fischer, Hellner, 1964), а позднее уточнена на природном вантгоффите (Balić-Žunić et al., 2020). Атомы Mg центрируют слабо искаженные кислородные октаэдры, тогда как атомы Na находятся в трех неэквивалентных позициях: в искаженных октаэдрах и в семивершинниках двух типов, которые близки по конфигурации к пятиугольной дипирамиде. Сульфатные тетраэдры и катионные полиэдры образуют два типа слоев. В слоях первого типа октаэдры [MgO₆] чередуются с сульфатными тетраэдрами, образуя цепочки, пространство между которыми внутри слоя занимают полиэдры [Na(1)O₇], соединенные попарно общими ребрами. Слои второго типа составляют цепочки из полиэдров [Na(2)O₇], которые общими ребрами связаны с октаэдрами [Na(3)O₆] и с другой частью сульфатных тетраэдров (Fischer, Hellner, 1964; Balić-Žunić et al., 2020).

Вантгоффит встречается в морских эвапоритовых отложениях, где ассоциирует в основном с галитом, сильвином, карналлитом, лангбейнитом, бледитом, левеитом (Иванов, Воронова, 1972; Anthony et al., 2003; Babel, Schreiber, 2014). Отмечен этот сульфат и в фумарольных эксгаляциях — на вулканах Элдфелль и Фиммвердюхаулс в Исландии, где находится в ассоциации с глауберитом, тенардитом и левеитом (Mitolo et al., 2008; Balić-Žunić et al., 2016), и на Толбачике (Pekov et al., 2015; Shchipalkina et al., 2021), однако описаний эксгаляционного вантгоффита не приводилось.

В вантгоффите из эвапоритовых отложений не зафиксировано изоморфных примесей в сколь-нибудь значимых количествах (Kubierschky, 1902; Нгуен и др., 1973; Anthony et al., 2003). В единственном опубликованном анализе эксгаляционного вантгоффита из фумаролы Арсенатной на Толбачике (Shchipalkina et al., 2021) установлены CuO в количестве 4.4 мас. %, ZnO – 2.0 мас. %, а также MnO и CaO – по 0.2 мас. %.

Нами детально изучено свыше сотни образцов минералов группы лангбейнита и вантгоффита из активных фумарол вулкана Толбачик. Ранее было опубликовано только небольшое количество полученных данных, в основном относящихся к химическому составу и кристаллохимии кальциолангбейнита (Pekov et al., 2012, 2022), а в настоящей работе систематически охарактеризованы условия нахождения и морфологическое разнообразие этих сульфатов, специфика их химического состава с акцентом на распределение примесных катионов, приведены результаты рентгенографических и КР-спектроскопических исследований. Также в данной статье впервые дана минералогическая характеристика эксгаляционного вантгоффита.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И МОРФОЛОГИЯ

Толбачик, входящий в Ключевскую группу вулканов в северной части Восточного вулканического пояса Камчатки, представляет собой вулканический массив, включающий потухший андезитовый вулкан Острый Толбачик, действующий базальтовый вулкан Плоский Толбачик и Толбачинскую региональную зону ареального вулканизма площадью 875 км², южная часть которой именуется Толбачинским долом. Наиболее интересные в минералогическом отношении действующие фумаролы расположены в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (СП БТТИ). Этот конус, расположенный в 18 км к югу от Плоского Толбачика и имеющий высоту около 300 м, представляет собой моногенный вулкан, возникший в 1975 г. (Большое..., 1984). На нем до сих пор проявлена фумарольная деятельность: на поверхности здесь наблюдаются многочисленные выходы газов, температура которых, по данным наших измерений 2012–2021 гг., достигает 500 °С.

Фумаролы Второго конуса СП БТТИ относятся к окислительному типу. Благодаря высокой проницаемости шлаковых построек вулканический газ в них еще до начала эксгаляционного минералообразования смешивается с кислородом воздуха, поэтому формирующаяся в фумаролах минерализация представлена в основном разнообразными кислородными соединениями, в меньшей степени – фторидами и хлоридами. В фумаролах Толбачика к настоящему времени достоверно установлено около трех с половиной сотен минеральных видов, свыше трети из которых – новые и в большинстве своем неизвестные в других геологических формациях минералы. Представители более распространенных минеральных видов, встречающихся и в иных обстановках, здесь нередко характеризуются необычными наборами примесей и своеобразными схемами изоморфных замещений. Основным геохимическим фактором, определившим минеральное разнообразие и минералогическую уникальность фумарольных систем Толбачика, стало обогащение эксгаляций халькофильными элементами – Си, Zn, Pb, Sn, As, Se, Tl и др., что позволило сформироваться рудной минерализации, нетипичной для фумарол подавляющего большинства других вулканов (Вергасова, Филатов, 1993; Пеков и др., 2020).

Сульфаты группы лангбейнита, представленные членами ряда лангбейнит-кальциолангбейнит, и вантгоффит установлены в инкрустациях нескольких активных фумарол Второго конуса СП БТТИ. Основное их количество сосредоточено в трех фумаролах — Арсенатной, Ядовитой и Главной Теноритовой.

В фумароле Арсенатной встречаются как лангбейнит, так и обе полиморфных модификации кальциолангбейнита. Подробные сведения о зональном распределении эксгаляционных минеральных ассоциаций в разрезе этой фумаролы приведены в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020). Лангбейнит-кальциолангбейнитовая минерализация развита в средней (по разрезу) части фумаролы, в т.н. сульфатной и полиминеральной зонах, где измеренная нами температура в разных участках колеблется в интервале 180-400 °С. В наиболее высокотемпературных из этих камер, в инкрустациях, состоящих в основном из арсенатов (главным образом это йохиллерит, кальциойохиллерит, бадаловит, никенихит, тилазит и свабит), ангидрита, сульфатов группы афтиталита, обогащенного As санидина, фторфлогопита, гематита, иногда кристобалита или тридимита, встречается преимущественно кальциолангбейнит, в т.ч. ромбический, обычно в небольшом количестве. Выше, в ассоциациях, где, помимо названных минералов, широкое развитие имеют разнообразные чисто медные арсенаты (ламмерит, ламмерит-β, козыревскит, эриклаксманит, поповит), урусовит и брадачекит, а также тенорит, одними из ведущих минералов в инкрустациях являются кальциолангбейнит-С и особенно лангбейнит. Еще выше по разрезу, в полостях с различными медными сульфатами и оксосульфатами (федотовитом, пийпитом, вульфитом и т.п.), кальциолангбейнит имеет заметно меньшее распространение, тогда как лангбейнит здесь весьма обилен. Вантгоффит в фумароле Арсенатной встречается в тех же зонах, что и лангбейнит, в ассоциации с ним, а также с крашенинниковитом, эвхлорином, федотовитом, пийпитом, вульфитом, англезитом, теноритом, гематитом, фазами кремнезема, санидином, селлаитом, иногда с сильвином, галитом и фторфлогопитом.

В инкрустациях фумаролы Ядовитой, наиболее подробное описание которой приводится в работе (Вергасова, Филатов, 2016), лангбейнит и кальциолангбейнит-*C* тесно ассоциируют с санидином, федотовитом, эвхлорином, пийпитом, паравульфитом, хлоротионитом, пальмиеритом, саранчинаитом, ламмеритом, лионситом, псевдобрукитом, теноритом и гематитом. Кальциолангбейнит-*O* здесь не выявлен. Вантгоффит отмечен совместно с лангбейнитом, эвхлорином, вульфитом, хлоротионитом и теноритом.

В Главной Теноритовой фумароле лангбейнит и вантгоффит наблюдаются в тесных срастаниях друг с другом, а также с кононовитом, саранчинаитом, англезитом, силь-

вином, галитом и теноритом. Кальциолангбейнит в инкрустациях этой фумаролы не установлен.

Кристаллы лангбейнита и кальциолангбейнита-*C* из фумарольных эксгаляций имеют, как правило, тетраэдрический или, будучи образованы равномерно развитыми гранями тетраэдров {111} и {1-11}, псевдооктаэдрический габитус. Иногда на них присутствуют слабо проявленные грани куба {100} и/или ромбододекаэдра {110}.

Для лангбейнита типичны хорошо оформленные бесцветные водяно-прозрачные кристаллы, размером не превышающие 0.7 мм (обычно < 0.2 мм), которые нарастают на выделения кальциолангбейнита-*C* либо образуют мелкие (площадью до 1-2 см²) щеточки на измененном базальтовом шлаке (рис. 1, *a*, рис. 2, *a*, *б*). Нередко наблюдаются в разной степени расщепленные индивиды – от блочных кристаллов с мозаичными гранями до сферокристаллов (рис. 2, *в*, *г*). Иногда лангбейнит слагает яснокристаллические или стекловатые корочки толщиной до 1-2 мм. В фумарольных камерах с медными сульфатами встречены лангбейнитовые "пузыри", представляющие собой полые образования сферической или неправильной формы с хрупкими стенками из пористого тонкокристаллического агрегата лангбейнита. Они достигают 6 см в поперечном сечении. В Главной Теноритовой фумароле лангбейнит иногда наблюдается в виде кремово-коричневатых "почек", состоящих из сильно расщепленных кристаллов (?) таблитчатого облика (рис. 3), что нехарактерно для этого сульфата в других фумаролах. Мы считаем, что это псевдоморфозы лангбейнита по вантгоффиту.

Кальциолангбейнит-*С* наблюдается в фумарольных инкрустациях в виде бесцветных, снежно-белых, светло-серых, бледно- или густо-розовых, желтых, рыжеватых и нежно-коричневых кристаллов или же зерен неправильной формы величиной до 2 мм. Они образуют гроздьевидные агрегаты и щетки площадью до нескольких десятков квадратных сантиметров, покрывающие измененный базальтовый шлак или выделения более ранних эксгаляционных минералов (рис. 1, δ , ϵ). Для кристаллов кальциолангбейнита-*С* характерны "потертые", скругленные ребра, а также кавернозная или мозаичная поверхность граней (рис. 2, d); хорошо ограненные индивиды весьма редки. Встречаются искаженные (уплощенные и удлиненные), а также скелетные (реберные и вершинные) кристаллы (рис. 1, ϵ). Часто этот сульфат образует массивные корки толщиной до 2 мм (рис. 2, a, δ), а также тонкокристаллические "нашлепки" толщиной в несколько микрон на поверхности других минералов.

Кальциолангбейнит-*O* в виде кристаллов не встречен (Pekov et al., 2022). Для него типичны массивные бесцветные, сероватые или желтоватые корочки толщиной до 0.5 мм (рис. 2, *e*, рис. 4, *c*).

В Арсенатной и Ядовитой фумаролах распространены совместные агрегаты лангбейнита и кальциолангбейнита-C, состоящие из индивидов нескольких зарождений. Кальциолангбейнит-C нередко обрастает более ранние выделения лангбейнита (рис. 4, *a*, *в*), являясь одновременно подложкой для его кристаллов поздних зарождений (рис. 2, *д*). Зональные кристаллы, в которых бы прослеживалась закономерная последовательная смена Са-доминантного члена ряда Мg-доминантным или наоборот, для этих сульфатов не характерны, но в отдельных кристаллах лангбейнита иногда достаточно отчетливо проявлены зоны различного состава.

Иногда в индивидах кальциолангбейнита наблюдаются структуры распада, представляющие собой очень мелкие — величиной в несколько микрон — субиндивиды лангбейнита в матрице кальциолангбейнита-C (идентификация этих фаз проводилась методом КР-спектроскопии — см. ниже) (рис. 4, *a*, *б*).

Вантгоффит в фумарольных инкрустациях наблюдается чаще всего в виде корочек, состоящих из мелких (до 0.3 мм), обычно расщепленных, кристаллов пластинчатого или таблитчатого облика, собранных в "почки" размером 0.5-1 мм (рис. 5, *a*, *б*, *г*). Встречаются его несколько искаженные, иногда седловидно изогнутые псевдоромбоэдрические кристаллы (рис. 5, *в*), величина которых не превышает 0.2 мм. Выделения



Рис. 1. Минералы группы лангбейнита в фумарольных инкрустациях вулкана Толбачик: (*a*) тетраэдрические кристаллы лангбейнита, нарастающие на измененный шлак; (*б*) щетка кристаллов кальциолангбейнита-*C* с вростками голубовато-зеленого аларсита и желто-зеленого козыревскита; (*в*) щетка кристаллов кальциолангбейнита-*C* с вростками зеленого пийпита; (*г*) скелетные вершинные кристаллы кальциолангбейнита-*C*, каждая "ветвь" которых обрастает скелетными реберными кристаллами лангбейнита.

Fig. 1. Langbeinite-group minerals in fumarolic incrustations of the Tolbachik volcano: (*a*) tetrahedral crystals of langbeinite growing on altered basalt scoria; (δ) brush of calciolangbeinite-*C* crystals with ingrowths of bluish-green alarsite and yellow-green kozyrevskite; (δ) brush of calciolangbeinite-*C* crystals with ingrowths of green pippite; (ϵ) skeletal crystals of calciolangbeinite-*C* (vertex-developed form) each "branch" of which is overgrown with skeletal crystals of langbeinite (edge-developed form).

этого сульфата бесцветные либо окрашены в молочно-белый, коричневато-желтый или светло-кофейный цвета.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Данные по химическому составу сульфатов получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 7 нА. Использовались следующие стандарты: К – микроклин, Na – альбит, Rb – Rb₂Nb₄O₁₁, Cs – Cs₂Nb₄O₁₁, Mg – диопсид, Ca – CaSiO₃, Fe – FeS₂, Mn – MnTiO₃, Cu – Cu, Zn – ганит, Cd – CdS, Al – жадеит, S – SrSO₄. Содержания прочих элементов с атомными номерами >8, а также N оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Эмпирические формулы минералов группы лангбейнита приведены в расчете на 12 атомов кислорода, вантгоффита — на 16 атомов кислорода.



Рис. 2. Морфология минералов группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик: (*a*) тетраэдрические кристаллы лангбейнита (Lng), нарастающие на массивную корку кальциолангбейнита-*C* (CaLng); (*б*) псевдооктаэдрические кристаллы лангбейнита на массивной корке кальциолангбейнита-*C* с ангидритом (Anh) и гематитом (Hem); (*в*) сросток расщепленных кристаллов лангбейнита; (*г*) агрегат сферолитов лангбейнита на корке кальциолангбейнита-*C*; (*д*) тетраэдрический кристалл кальциолангбейнита-*C* с мозаичной поверхностью граней и нарастающим на него псевдооктаэдрическим кристаллом лангбейнита; (*е*) массивная корка кальциолангбейнита-*O* с вростками брадачекита (Brd) и гематита. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 2. Morphology of langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (*a*) tetrahedral crystals of langbeinite (Lng) overgrowing a massive crust of calciolangbeinite-C (CaLng); (*b*) pseudo-octahedral crystals of langbeinite on massive crust of calciolangbeinite-C with anhydrite (Anh) and hematite (Hem); (*b*) cluster of split langbeinite crystals; (*c*) aggregate of spherulites of langbeinite on calciolangbeinite-C; (*d*) tetrahedral calciolangbeinite-C crystal with mosaic face surface overgrowing by pseudo-octahedral langbeinite crystal; (*e*) massive crust of calciolangbeinite-C with bradaczekite (Brd) and hematite. SEM (BSE) images.



Рис. 3. Псевдоморфозы лангбейнита по вантгоффиту: (*a*) "почка", состоящая из расщепленных таблитчатых кристаллов вантгоффита, замещенных лангбейнитом; (*б*) полированный срез аналогичной "почки": в агрегате лангбейнита (Lng) – реликты вантгоффита (Vnth), в центральной части сохраняется неизмененный базальт (bslt). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. Pseudomorphs of langbeinite after vanthoffite: (*a*) "kidney" consisting of split tabular vanthoffite crystals replaced by langbeinite; (δ) polished section of a similar kidney: relics of vanthoffite (Vnth) in the langbeinite aggregate (Lng) with unaltered basalt (bslt) in the core of "kidney". SEM (BSE) images.

При расчете эмпирических формул лангбейнита и кальциолангбейнита принималось, что двухвалентные катионы, Al и Fe (в соответствии с сильно окислительным характером среды минералообразования примесное железо рассчитано как Fe³⁺) занимают октаэдрическую позицию M, а Na предпочтительно входит в позицию A. При этом: (1) в случае превышения суммы M^{2+} над 2.00 а. ф. избыток Ca, в силу наибольшего среди двухвалентных катионов радиуса Ca²⁺, помещался в позицию A; (2) при недостатке двухвалентных катионов M-позиция дополнялась Na до 2.00 а. ф.

Представительные выборки анализов лангбейнита и кальциолангбейнита представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Как было показано нами ранее, для лангбейнита и кальциолангбейнита из фумарольных эксгаляций Толбачика характерны широкие вариации отношения Ca : Mg в октаэдрических позициях. Доля Ca в позиции A, как правило, невелика: редко превышает 0.05 a. ф., и лишь в отдельных случаях достигает 0.2 и даже 0.4 a. ф. (Pekov et al., 2022). Количество Ca в октаэдрической позиции в лангбейните варьирует главным образом в пределах 0.00–0.4 a. ф (рис. 6). В Ca-доминантной части ряда выявлена серия составов от практически чистого $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (кальциолангбейнит-O), в котором концентрация магния находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом, до промежуточного члена ряда с 50 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$, однако большинство анализов лежит в области (Ca_{1.2–2.0}Mg_{0.8–0.0}) (рис. 6).

Около десятка анализов кальциолангбейнита с содержанием выше 20 мол. % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ получены с помощью расфокусированного до площадки 5 × 5 мкм зонда на образцах со структурами распада.

Помимо Са в лангбейните и Mg в кальциолангбейните, в этих минералах зафиксирован ряд других элементов-примесей.

В первую очередь, это халькофильные элементы — медь и цинк. Самые высокие их концентрации — 0.53 а. ф. Zn (9.9 мас. % ZnO) и 0.18 а. ф. Cu (3.3 мас. % CuO) — отмечаются в почти бескальциевом лангбейните (рис. 6, 7) из ассоциации с медными сульфатами. В наиболее обогащенном этими элементами образце содержание минала $K_2(Zn,Cu)_2(SO_4)_3$ достигает 30 мол. %. Для обеих полиморфных модификаций каль-



Рис. 4. Минералы группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик: (*a*) кристаллы лангбейнита (Lng), обросшие кальциолангбейнитом (CaLng) со структурами распада; (*d*) кальциолангбейнит со структурами распада; (*e*) корка из кальциолангбейнита-*C* и лангбейнита с вростками гематита (Hem), покрывающая сросток кристаллов ламмерита (Lam) с включениями сферолитов санидина (Snd); (*e*) корочка кальциолангбейнита-*O* на йохиллерите (Joh) и тилазите (Tls), которые нарастают на агрегат санидина и кристобалита (Crst), замещающего основную массу базальта. Полированные срезы. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (*a*) langbeinite (Lng) crystals overgrown by calciolangbeinite (CaLng) with breakdown structures; (δ) calciolangbeinite with breakdown structures; (δ) crust of calciolangbeinite-*C* and langbeinite with hematite inclusions (Hem) covering aggregate of lammerite crystals (Lam) with inclusions of sanidine spherulites (Snd); (r) calciolangbeinite-*O* crust on johillerite (Joh) and tilasite (Tls), which overgrow aggregate of sanidine and cristobalite (Crst). Polished sections. SEM (BSE) images.

циолангбейнита эти примеси менее характерны. Максимальная общая концентрация Zn и Cu, зафиксированная в кальциолангбейните-*C*, составляет 0.25 а. ф. (2.8 мас. % CuO и 1.5 мас. % ZnO), но в большинстве изученных образцов она не превышает 0.1 а. ф. или вовсе оказывается ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

В одном из образцов кальциолангбейнита-*С* отмечен кадмий в количестве 0.02 а. ф. Cd (0.7 мас. % CdO).

Обычно присутствует небольшое количество марганца (до 0.05 а. ф. Mn = 1.0 мас. % MnO), реже отмечаются железо (до 0.05 а. ф. Fe³⁺ = 1.8 мас. % Fe₂O₃) и алюминий (не более 0.01 а. ф. Al = 0.1 мас. % Al₂O₃).

Одновалентные катионы, помимо видообразующего калия, в минералах группы лангбейнита представлены натрием (до 0.31 а. ф. Na = 2.3 мас. % Na₂O) и рубидием (до 0.06 а. ф. Rb = 1.3 мас. % Rb₂O). В обогащенном кадмием кальциолангбейните-*C* за-


Рис. 5. Вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик: (*a*) светло-коричневая корочка из таблитчатых кристаллов вантгоффита, нарастающая на агрегат белого лантбейнита на измененном шлаке; (*б*) сросток таблитчатых кристаллов вантгоффита; (*в*) сросток псевдоромбоэдрических искаженных кристаллов вантгоффита (Vnth), на поверхность которых нарастают мельчайшие сферолиты лангбейнита (Lng); (*е*) агрегат кристаллов вантгоффита на измененном базальте (bslt) с мелкими наростами лангбейнита и гематита (Hem) (полированный срез). *б*-*г* – РЭМ-изображения: *б* – во вторичных электронах; *в*, *г* – в отраженных электронах.

Fig. 5. Vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano: (*a*) light brown crust of tabular vanthoffite crystals overgrowing aggregate of white langbeinite on basalt scoria; (δ) cluster of tabular vanthoffite crystals; (*e*) cluster of pseudo-rhombohedral distorted vanthoffite crystals (Vnth) with small spherulites of langbeinite (Lng); (*e*) aggregate of vanthoffite crystals on altered basalt scoria (bslt) with overgrowing langbeinite and hematite (Hem) (polished section). $\delta - e - \text{REM}$ images ($\delta - \text{SE}$; *e*, e - BSE).

фиксирован также цезий в количестве 0.01 а. ф. Cs = 0.4 мас. % Cs₂O. Отметим, что при электронно-зондовом анализе образцов лангбейнита с высокой концентрацией Zn в результате наложения аналитических линий $K\alpha$ Na и $L\alpha$ Zn количество Na оказывалось завышенным, поэтому в полученных анализах оно впоследствии было скорректировано исходя из того, что на 10 мас. % ZnO приходится около 1 мас. % "фиктивного" Na₂O.

Для вантгоффита из эксгаляций Толбачика характерны примеси Zn, Cu, Mn, Fe, Ca, K (табл. 3). Их наибольшие отмеченные концентрации таковы: Zn – 0.14 a. ϕ . = 2.0 мас. % ZnO, Cu – 0.12 a. ϕ = 1.7 мас. % CuO, Mn – 0.09 a. ϕ . = 1.2 мас. % MnO, Fe – 0.02 a. ϕ . = 0.5 мас. % Fe₂O₃, Ca – 0.04 a. ϕ . = 0.4 мас. % CaO, K – 0.06 a. ϕ . = 0.6 мас. % K₂O. Некоторый наблюдаемый в анализах нашего вантгоффита дефицит натрия относительно идеального содержания крупных катионов Na + K + Ca = 6 a. ϕ . (табл. 3) опре-

Таблица 2. Хим	ический состав ка	льциолангбей	і́нита- <i>О</i> (1	—2) и каль	ьциолангбей	і́нита- <i>С</i> (3—12) из
фумарол вулкан	а Толбачик						

Table 2. Chemical composition of calciolangbeinite-C and calciolangbeinite-O from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
						мас	c. %					
Na ₂ O	0.35	0.36	1.06		0.71	0.53	0.21	0.20	0.62	0.43	0.40	
K ₂ O	20.50	19.10	20.46	21.03	21.21	19.71	20.73	21.62	20.71	21.08	20.97	21.71
$R\bar{b}_2O$	0.47	0.44	0.53	0.65	0.26	1.27	0.47	0.57	0.42	0.57	0.33	0.26
Cs ₂ O						0.40						
MgO		0.92	1.92	2.25	2.73	3.41	3.45	3.73	3.78	4.17	6.17	8.20
CaO	24.30	24.56	21.05	21.27	19.65	18.88	18.11	19.32	18.81	17.38	16.29	11.87
MnO				0.13	0.26		0.34		0.24	0.27		0.23
CuO							1.68		0.25	0.51		0.40
ZnO						0.57	0.31		0.97			0.93
CdO						0.68						
Fe ₂ O ₃										0.37		
SO ₃	53.07	54.25	53.68	54.77	54.24	53.62	53.16	54.92	54.86	54.95	54.19	54.00
Сумма	98.69	98.63	98.70	100.10	99.06	99.07	98.46	100.36	100.68	99.73	98.56	97.59
			Фор	мульны	іе коэф	фициен	гы в рас	счете на	12 атомо	ов О		
Κ	1.97	1.80	1.95	1.97	2.01	1.88	1.99	2.02	1.93	1.98	1.98	2.06
Na	0.01	0.05	0.05			0.02	0.02		0.05		0.03	
Rb	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01
Ca		0.04										
Cs						0.01						
ΣA	2.00	1.91	2.03	2.00	2.02	1.97	2.03	2.05	2.00	2.01	2.03	2.07
Na	0.04		0.10		0.10	0.06	0.01	0.03	0.04	0.06	0.03	
Mg		0.10	0.21	0.25	0.30	0.38	0.39	0.41	0.41	0.46	0.68	0.91
Ca	1.96	1.90	1.69	1.68	1.56	1.51	1.46	1.51	1.47	1.37	1.29	0.94
Mn				0.01	0.02		0.02		0.02	0.02		0.01
Cu							0.10		0.01	0.03		0.02
Zn						0.03	0.02		0.05			0.05
Cd						0.02						
Fe										0.01		
ΣM	2.00	2.00	2.00	1.94	1.98	2.00	2.00	1.95	2.00	1.95	2.00	1.93
$\sum Me$	4.00	3.91	4.03	3.94	4.00	3.97	4.03	4.00	4.00	3.95	4.03	4.00
S ^{o+}	3.00	3.01	3.01	3.02	3.02	3.01	3.00	3.01	3.01	3.03	3.00	3.01

Примечание. $\sum M = Mg + Ca + {}^{M}Na + Mn + Cu + Zn + Cd + Fe; \sum A = K + {}^{A}Na + Rb + {}^{A}Ca; \sum Me - сумма всех металлов. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 1–4, 6, 7, 10, 11 – фумарола Арсенатная, ан. 5, 8, 9, 12 – фумарола Ядовитая.$

деленно связан с небольшой потерей этого компонента в ходе электронно-зондового анализа, что в целом типично для столь богатых Na соединений.

Компонентов, которые могли бы замещать S^{6+} , в изученных минералах не выявлено.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Исследование образцов методом порошковой рентгеновской дифрактометрии осуществлялось с помощью дифрактометра Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное Со*К* α -излучение; геометрия Дебая—Шеррера, d = 127.4 мм). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).



Рис. 6. Соотношения между главными октаэдрически координированными катионами – Mg, Ca и халькофильными Zn + Cu – в минералах группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик, Камчатка.

Fig. 6. Ratios of Mg, Ca and chalcophile Zn + Cu in langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka.

Параметры элементарных ячеек, рассчитанные по порошковым рентгенограммам лангбейнита и кальциолангбейнита-*C* различного состава, приведены в табл. 4.

Для образца толбачинского лангбейнита с минимальным содержанием примесей параметр *a* и объем *V* элементарной ячейки весьма близки к таковым для синтетического аналога лангбейнита (a = 9.92 Å, V = 977 Å³: Mereiter, 1979). С увеличением содержания минала K₂Ca₂(SO₄)₃ в ряду лангбейнит-кальциолангбейнит значения *a* и *V* возрастают практически линейно (рис. 8).

СПЕКТРОСКОПИЯ КРС

Съемка спектров комбинационного рассеяния света (рамановских спектров) осуществлялась на кафедре минералогии МГУ имени М.В. Ломоносова на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) при длине волны лазерного излучения 532 нм и мощности луча на выходе 4 мВт. Спектры получены на произвольно ориентированных образцах в диапазоне 200–4000 см⁻¹ в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 50–70 экспозициям (на рисунках приводится диапазон до 1500 см⁻¹, поскольку да-



Рис. 7. Соотношения примесных меди и цинка в минералах группы лангбейнита из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик.

Fig. 7. Ratios of admixed copper and zinc in langbeinite-group minerals from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka.



Рис. 8. Зависимость (*a*) параметра *a* и (*б*) объема *V* кубической элементарной ячейки от содержания минала $K_2Ca_2(SO_4)_3$ для членов ряда лангбейнит–кальциолангбейнит. Цифры соответствуют номерам образцов в табл. 4. * – объем ромбической элементарной ячейки кальциолангбейнита-*O*, по данным из работы (Pekov et al., 2022).

Fig. 8. The dependence of (*a*) parameter *a* and (δ) cubic unit-cell volume *V* on the K₂Ca₂(SO₄)₃ content for members of the langbeinite-calciolangbeinite series. Numbers correspond to Table 4. * – the orthorhombic unit-cell volume of calciolangbeinite-*O* (Pekov et al., 2022).

лее полос выше уровня фона не наблюдается). Диаметр фокального пучка составлял 10 мкм.

В КР-спектрах как минералов группы лангбейнита, так и вантгоффита, полосы с частотами выше 400 см⁻¹ соответствуют колебаниям связей S—O в тетраэдрических сульфатных группах (Latush et al., 1983; Nakamoto, 2009). Полносимметричным валентным колебани-

	1	2	3	4	5	6	7*
		l	L	мас. %	L		
Na ₂ O	32.72	32.65	33.38	31.13	30.24	30.72	30.53
K ₂ O	0.08	0.33	0.10		0.28	0.20	
MgO	7.44	6.57	6.95	6.58	6.03	6.57	4.66
CaO	0.17	0.22					0.19
MnO		0.61		0.28	0.33	0.41	0.19
CuO				0.27	0.65	1.71	4.42
ZnO		0.42	1.03	1.57	2.01		2.03
Fe ₂ O ₃				0.51			
SO ₃	60.41	60.83	60.66	59.47	59.32	58.67	56.86
Сумма	100.82	101.63	102.12	99.81	98.86	98.28	98.88
		Формульн	ные коэффит	иенты в расче	ете на 16 ато	омов О	
Κ	0.01	0.04	0.01		0.03	0.02	
Na	5.67	5.64	5.75	5.50	5.38	5.49	5.57
Ca	0.02	0.02					0.02
Mg	0.99	0.87	0.92	0.89	0.83	0.90	0.65
Mn		0.05		0.02	0.03		0.02
Cu				0.02	0.05	0.12	0.31
Zn		0.03	0.07	0.11	0.14		0.14
Fe ³⁺				0.02			
ΣM	0.99	0.95	0.99	1.06	1.05	1.02	1.12
$\sum Me$	6.69	6.65	6.75	6.56	6.46	6.53	6.71
S ⁶⁺	4.05	4.07	4.04	4.06	4.09	4.06	4.02

Таблица 3. Химический состав вантгоффита из фумарол вулкана Толбачик **Table 3.** Chemical composition of vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano

Примечание. * Анализ из работы (Shchipalkina et al., 2021). $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Zn + Fe$. $\Sigma M = \Sigma M + Na + K + Ca$. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Ан. 1, 4, 7 – фумарола Арсенатная, ан. 2, 3, 5 – фумарола Главная Теноритовая, ан. 6 – фумарола Ядовитая.

ям v_1 (A₁) отвечают интенсивные полосы в интервале 1000–1050 см⁻¹, асимметричным валентным v_3 (F₂) – серии полос в диапазоне 1070–1300 см⁻¹; к деформационным симметричным v_2 (E) и асимметричным v_4 (F₂) колебаниям относятся полосы в интервалах 400–500 и 550–700 см⁻¹ соответственно. Слабая полоса в районе 215 см⁻¹ в спектре вантгоффита принадлежит колебаниям связей $Me \cdots O$ или решеточным акустическим модам.

Ранее в литературе рассматривались спектры КРС искусственных аналогов манганолангбейнита $K_2Mn_2(SO_4)_3$ (Latush et al., 1983) и ефремовита (Košek et al., 2018), синтетических лангбейнитоподобных сульфатов с составами $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$, $Rb_2Cd_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ (Latush et al., 1983) и членов искусственно полученного ряда $K_2Mg_2(SO_4)_3$ —Na_{1.9} $K_{0.1}Mg_2(SO_4)_3$ (Trussov et al., 2019), а также природного ферроефремовита (Kasatkin et al., 2021). В нашей работе (Pekov et al., 2022) даны KP-спектры кальциолангбейнита-O из фумарольных эксгаляций Толбачика и пирометаморфических пород комплекса Хатрурим (Израиль), кальциолангбейнита-C с Толбачика и лангбейнита из эвапоритов месторождения калийных солей Стебник (Украина). В настоящей статье приведены результаты последующих, более детальных спектроскопических исследований серии толбачинских образцов минералов группы лангбейнита различного химического состава.

Таблица 4. Параметры элементарных ячеек лангбейнита и кальциолангбейнита-С разн	ого со-
става из фумарол вулкана Толбачик (2-9) в сравнении с данными для синтетического а	налога
лангбейнита (1)	

Table 4. Unit cell parameters of langbeinite and calciolangbeinite-C with different composition from the Tolbachik volcano (2–9) in comparison with data for a synthetic analogue of langbeinite (1)

№ п/п	Эмпирическая формула	<i>a,</i> Å	<i>V</i> , Å ³
	Лангбейнит, <i>P</i> 2 ₁ 3, <i>Z</i> =4		
1	$K_2Mg_2(SO_4)_3$ (Mereiter, 1979)	9.92	977
2	$(K_{2.00}Rb_{0.01})_{\Sigma 2.01}(Mg_{1.92}Na_{0.06}Ca_{0.01})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	9.9320(2)	979.75(7)
3	$(K_{1.95}Na_{0.04}Rb_{0.01})_{\Sigma 2.00}(Mg_{1.68}Ca_{0.23}Cu_{0.04}Mn_{0.02}Na_{0.02}Fe_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.00}O_{12}$	9.976(2)	992.7(5)
4	$(K_{1.84}Na_{0.04}Ca_{0.01}Rb_{0.01})_{\Sigma 1.90}(Mg_{1.54}Ca_{0.38}Cu_{0.03}Mn_{0.02}Zn_{0.02})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	10.01(6)	1003.5(5)
5	$(K_{1.79}Na_{0.22})_{\Sigma 2.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.02}O_{12}$	8.887(1)	966.4(2)
6	$(K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02})_{\Sigma 1.99}(Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03})_{\Sigma 1.99}S_{3.01}O_{12}$	9.90(1)	970.6(7)
	Кальциолангбейнит- <i>С</i> , <i>P</i> 2 ₁ 3, <i>Z</i> = 4		
7	$K_{2.01}(Ca_{1.24}Mg_{0.70}Na_{0.05}Mn_{0.02}Fe_{0.01}Al_{0.01})_{\Sigma 2.03}S_{3.00}O_{12} (Pekov et al., 2012)$	10.1887(4)	1057.68(4)
8	$(K_{1.98}Rb_{0.02})_{\Sigma 2.00}(Ca_{1.44}Mg_{0.45}Na_{0.06}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.97}S_{3.02}O_{12}$	10.21(1)	1063(3)
9	$(K_{1.97}Na_{0.01}Rb_{0.01})_{\Sigma 1.99}(Ca_{1.51}Mg_{0.35}Na_{0.09}Zn_{0.03}Mn_{0.01}Cu_{0.01})_{\Sigma 2.00}S_{3.02}O_{12}$	10.23(1)	1071.5(7)

Различия в КР-спектрах лангбейнита (рис. 9) и обеих модификаций кальциолангбейнита (рис. 10) выражены в первую очередь в положении и форме полосы симметричных валентных колебаний v₁. В спектре высокомагнезиального лангбейнита с минимальным количеством примесей, как и в спектре лангбейнита из Стебника, она узкая и симметричная, с максимумом при 1053–1054 см⁻¹. В спектрах образцов, обогащенных более тяжелыми, чем Mg, элементами – Ca, Zn и/или Cu – проявлена слабая асимметрия этой полосы, а также ее небольшой – не далее чем до 1047 см⁻¹ – сдвиг в сторону более низких частот. У кальциолангбейнита-*C* полоса симметричных валентных колебаний находится в диапазоне 1034–1025 см⁻¹ (с увеличением количества Ca она тоже смещается в сторону низких частот). Она асимметрична и имеет отчетливое плечо при 1005 см⁻¹. В спектрах образцов, содержащих менее 10 мол. % K₂Mg₂(SO₄)₃, данная полоса расщеплена на компоненты 1007 и 1025–1026 см⁻¹, а при самом низком количестве лангбейнитового минала (около 5 мол. % и менее, т.е. у кальциолангбейнита-*O*) она представлена дублетом с компонентами 994–1000 и 1011–1012 см⁻¹, осложненным небольшим плечом около 1021 см⁻¹.

Отмеченное понижение частот у полос, соответствующих симметричным валентным колебаниям, при увеличении концентрации Ca, Zn и Cu закономерно и обусловлено большей атомной массой данных элементов по сравнению с Mg. Асимметрия полосы v_1 в лангбейните и кальциолангбейните-*C* с различными комбинациями катионов связана с понижением локальной симметрии среды вокруг тетраэдрических сульфатных групп при вовлечении разнотипных катионов в колебания связей S–O. Отчетливо выраженное расщепление этой полосы в низкомагнезиальных образцах кальциолангбейнита вызвано общим понижением симметрии структуры при переходе от кубической модификации к ромбической. Возникновение дублета в области симметричных валентных колебаний у ромбических фаз вместо единственной полосы у кубических модификаций наблюдалось ранее и при KP-спектроскопическом изучении фазовых переходов в ряде синтетических лангбейнитоподобных сульфатов (Latush et al., 1983).



Рис. 9. Спектры КРС образцов лангбейнита разного состава из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). Эмпирические формулы образцов: (*a*) ($K_{2.00}Rb_{0.01}$) $\Sigma_{2.01}(Mg_{1.92}Na_{0.06}Ca_{0.01})\Sigma_{1.99}S_{3.01}O_{12}$; (*b*) ($K_{1.98}Rb_{0.02}$) $\Sigma_{2.00}(Mg_{1.70}Ca_{0.30})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_4$; (*b*) ($K_{1.79}Na_{0.22}$) $\Sigma_{2.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})\Sigma_{2.00}S_{3.02}O_{12}$; (*c*) ($K_{1.91}Na_{0.06}Rb_{0.03}$) $\Sigma_{2.00}(Mg_{1.80}Cu_{0.10}Zn_{0.04}Ca_{0.03}Mn_{0.03})\Sigma_{2.00}S_{3.00}O_{12}$; (*d*) ($K_{1.71}Na_{0.22}Rb_{0.04}Ca_{0.02}$) $\Sigma_{1.99}$ ($Mg_{1.45}Zn_{0.45}Cu_{0.08}Mn_{0.03}$) $\Sigma_{1.99}S_{3.01}O_{12}$.

Fig. 9. The Raman spectra of langbeinite with various compositions from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia).

В областях, соответствующих деформационным колебаниям S–O, также отмечаются некоторые различия. Асимметричные деформационные колебания (v_4) при 550–700 см⁻¹ в спектре чисто магнезиального лангбейнита дают отчетливый триплет. Как видно на рис. 9, при появлении в минерале каких-либо изоморфных примесей конфи-



Рис. 10. Спектры КРС образцов кальциолангбейнита-*С* (*a*, *б*) и кальциолангбейнита-*О* (*b*, *c*) разного состава из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). Эмпирические формулы образцов: (*a*) ($K_{1.98}Rb_{0.02}$)_{22.00}(Ca_{1.44}Mg_{0.45}Na_{0.06}Mn_{0.02})_{21.97}S_{3.02}O₁₂; (*b*) ($K_{1.92}Na_{0.06}Rb_{0.02}$)_{22.00}(Ca_{1.70}Mg_{0.18}Na_{0.08} Cu_{0.03}Mn_{0.01})_{22.00}S_{3.01}O₁₂; (*b*) ($K_{1.80}Na_{0.05}Ca_{0.04}Rb_{0.02}$)_{21.91}(Ca_{1.90}Mg_{0.10})_{22.00}S_{3.01}O₁₂; (*c*) ($K_{1.97}Rb_{0.02}Na_{0.01}$) $\Sigma_{2.00}$ (Ca_{1.96}Na_{0.04}) $\Sigma_{2.00}$ S_{3.00}O₁₂.

Fig. 10. The Raman spectra of calciolangbeinite- $C(a, \delta)$ and calciolangbeinite- $O(a, \epsilon)$ with various compositions from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia).

гурация спектра меняется. У кальциолангбейнита-C полоса v₄ более узкая, а расщеплена она только у образцов с низким (около 10 мол. %) содержанием минала $K_2Mg_2(SO_4)_3$. В спектрах кальциолангбейнита-O расщепление полос проявлено в области как асимметричных, так и симметричных деформационных колебаний.

В КР-спектрах образцов со структурами распада (рис. 11) наблюдаются две полосы в области валентных симметричных колебаний: при 1052 см⁻¹, характерная для лангбейнита, и при 1026 см⁻¹, относящаяся к кубическому кальциолангбейниту. Из этого



Рис. 11. Спектр КРС образца, содержащего структуры распада и по валовому составу соответствующего кальциолангбейниту с 40 мол. % K₂Mg₂(SO₄)₃ (фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик). **Fig. 11.** The Raman spectrum of sample which corresponds in gross composition to calciolangbeinite with 40 mol. % K₂Mg₂(SO₄)₃ and contains breakdown structures (the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano).

можно заключить, что продукты распада высокомагнезиального кальциолангбейнита представлены лангбейнитом и кальциолангбейнитом-*С*.

Данных по КР-спектроскопии вантгоффита в литературе найти не удалось: спектр КРС этого минерала публикуется нами впервые. В спектре толбачинского вантгоффита (рис. 12) полносимметричные валентные колебания (v₁) S–O дают дублет с компонентами 1005 и 1016 см⁻¹. В областях симметричных (v₂) (440–500 см⁻¹) и асимметричных (v₄) (600–660 см⁻¹) деформационных колебаний полосы тоже расщеплены, что обусловлено обсуждавшимся выше присутствием в структуре этого минерала двух сортов сульфатных тетраэдров, размещающихся в разнотипных слоях (см. Balić-Žunić et al., 2020).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают полученные нами данные, минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик, в отличие от своих практически чистых в химическом отношении аналогов из эвапоритовых отложений, характеризуются широкими вариациями катионного состава, которые связаны с присутствием разнообразных изоморфных примесей, входящих в позиции *M* (главным образом) и *A*.

Преобладающее число толбачинских образцов минералов группы лангбейнита по соотношению Са и Мg относится к диапазонам составов (Mg_{2.0-1.6}Ca_{0.0-0.4}) для лангбейнита и (Ca_{1.2-2.0}Mg_{0.8-0.0}) для кальциолангбейнита. Образованию твердого раствора между магнезиальным и кальциевым членами группы способствовали, очевидно,



Рис. 12. Спектр КРС вантгоффита из фумаролы Главной Теноритовой (вулкан Толбачик) с эмпирической формулой Na_{5.76}K_{0.01}Mg_{0.92}Zn_{0.07}S_{4.04}O₁₆.

Fig. 12. The Raman spectrum of vanthoffite from the Glavnaya Tenoritovaya fumarole (Tolbachik volcano) with composition $Na_{5.76}K_{0.01}Mg_{0.92}Zn_{0.07}S_{4.04}O_{16}$.

высокие температуры кристаллизации в фумарольных полостях: в соответствии с данными геотермометрии (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2021) и результатами наших измерений температуры, можно предполагать, что лангбейнит и кальциолангбейнит с широкими вариациями отношения Ca : Mg сформировалась в основном при температурах не ниже 400 °C. Изоморфизм между Ca²⁺ и Mg²⁺ в этих сульфатах, тем не менее, и в данных условиях оказался ограничен, причиной чему определенно является существенная разница в радиусах этих катионов (в октаэдрической координации – 0.72 Å для Mg, 1.00 Å для Ca: Shannon, 1976). Собственно кристаллохимический аспект серии твердых растворов лангбейнит—кальциолангбейнит обсуждался детально в нашей предыдущей работе (Pekov et al., 2022), поэтому подробнее остановимся на явлениях распада в промежуточных членах ряда, о чем ранее не было известно.

Различные по составу члены твердого раствора $K_2Mg_2(SO_4)_3-K_2Ca_2(SO_4)_3$ со структурой лангбейнита неоднократно получали искусственным путем (Ramsdell, 1935; Morey et al., 1964; Rowe et al., 1967). Для этого порошки простых сульфатов K, Mg и Ca, смешанные в различных пропорциях в соответствии с заданным составом синтезируемого сульфата, расплавляли при температурах выше 870 °C, а затем резко охлаждали, что приводило к закаливанию продуктов кристаллизации (Morey et al., 1964). Непрерывный твердый раствор $K_2Mg_2(SO_4)_3-K_2Ca_2(SO_4)_3$, согласно результатам термодинамического моделирования и экспериментальным данным, устойчив в широком температурном диапазоне – вплоть до температуры плавления, которая варьирует в зависимости от соотношений компонентов в системе (Tesfaye et al., 2020; Yazhenskikh et al., 2021). Нижняя граница его устойчивости, однако, экспериментально не определялась, и возможность распада при охлаждении не рассматривалась. Для образцов из фумарол Толбачика составы исходных фаз, оцененные на участках со структурами распада при помощи расфокусированного электронного пучка, соответствуют области обогащенного магнием кальциолангбейнита ($Ca_{1.0-1.6}Mg_{1.0-0.4}$); один анализ формально относится к высококальциевому лангбейниту (рис. 6). Образовавшись при достаточно высоких температурах (вероятно, более 400 °C), эти представители ряда оказывались неустойчивыми при снижении температуры и распадались на лангбейнит и кальциолангбейнит-C с небольшим содержанием Mg. В то же время, в других, и достаточно многочисленных, образцах кальциолангбейнита, относящихся к тому же диапазону составов, признаков распада не наблюдается. По-видимому, такие различия связаны со скоростью охлаждения образцов: распад твердого раствора происходит при медленном остывании инкрустаций в фумарольных полостях, тогда как при быстром извлечении образцов из горячих камер срабатывает эффект закаливания.

Яркой общей чертой толбачинских лангбейнита, кальциолангбейнита и вантгоффита является присутствие значимых количеств примесных халькофильных элементов, в первую очередь Cu и Zn, которые не отмечались в этих сульфатах из других объектов.

Цинк предпочтительнее концентрируется в почти бескальциевом лангбейните, тогда как в кальциолангбейните этот элемент присутствует в существенно меньшем количестве (рис. 6, 7). Данный факт, вероятно, объясняется тем, что Zn^{2+} по величине ионного радиуса существенно ближе к Mg^{2+} , нежели к Ca^{2+} (ионные радиусы этих элементов в октаэдрической координации составляют 0.74, 0.72 и 1.00 Å соответственно: Shannon, 1976). Отметим, что синтетический цинковый аналог лангбейнита $K_2Zn_2(SO_4)_3$ известен давно; его монокристаллы удавалось получить методом Чохральского из расплава (490 °C) простых сульфатов (Speer, Salje, 1986). В толбачинском вантгоффите Zn^{2+} также определенно замещает магний.

Наибольшая зафиксированная концентрации меди (3.3 мас. % CuO) в минералах группы лангбейнита существенно ниже максимальной концентрации цинка (10.0 мас. % ZnO). Л. Ландер с соавторами (2017) отмечают, что попытки синтеза структурного аналога лангбейнита с $M = Cu^{2+}$ оказались безуспешными. Полученная вместо него ромбическая фаза $K_2Cu_2(SO_4)_3$, по стехиометрии отвечающая лангбейнитоподобным соединениям, в структурном отношении существенно от них отличается: катионы Cu^{2+} в ее структуре центрируют плоские четырехугольники и четырехугольные пирамиды, а не октаэдры. При температурах выше 400 °C эта фаза сменяется аналогом федотовита $K_{2}Cu_{3}O(SO_{4})_{3}$ (Lander et al., 2017). В кислородных солях из фумарольных эксгаляций Толбачика значительный изоморфизм между Cu²⁺ и Mg²⁺ в октаэдрической координации характерен, например, для григорьевита (Pekov et al., 2014), дравертита (Pekov et al., 2017), арсенатов группы аллюодита (Koshlyakova et al., 2018), однако он все равно ограничен изза того, что центрированные Cu²⁺ полиэдры имеют тенденцию к существенному геометрическому искажению вследствие эффекта Яна-Теллера (Pekov et al., 2018b). По этой же причине, вероятно, медь не входит в больших количествах и в лангбейнитовую структуру.

В ряде толбачинских фумарольных минералов Cu²⁺ проявляет изоморфизм и с крупными катионами, такими как K, Na, Pb, что отмечено в алеутите, аверьевите, пийпите, романорловите (Pekov et al., 2018b); недавно описан и метатенардит, содержащий до 4.4 мас. % CuO (Shchipalkina et al., 2021). Исходя из этих данных, можно предполагать, что в вантгоффите Cu²⁺ может входить не только в позицию Mg²⁺, но и в небольшой степени замещать Na⁺ по гетеровалентной схеме изоморфизма (вероятно, с образованием вакансий: Cu²⁺ + $\Box^0 \rightarrow 2Na^+$).

Для фумарольных лангбейнита и кальциолангбейнита весьма типичной оказалась примесь натрия. Концентрация Na₂O в отдельных образцах достигает 2.3 мас. %. Изоморфная серия $K_2Mg_2(SO_4)_3 - Na_{1,8}K_{0,2}Mg_2(SO_4)_3$ с кубической структурой лангбейнита получена искусственным путем (Trussov et al., 2019). По мере возрастания степени замещения калия на натрий у этих фаз, в соответствии с правилом Вегарда, наблюдается линейное уменьшение размеров элементарной ячейки вплоть до a = 9.71 Å, V == 915.6 Å³ при составе Na_{1 78}K_{0 22}Mg₂(SO₄)₃ (у лангбейнита без примесей a = 9.92 Å, V == 977 Å³: Mereiter, 1979). Соединения с содержанием Na > 1.8 a. ф. приобретают при комнатной температуре ромбическую симметрию с пространственной группой $P2_12_12_1$ (Trussov et al., 2019). У обогащенной Na разновидности лангбейнита с эмпирической формулой (K_{1.79}Na_{0.22})_{22.01}(Mg_{1.83}Na_{0.09}Zn_{0.07}Ca_{0.01})_{22.00}S_{3.02}O₁₂ из Главной Теноритовой фумаролы параметр a (9.89 Å) и объем V (966.4 Å³) элементарной ячейки тоже оказались меньше по сравнению с таковыми у "чистого" лангбейнита, а КР-спектр получился близким к спектру, который приведен в работе (Trussov et al., 2019) для фазы состава $K_{0.75}$ Na_{0.25}Mg₂(SO₄)₃: полоса валентных симметричных колебаний ν_1 близ 1050 см⁻¹ в нем асимметричная и более широкая, чем в спектрах лангбейнита без существенных примесей. Ни порошковая рентгенография, ни спектроскопия КРС не выявили в наших образцах посторонних фаз – собственных минералов натрия (например, вантгоффита или сульфатов группы афтиталита), которые гипотетически могли бы присутствовать в качестве вростков и случайно захватываться электронным пучком при микрозондовом анализе. Все эти данные свидетельствуют в пользу того, что натрий действительно входит в структуру толбачинского лангбейнита, частично замещая калий. Вхождение этого элемента в позиции M при его столь малом количестве подтвердить не удается, но и такую возможность исключать нельзя.

В валовых химических анализах лангбейнита из эвапоритов Na присутствует нередко, но ему всегда сопутствует сопоставимое количество Cl, поэтому появление натрия в составе этого минерала связывают с включениями галита, что подтверждается также стехиометрией и рентгенофазовыми исследованиями (Коробцова, 1955). В аммониевых членах группы лангбейнита — ефремовите и феррофремовите — концентрация Na₂O составляет менее 0.2 мас. % (Щербакова, Баженова, 1989; Kasatkin et al., 2021). Таким образом, в таком большом количестве, как в образцах из фумарол Толбачика, натрий в природных сульфатах группы лангбейнита ранее достоверно не отмечался.

В фумаролах Толбачика минералы группы лангбейнита и вантгоффит кристаллизовались, вероятно, в ходе взаимодействия горячего вулканического газа с базальтом. Из данных об относительной летучести различных компонентов в фумарольных системах (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014) можно заключить, что Mg и Ca скорее всего были мобилизованы из вмещающей породы, источником K и S, а также примесных Cu, Zn, Cd, Rb, Cs стал фумарольный газ, а Na, Fe и Mn могли как привноситься газом, так и поступать из минералов базальта, который в камерах с сульфатными инкрустациями под действием газа интенсивно замещается агрегатами санидина и кристобалита. Вантгоффит, как показано в работе (Shchipalkina et al., 2021), может, кроме того, образовываться в результате распада твердых растворов в системе Na₂SO₄-MgSO₄.

Высокие температуры кристаллизации и обогащение вулканических эксгаляций широким спектром элементов определили своеобразие химического состава фумарольных лангбейнита, кальциолангбейнита и вантгоффита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны М.Ф. Вигасиной за обсуждение спектров КРС. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Исследование минералов методом

порошковой рентгеновской дифрактометрии осуществлено на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М., Наука, 1984. 637 с.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора ди-фрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // Записки РМО. **2017**. Т. 146. Вып. 3. С. 104–107.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Минералы вулканических эксгаляций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // Записки ВМО. **1993**. Т. 122. Вып. 4. С. 68–76.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.

Вишняков А.К., Московский Г.А., Гончаренко О.П., Вафина М.С., Вершина Д.С., Сопивник И.В. Минеральный состав галогенных пород центральной части Нивенской впадины Калинин-градско-Гданьского соленосного бассейна и условия их формирования // Литосфера. 2016. № 4. C. 102–113.

Иванов А.А., Воронова М.Л. Галогенные формации (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведка месторождений минеральных солей). М.: Недра, 1972. 328 c.

Коробцова М.С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / Вопро-сы минералогии осадочных образований. **1955**. Вып. 2. С. 3–137.

Мартынов К.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р., Тананаев И.Г. Синтез и исследование химической устойчивости и прочности фосфатов циркония со структурой лангбейнита с имита-торами ВАО // Физика и химия стекла. **2017**. Т. 43. Вып. 1. С. 106–115.

Нгуен Т.Ч., Лобанова В.В., Франк-Каменецкий В.А. Первая находка вантгоффита в соляных

плуси и. П., Босточного Предкарпатья // Записки ВМО. 1973. Т. 102. Вып. 2. С. 192–193. Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 6Ì. № 5-6. Ć. 826-843.

Попова В.И., Попов В.А. Кристалломорфология некоторых эксгаляционных минералов Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // Уральский минералогиче-ский сборник. **1995**. № 5. С. 235–245.

Ходькова С.В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы (на примере Стебникского месторождения) // Литология и полезные ископаемые. 1968. № 6. С. 73-85.

Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.

Щербакова Е.П., Баженова Л.Ф. Ефремовит (NH₄)₂Mg₂(SO₄)₃ – аммониевый аналог ланг-бейнита – новый минерал // Записки ВМО. **1989**. Т. 118. Вып. 3. С. 84–86.

Langbeinite-Group Minerals and Vanthoffite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka)

M. O. Bulakh^{a,} *, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, S. N. Britvin^b, and M. A. Nazarova^c

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^bDepartment of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia ^cInstitute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia *e-mail: aregon27@mail.ru

The paper presents data on langbeinite $K_2Mg_2(SO_4)_3$, two modifications of calciolangbeinite $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (new data) and vanthoffite $Na_6Mg(SO_4)_4$ (first data) from active fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. These minerals are associated with anhydrous sulfates and arsenates of copper, aphthitalite- and alluaudite-group minerals, krasheninnikovite, anhydrite, sanidine, cristobalite, tridymite, tenorite, hematite, etc. Langbeinite and calciolangbeinite form a solid-solution series in which most of samples belong to the range $(Mg_{2,0-1,6}Ca_{0,0-0,4})$ and $(Ca_{1,2-2,0}Mg_{0,8-0,0})$. Calciolangbeinite containing more than 20 mol % $K_2Mg_2(SO_4)_3$ demonstrates the breakdown into cubic calciolangbeinite with a lower Mg content and langbeinite upon slow cooling. Zinc and copper impurities were first revealed in langbeinite-group minerals. The maximum concentrations of these elements detected in langbeinite with a low Ca content are 0.53 apfu for Zn (10.0 wt % ZnO) and 0.18

apfu for Cu (3.3 wt % ZnO). They substitute Mg and Ca. Varieties of langbeinite and calciolangbeinite enriched with Na (up to 0.31 *apfu* = 2.3 wt % Na₂O) were found. Other distinct impurities in these minerals are represented by Rb, Cs, Mn, Cd, Al, Fe. Impurities of K, Ca, Mn, Zn, Cu, Fe (up to 0.47 *apfu* totally) occur in fumarolic vanthoffite. Significant cationic isomorphism in langbeinite-group minerals and vanthoffite are observed only at the Tolbachik volcano and are caused primarily by the specific conditions of their crystallization in high-temperature volcanic fumaroles.

Keywords: langbeinite, calciolangbeinite, vanthoffite, fumarole, Tolbachik volcano, Raman spectrum

REFERENCES

- Abrahams S.C., Bernstein J.L. Piezoelectric langbeinite-type $K_2Cd_2(SO_4)_3$. Room-temperature crystal structure and ferroelastic transformation. J. Chem. Phys. **1977**. Vol. 67. P. 2146–2150.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of Mineralogy. Borates, Carbonates, Sulfates, volume 5. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, USA, 2003. 813 p.
- Babel M., Schreiber B.C. Geochemistry of evaporates and evolution of seawater. In book: Treatise on Geochemistry, 2nd ed., Vol. 9. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. 2014. P. 483–560.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In K. Nemeth (Ed.), Up-

dates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology, **2016**. P. 267–322.

Balić-Žunić T., Pamato M.G., Nestola F. Redetermination and new description of the crystal structure of vanthoffite, Na₆Mg(SO₄)₄. *Acta Cryst.* **2020**. E 76. P. 785–789.

Bellanca A. Sulla simmetria della manganolangbeinite. Rendiconti dell'Accademia Nazionalic dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Serie VIII. **1947**. Vol. 2. P. 451–455.

Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II dif-

fractometer. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian). Chesnokov B.V., Shcherbakova E.P. Mineralogy of burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (ex-

perience of mineralogy of technogenesis). Moscow: Nauka, **1991**. 152 p. (*in Russian*)

Devarajan V., Salje E. Phase transition in $K_2Cd_2(SO_4)_3$: investigation of non-linear dependence of spontaneous strain and morphic birefringence on order parameter as determined from excess entropy measurements. *J. Phys. Chem.* **1984.** Vol. 17. P. 5525–5537.

Fischer W., Hellner E. Ueber die struktur des vanthoffits. Acta Cryst. 1964. Vol. 17. P. 1613.

Galuskin E.V., Galuskina I.O., Gfeller F., Krüger B., Kusz J., Vapnik Y., Dulski M. and Dzierżanowski P. Silicocarnotite, $Ca_5[(SiO_4)(PO_4)](PO_4)$, a new "old" mineral from the Negev Desert, Israel, and the ternesite-silicocarnotite solid solution: indicators of high-temperature alteration of pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Southern Levant. Eur. J. Miner. **2016.** Vol. 28. P. 105–123.

Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M. and Galuskin E.V. Harmunite Ca-Fe₂O₄: A new mineral from the Jabel Harmun, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel. Amer. Miner. **2014**. Vol. 99. P. 965–975.

Gattow G., Zemann J. Über Doppelsulfate vom Langbeinit-Typ, $A_2^+ B_2^{2+} (SO_4)_3$. Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie. **1958**. Vol. 293. P. 233–240.

Hikita T., Sato S., Ikeda T. Phase transitions in some langbeinite-type compounds. *J. Phys. Soc. Japan.* **1977**. Vol. 42. P. 1656–1659.

Ivanov A.A., Voronova M.L. Halogen formations (mineral composition, types and conditions of formation; methods of prospecting and exploration of mineral salt deposits). Moscow: Nedra, **1972**. 328 p. (*in Russian*)

Kasatkin A.V., Plášil J., Škoda R., Campostrini I., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Belakovskiy D.I. Ferroefremovite, (NH₄)₂Fe₂(SO₄)₃, a new mineral from Solfatara di Pozzuoli, Campania, Italy. Canad. Miner. **2021**. Vol. 59 (1). P. 59–68.

Khod'kova S.V. Langbeinite of the Carpathian region and its parageneses (on the example of the Stebnik deposit). *Lithology and mineral resourses.* **1968**. N 6. P. 73–85 (*in Russian*).

Korobtsova M.S. Mineralogy of potash deposits of the Eastern Carpathian region. Problems of mineralogy of sedimentary geology. **1955**. N 2. P. 3–137 (in Russian)

Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Sidorov E.G. Crystal chemistry of johillerite. Canad. Miner. 2018. Vol. 56. P. 189–201.

Košek F., Culka J., Jehlička A. Raman spectroscopic study of six synthetic anhydrous sulfates relevant to the mineralogy of fumaroles. J. Raman Spectr. 2018. DOI: 10.1002/jrs.5363.

Kubierschky K. Über ein eigenthümliches Salzvorkommen im sogenannten Magdeburg-Halberstädter Becken. Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften, Berlin. **1902**. P. 404–413. Lander L., Rousse G., Batuk D., Colin C., Alves C., Corte D., Tarascon J.-M. Synthesis, structure and electrochemical properties of K-double sulfates $K_2M_2(SO_4)_3$, with M = Fe and Cu. Inorganic Chem. (Amer. Chem. Soc.). **2017**. Vol. 56 (4). P. 2013–2021.

Latush L.T., Rabkin L.M., Torgashev V.I., Shuvalov L.A., Břežina B. Raman spectra and phase transitions in some langbeinites. Ferroelectrics. **1983**. Vol. 48. P. 247–258.

Martynov K.V., Tananaev I.G., Nekrasov A.N., Kotel'nikov A.R. Synthesis and study of the chemical stability and strength of zirconium phosphates with the structure of langbeinite with imitators of high-level radioactive waste (HLRW). *Glass Phys. Chem.* **2017**. Vol. 43 (1). P. 75–82 (*in Russian*).

Masalehdani N.-N.M., Mees F., Dubois M., Coquinot Y., Potdevin J.-L., Fialin M., Blanc-Valleron M.-M. Condensate minerals from a burning coal-waste heap in Avion, Northern France. Canad. Miner. 2009. Vol. 47. P. 573–591.

Mereiter K. Refinement of the crystal structure of langbeinite, $K_2Mg_2(SO_4)_3$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte.* **1979**. P. 182–188.

Morey G.W., Rowe J.J., Fournier R.O. The system $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (langbeinite) $- K_2Ca_2(SO_4)_3$ (calcium-langbeinite). J. Inorg. Nuc. Chem. **1964**. Vol. 26. P. 53–58.

Mitolo D., Garavelli A., Pedersen L., Balić-Žunić T., Jakobsson S.P., Vurro F. Mineralogy of actually forming sublimates at Eldfell Volcano, Heimaey (Vestmannaeyjar archipelago), Iceland. Plinius. 2008. Vol. 34. P. 322.

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**. 419 p.

Nguyen T.Ch., Lobanova V.V., Frank-Kamenetsky V.A. The first discovery of vanthoffite in salt deposits of the Eastern Carpathian region. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1973. V. 102 (2). P. 192–193 (in Russian).

Parafiniuk J., Kruszewski Ł. Ammonium minerals from burning coal-dumps of the Upper Silesian Coal Basin (Poland). Geological Quarterly. 2009. Vol. 53. P. 341–356.

Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Pushcharovsky D.Yu. Calciolangbeinite K₂Ca₂(SO₄)₃, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76 (3). P. 673–682.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Kartashov P.M., Polekhovsky Yu.S., Murashko M.N., Push-

charovsky D.Yu. Koksharovite, $CaMg_2Fe_4^{3+}(VO_4)_6$, and grigorievite, $Cu_3Fe_2^{3+}Al_2(VO_4)_6$, two new howardevansite-group minerals from volcanic exhalations. *Eur. J. Miner.* **2014**. Vol. 26 (5). P. 667–677.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New zinc and potassium chlorides from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia: mineral data and crystal chemistry. II. Flinteite, K₂ZnCl₄. Eur. J. Miner. **2015**. Vol. 27. P. 581–588.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Dravertite, CuMg(SO₄)₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29 (2). P. 323–330.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. Eur. J. Miner. **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 305–322.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Crystallographica.* **2018b**. B74. P. 502–518.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., Bulakh M.O., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Calciolangbeinite-O, a natural orthorhombic modification of K₂Ca₂(SO₄)₃, and the langbeinite-calciolangbeinite solid-solution system. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. DOI: https://doi.org/10.1180/mgm.2021.95

Popova V.I., Popov V.A. Crystal morphology of some exhalation minerals of the Great Fissure Tolbachik Eruption (Kamchatka). *Ural Miner. Miscellany.* **1995**. N 5. P. 235–245 (*in Russian*).

Ramsdell L.S. An X-ray study of the system K₂SO₄-MgSO₄-CaSO₄. *Amer. Miner.* **1935**. Vol. 20. P. 569–574.

Rowe J.J., Morey G.W., Silber C.C. The ternary system K_2SO_4 -MgSO₄-CaSO₄. J. Nucl. Chem. **1967**. Vol. 29 (4). P. 925-942.

Russo M., Campostrini I., Demartin F. I minerali di origine fumarolica dei Campi Flegrei: Solfatara di Pozzuoli (Napoli) e dintorni. Micro. 2017. Vol. 17. P. 122–192.

Sejkora J., Kotrlý M. Sulfáty vysokoteplotni oxidačni minerálni asociace; hořici odval dolu Kateřina v Radvanicich v Čechách. Bulletin Mineralogicko-Petrografického Odděleni Národniho Muzea v Praze. **2001.** Vol. 9. P. 261–267.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst. **1976.** A32. P. 751–767.

Shcherbakova Y.P., Bazhenova L.F. Efremovite $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ – ammonium analogue of langbeinite – a new mineral. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1989**. Vol. 118. N 3. P. 84–87 (*in* Russian)

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- and phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020.** Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Solid solutions amd exsolutions. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 713–727.

Shimobayashi N., Ohnishi M., Miura H. Ammonium sulfate minerals from Mikasa, Hokkaido, Japan: boussingaultite, godovikovite, efremovite and tschermigite. *J. Miner. Petrol. Sciences.* **2011**. Vol. 106. P. 158–163.

Speer D., Salje E. Phase transitions in langbeinites I. Crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type $M^{++}_{2}K_{2}(SO_{4})_{3}$, $M^{++} = Mg$, Ni, Co, Zn, Ca. *Phys. Chem. Miner.* **1986.** Vol. 13. P. 17–24.

Stewart F.H. Marine evaporates: Data of Geochemistry. Geological Survey Professional Paper 440-Y. Washington, **1963**. 52 p.

Stoiber R.E., Rose W.I. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. Vol. 38. P. 495–516.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. Amer. J. Sci. **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

Szakáll S., Kristály F. Ammonium sulphates from burning coal dumps at Kolmó and Pécs-Vasa, Mecsek Mts., South Hungary. *Mineralogia, Special Papers*. **2008**. Vol. 32. P. 154.

Tesfaye F., Lindberg D., Moroz M., Hupa L. Investigation of the K-Mg-Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase transformations in renewable-energy power plants. *Energies.* **2020**. Vol. 13. Paper N 5366.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 p.

Trussov I.A., L.L. Male, Driscoll L.L., Sanjuan M.L. Synthesis and structures of sodium containing

 $K_{2-x}^{++}Na_xMg_2(SO_4)_3$ langbeinite phases. J. Solid State Chem. 2019. P. 37–46.

Vergasova L.P., Filatov S.K. Minerals of volcanic exhalations – a new genetic group (after the data of Tolbachik volcano eruption in 1975–1976). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **1993**. Vol. 122. N 4. P. 68–76 (*in Russian*).

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcan. Seismol.* **2016**. Vol. 10. N 2. P. 71–85.

Vishnyakov A.K., Moscovskiy G.A., Goncharenko O.P., Vafina M.S., Vershinin D.S., Sopivnik I.V. Mineral composition of halogenous rocks of the Nivensky hollow of the Kaliningrad-Gdansk saliferous basin and condition of their formation. *Lithosphere*. **2016**. N 4. P. 102–113 (*in Russian*).

Vlokh R., Giryk I., Vlokh O.V., Skab I., Say A., Uesu Y. Once more about "forbidden" domain structure and the isolated point in $K_2Cd_{2x}Mn_{2(1-x)}(SO_4)_3$ langbeinites. *Ukrain. J. Phys. Optics.* **2004**. Vol. 5. N 4. P. 141–146.

Yamada N., Maeda M., Adachi H. Structures of langbeinite-type K₂Mg₂(SO₄)₃ in cubic and orthorhombic phases. *J. Phys. Soc. Japan.* **1981**. Vol. 50. P. 907–913.

Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertz D., Hack K., Müller M. Crytical thermodynamic evaluation of the binary sub-systems of core sulfate system Na₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-CaSO₄. *Calphad.* **2021**. Vol. 72. Paper N 102313.

Zambonini F, Carobbi G. Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attivita del Vesuvio, del composto $Mn_2K_2(SO_4)_3$. Prendiconti della Regia Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli. **1924.** Vol. 30. P. 123–126.

Zapeka B., Klymiv I.M., Teslyuk I. Phase transitions in as-grown $K_{0.2}Rb_{1.8}Cd_2(SO_4)_3$ langbeinite crystals: a birefringence study. Ukrain. J. Phys. Optics. **2013**. Vol. 14. N 2. P. 70–73.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. J. Volcan. Geotherm. Res. 2014. Vol. 285. P. 136–149.

Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit, K₂Mg₂(SO₄)₃. Acta Cryst. 1957. Vol. 10. P. 409–413.

Zuckschwert S. Langbeinit, ein neues Kaliummagnesiumsulfat. In: Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie. Sitzungsberichte der Bezirksvereine. Bezirksverein für Sachsen und Anhalt. Sitzung in Stassfurt, den 19. April 1891. Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang. **1891**. P. 354–356. = ИСТОРИЯ НАУКИ =

СПОР О ШУНГИТЕ

© 2022 г. д. чл. О. В. Мартиросян*

Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия *e-mail: mov@ginras.ru

> Поступила в редакцию 01.03.2022 г. После доработки 15.03.2022 г. Принята к публикации 07.04.2022 г.

В статье проводится анализ взглядов ученых XIX в. А.А. Иностранцева, К.И. Лисенко и В.Ф. Алексеева о составе, физико-химических свойствах "блестящей разности" (шунгита) из Шуньгского месторождения и его практической ценности в качестве топлива. Основное внимание уделено сравнению полученных ими экспериментальных данных. Выявлен ряд важных особенностей, связанных со спецификой исследований, где наряду со стандартными методами исследований состава и технологических параметров для оценки породы как топлива, А.А. Иностранцевым впервые были применены петрографический метод и определение электропроводности.

Ключевые слова: Черная Олонецкая земля, антрацит, шунгит, Шуньгское месторождение, антраксолит

DOI: 10.31857/S0869605522030066

ВВЕДЕНИЕ

Открытие в Олонецкой губернии необычной углеродсодержащей породы, утверждение в научной литературе ее названия от "горючей земли Чалмужан", "черный аспид" или "Олонецкий антрацит" до "шунгит", "антраксолит", изучение ее вещественного и минерального состава, строения, а также практического использования, имеет долгую историю (Калинин, 1990; Голубев, 2006; Бискэ, 2009; Первунина, 2009; Kovalevski et.al., 2001; Филиппов, 2004, 2013).

Известно, что в 1842 г. горный инженер Н.И. Комаров, основываясь на предположения академика Н.Я. Озерецковского (1792), о возможном нахождении в Олонецкой губернии аспида или земляного угля, указал два места нахождения "землистого антрацита": одно "близ деревни Шуньги, другое у залива Святухи" (Комаров, 1842, с. 203). В провинции, где нет угля, это были важные находки, но тогда они не заинтересовали лиц, могущих начать добычу такого полезного ископаемого. Толчком к его активному изучению стала подготовка к войне с Османской империей (1877–1878). Шуньгским месторождением (рис. 1) заинтересовалось Морское министерство. Перспектива добычи угля вблизи Петербурга была очень заманчива. Образцы "Олонецкого антрацита" были направлены для испытаний в лабораторию Александровского пушечного завода, а часть была выделена, по просьбе А.А. Иностранцева, для Геологического кабинета Санкт-Петербургского университета. Образцы также были переданы профессору Горного института, специалисту по химии углей К.И. Лисенко. Спустя время при разработке собственных аналитических и калориметрических методов испытаний углей им заинтересовался ученик К.И. Лисенко – В.Ф. Алексеев. Первые результаты исследований "угля" были доложены А.А. Иностранцевым в ноябре 1876 г. на заседании



Рис. 1. Географическое положение Шунгского месторождения и "блестящая разность" (шунгит). **Fig. 1.** Geographic location of the Shunga deposits and shungite.

Санкт-Петербургского общества естествоиспытателей, где он заявил, что "достоинство его, как материала, могущего служить как топливо, очень низкое" (Иностранцев, 1876, с. 7). После его слов в научной литературе того времени разгорелась дискуссия о природе странного "антрацита", который не обладает способностью горения.

Автор предлагает на основе публикаций А.А. Иностранцева, К.И. Лисенко и В.Ф. Алексеева (рис. 2) провести анализ их взглядов и сравнение результатов проведенных экспериментов по выяснению состава и физико-химических свойств "блестящей разности" (шунгита) из Шуньгского месторождения (рис. 1) и его практической ценности в качестве топлива. До сих пор раннему этапу исследований шунгита не уделялось должного внимания в литературе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведенные А.А. Иностранцевым испытания для двух выделенных им разновидностей шунгита показали: значительное количество золы (для землистой разновидности – 64.34%, плотной – 32.68%), низкое содержание горючего вещества (от 35 до 67%) и присутствие серного колчедана. Это позволило сделать вывод, что как "по своим физическим качествам, так и по составу эту породу мы не имеем право назвать каменным углем; характер же золы прямо указывает на то, что мы имеем дело здесь с глинистым сланцем, богатым углеродом, который, судя по трудной сгораемости его, находится здесь в виде графита" (Иностранцев, 1877, с. 723). Указанная им разница в содержании золы велика и свидетельствует о различном составе изученных пород, об этом он напишет позднее.

В 1877 г. К.И. Лисенко провел определение удельного веса для образца "смолисточерного цвета и блеском и раковистым изломом" (Лисенко, 1877, с. 392), а также элементный анализ, который был сделан членом Санкт-Петербургского минералогического общества И.Д. Николаевым (табл. 1). В своих первых экспериментах К.И. Лисенко указал на наличие кислорода и серы в составе исследуемых образцов. Сера не была им опре-



Рис. 2. (*a*) А.А. Иностранцев (1843–1919), (*б*) К.И. Лисенко (1839–1903), (*в*) В.Ф. Алексеев (1852–1919). **Fig. 2.** (*a*) А.А. Inostrantsev (1843–1919), (*б*) К.I.Lysenko (1839–1903), (*в*) V.F. Alekseev (1852–1919).

делена, но он считал, что "содержание ее по-видимому значительно" (Там же, с. 394). В выводах о технологическом значении изучаемой породы К.И. Лисенко высказал предположение, что блестящую разность "нужно пока исключить (...), так как она встречается только в виде включений" (Там же, с. 393). Однако начало резкой полемике положила другая статья К.И. Лисенко. В ней впервые было проведено сравнение удельного веса блестящей разности (как для природного образца, так и "в порошке после выкипячивания") с таковым графита и антрацита (табл. 1). Он первым провел эксперименты по обработке сильными окислителями (азотной кислотой и бертолетовой солью) и выяснил, что графитовой кислоты не образовалось. На основании полученных данных сделал вывод, что по удельному весу вещество отличается от антрацитов, но по химическим свойствам близок к нему, и "должно быть принято за одну из наиболее плотных разновидностей аморфного углерода" (Лисенко, 18796, с. 38).

Неоднократно появляющиеся в газетах сенсационные сообщения об открытии залежей каменного угля на Севере и статьи К.И. Лисенко побудили А.А. Иностранцева к необходимости проведения более детальных исследований. В 1879 г. была опубликована его работа "Новый крайний член в ряду аморфного углерода". В ней были рассмотрены все результаты оппонента и аргументированно доказана их необоснованность. Впервые на основе петрографического описания шунгитоносных пород А.А. Иностранцев предложил их классификацию, выделив четыре разновидности, различающиеся по внешним признакам. Им было установлено, что все остальные разности отличаются от блестящей только содержанием золы и серного колчедана, но при этом "представляют то же состояние углерода" (Иностранцев, с. 331). Он подверг сомнениям расчеты К.И. Лисенко по азоту, кислороду и отсутствию в составе породы серы. Хотя сам утверждал: "Серы в этой блестящей разности совершенно не содержится" (Там же, с. 323). Поскольку в элементном составе, определенном К.И. Лисенко, по мнению А.А. Иностранцева была допущена ошибка, он сделал вывод, что и теплородная способность вычислена неверно. А.А. Иностранцев критиковал оппонента за недостаточную просушку исследуемого вещества, которая привела к ошибке в определении водорода. Водород воды был отнесен к водороду, находящемуся в веществе. В своей работе, он решил определить, какое количество воды содержится в блестящей разности, и наоборот, сколько воды она может поглотить. Эксперименты

а 1. Сравнение экспериментальных данных К.И. Лисенко, А.А. Иностранцева и В.Ф. Алексеева для шунгита	Comparison of experimental data of K.I. Lysenko, A.A. Inostrantsev and V.F. Alekseev for shungite
ЛИЦ	le 1.
	-

Габлиц: Гable 1.	a 1. Сравнение экспери Comparison of experime	imeнтали intal data	ьных данн 1 of K.I. Ly	tых К.И. 'senko, A	Лисенко .A. Inostr	, A.A. Инс antsev and	остранцен V.F. Alek	за и В.Ф. Ал seev for shur	тексеева дл ngite	я шунгита	-	
Ъгод	Усповия		Элементь	ный анал	из, мас. 9	%	Впаж-			Физиче	еские свойств	-
публи- кации	- эксперимента/ вещество	С	Н	Z	0	S	HOCTb, Mac. %	Зола, мас. %	удельный вес, г/см ³	дость	электропро- водность, Сим/м	теплопро- водная способность
	-	-	_		_	К.И.Лисе	HKO	_		_	_	
1877	Высушенный	94.2	0.83	4	97	Не опр.	5.1	2.22	1.846	Не опр.	He onp.	7520 ед. т
1879a	при 102 °С					0.35-0.46			1.92			
1876	Грушевский антрацит	90.00	1.56	0.75	2.05	1.62	2.44	2.33	1.7			7540 ед. т
1879a	Графит	-	_		Не оп	ċ	_		2.2-2.3			Не опр.
	-				Υ	.А. Иностр	анцев	-		_	_	
1879	С водой	90.50	0.40	0.41	0	0	7.76	1.01	1.841	3.5-4.0	74	0.1922
	Без воды	98.11	0.43	0.43	0	0	0	1.09	1.981	Не опр.	He onp.	
1885	Антрацит	До 94	1.25 - 4.18	1.34 -	-5.47	Не опр.	Не опр.	1.58 - 10.20	1.4 - 1.7	2-2.5	54000	0.1899
1879	Графит	_	-		Не оп	ċ	_		1.9–2.3	1–2	22.14	0.1904
	-					В.Ф. Алек	ceeb	-		_	-	
1886	Сушеный над H_2SO_4	93.45	0.99	0.70	4.68	0	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	7120 ед. т.
	Не сушеный	89.82	1.16	0.70	6.11	0	1.87	2.02				7434 ед. т.
	Грушевский антрацит	90.64	1.51	1	92	1.78	3.50	1.82				7323 ед. т.
1887	Туруханский графит	97.73	0.41	3.	86	0	0.41	0.5	1.87 - 2.2			7735
	-	-	-		Col	временные	данные	-		_	-	
2013	Шунгиг	97.52	0.66	0.81	0.68	0.33	Не опр.	He onp.	1.7-2.0	3-4.5	4762	Не опр.

126

показали, что вещество выделяет воду с большим затруднением. При сравнении содержания воды у блестящей разности (7.76%) и известных в то время антрацитов (6.60% или меньше) А.А. Иностранцев установил, что изучаемая блестящая разность отличается от последних. Эксперимент с поглощением воды показал, что вещество в течение 330 суток поглотило 9.28% воды. На основании этих данных был сделан вывод о гигроскопичности блестящей разности. Опыты по сгоранию порошка блестящей разности показали, что она хорошо горит только при сильной струе кислорода, "но коль скоро на ничтожную величину приходилось уменьшить скорость истечения кислорода – углерод моментально потухал" (Там же, с. 324). Сравнение времени полного сгорания 1 грамма порошка блестящей разности (9 ч) и графита (3.5 ч), показало, что первый сгорает очень трудно. Отношение к сильным окислителям, так же как и у К.И. Лисенко, показало, что "он не дает графитовой кислоты, а относится к ним как аморфный уголь" (Там же, с. 332). Теплотворную способность блестящей разности определял Р.Э. Ленц (1833–1903), который использовал калориметр Бунзена (R.W. Bunsen; 1811– 1899). На основе полученных данных А.А. Иностранцев сделал итоговый вывод, что исследуемое вещество аморфно, и "в ряду аморфного углерода он стоит самым крайним наиболее богатым углеродом из всех известных нам членом этого ряда" (Там же, с. 337). Длинное название этой породы побудило А.А. Иностранцева дать новое наименование. В 1885 г. в учебнике "Геология. Общий курс лекций" "породу черного цвета с сильно алмазно-металлическим блеском, переходящим в алмазный" он впервые назвал "шунгитом" (Иностранцев, 1885, с. 130).

Вывод А.А. Иностранцева привел к спору о том, чем же все-таки является изучаемая блестящая разность из Шуньги. К.И. Лисенко в ответной статье подверг сомнению эксперименты А.А. Иностранцева по определению и поглощению воды и сам вывод о гигроскопичности, а также критиковал его за сушку исследуемого вещества при 150 °C, поскольку для определения влажности вполне достаточно нагревать вещество до 100 °C, а более высокие температуры могут привести к его окислению (по аналогию с углями). К тому же проводить сушку в кусках, как это делал А.А. Иностранцев, К.Н. Лисенко считал не целесообразным. Размер кусков, упоминаемых в работе А.А. Иностранцева, достигал 5 мм. К.Н. Лисенко, обвинив А.А. Иностранцева в том, что тот в блестящей разности не определил серу, провел серию экспериментов по ее определению (табл. 1). В заключении своей статьи К.Н. Лисенко остался при прежнем выводе: "Шунгское горючее, представляя вещество, аналогическое обыкновенным ископаемым углям, отличается от них по составу в отношении количественном, а не качественном..." (Лисенко, 1879а, с. 354).

В 1886 г. В.Ф. Алексеев сообщил результаты определения теплотворной способности и элементного анализа различных углей и графитов, в том числе и "шунгского угля" (Алексеев, 1886). По полученным данным он был склонен считать изучаемую породу антрацитом. В.Ф. Алексеев критиковал А.А. Иностранцева за то, что он называл породу в своей статье "углеродом", именуя "ожесточенным врагом шунгинского угля" (Там же, с. 482). К сожалению, он не описал внешний вид исследуемых образцов. В.Ф. Алексеев, так же как и К.И. Лисенко, считал, что высушивать образцы нужно только до 100 °С. По его мнению, при более высоких температурах может выделяться не только вода, которая удерживается механически, но и химически соединенная. Признавая, что гигроскопичность является важным признаком для характеристики углей, В.Ф. Алексеев считал, что А.А. Иностранцев просто не сравнил в этом отношении блестящую разность с другими углями и полагал, что "шунгский уголь принадлежит к наименее гигроскопичным" (Там же, с. 483). На основе проведенного опыта по скорости сгорания В.Ф. Алексеев оценил "шунгский уголь" как топливо очень высоко.

А.А. Иностранцев, не желая мириться с резким тоном в замечаниях оппонента, написал письмо редактору *Горного журнала*, где еще раз привел убедительные доказательства ошибочности суждений В.Ф. Алексеева (что блестящая разность абсолютно схожа с антрацитами) и сомнительности его опытов (Иностранцев, 1886). Поскольку В.Ф. Алексеев отрицал возможность выделения блестящей разности как "нового крайнего члена в ряду аморфного углерода", А.А. Иностранцев указал, что он не одинок в своих суждениях. А. Зауер (G.A. Sauer, 1852–1932) также принял найденное в слюдисто-сланцевой формации Эрцгебирга (Штоленберг, Саксония) вещество за особую разновидность аморфного углерода, тождественную с описанной им из Шуньги (Sauer, 1885). Таким образом, "есть и другие исследователи, так думающие" (Иностранцев, 1886, с. 504). В полемике с А. Зауером, назвавшим новый вид "графитоидом", А.А. Иностранцев отстоял свое название "шунгит", поскольку первый "может ввести в заблуждение о большой близости ископаемого к графиту, тогда как он из разностей аморфного углерода" (Там же).

ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимосвязи между физико-химическими особенностями угольного вещества и его технологическими свойствами способствует правильному прогнозу качества угля. Это понимали и участники вышеописанной полемики. Пробоподготовка (сушка), данные элементного анализа (С, H, N, O, S) и различные физико-химические свойства подверглись тщательному изучению (насколько это можно было сделать в то время) и обсуждению.

Элементный анализ. Если методика определения углерода и водорода (основных элементов органического вещества) была более или менее отработана, то методы определения гетероэлементов (N, S, O) в описываемый период еще не были универсальными. А.А. Иностранцев азот определил по методу Вилля (H. Will; 1812-1890)-Варрентрапа (F. Warrentrapp; 1815–1877), а серу – сплавлением с едким калием и окислением селитрой. К.И. Лисенко для определения серы использовал методы Эшка и Зауфа, и считал метод, используемый А.А. Иностранцевым, неточным, и отсутствие серы у последнего объяснял ошибкой определения. А.А. Иностранцев не определил кислород в блестящей разности, а К.И. Лисенко утверждал, что он там есть, но нашел его в сумме с азотом и по разности, ссылаясь на то, что "прямые определения азота вообще редко делаются в углях, кислород же определяется по недостатку во всех органических веществах" (Лисенко, 1879а, с. 344). Также он писал "Мне лично не было никакой надобности определять азот" (Там же). В.Ф. Алексеев азот определял по методу, разработанному в 1883 г. датским химиком Й. Кьельдалем (J. Kjeldahl; 1849–1900). Этот метод был разработан на основе метода Вилля-Варрентрапа и, в усовершенствованном виде, применяется и поныне. Интерпретируя данные по малому содержанию водорода, К.И. Лисенко заметил, что это вещество отличается от обыкновенных антрацитов, но считал, что данные элементного состава "просто условные; следовательно, малое содержание водорода в Шунгском угле не могло служить серьезным затруднением к названию его антрацитом" (Лисенко, 1879а, с. 344). А.А. Иностранцев, напротив, считал, что нет таких антрацитов, "которые бы содержали так мало водорода" (Иностранцев 1879, с. 316) и "нет до сих пор такого богатого углеродом как исследованный нами [шунгит]" (Там же, с. 332). Сравнивая данные по углероду и водороду для "шунгского угля" (С 93.40 мас. %, Н 0.99 мас. %), В. Ф. Алексеев утверждал, что исследуемое им вещество схоже с антрацитом (С 97.60 мас. %, Н 0.70 мас. %), описанным Ж.-Б. Дюма (J.-B. Dumas; 1800-1884). При этом В.Ф. Алексеев указал, что тот из-за низкого содержания водорода "не находит нужным выделять его из антрацитов или признавать за особое видоизменение углерода" (Алексеев, 1886, с. 483). Сравнение данных элементного анализа, полученных участниками полемики, с современными значениями (табл. 1) показывает, что данные по углероду, водороду и азоту сопоставимы у А.А. Иностранцева, в то время как у К.И. Лисенко и В.Ф. Андреева значения по углероду несколько занижены, а по водороду повышены по сравнению с современны-

128

ми значениями. При этом, данные по кислороду сравнить невозможно, поскольку либо он не был определен (у А.А. Иностранцева), либо данные представляют собой значение вычисленное по разности (у В.Ф. Алексеева), либо он входит в общее содержание с азотом (у К.И. Лисенко). Заметим, что данные К.И. Лисенко по сере сопоставимы с современными. Таким образом в этой части спора он оказался прав, указывая, что используемый А.А. Иностранцевым метод определения серы был неточен.

Теплотворная способность. Разные величины теплотворной способности у В.Ф. Алексеева и А.А. Иностранцева объясняются разными методами их определения и, к сожалению, сравнить их невозможно. В.Ф. Алексеев на основе своих опытов и сравнения с теплотворной способностью других исследуемых им углей сделал заключение о том, что "рассматриваемый уголь становится в один ряд с антрацитами, и делать из него какой-то новый вид углерода мы не имеем никакого права" (Там же, с. 485). А.А. Иностранцев, сравнивая свои значения теплоемкости блестящей разности с таковыми графита и антрацита, утверждал, что ее значение "ставит наш углерод в один ряд, как с графитом, так и с аморфными углями" (Иностранцев, 1879, с. 337). Разноречивые мнения А.А. Иностранцева и В.Ф. Алексеева о применимости шунгской породы в качестве топлива, можно объяснить тем, что для опытов по сгоранию брались разные образцы. Заметим, в работе В.Ф. Алексеева отсутствует описание исследуемых образцов, есть только упоминание, что "Все мои исследования произведены с углем из коллекции г-на Конткевича" (Алексеев, 1886, с. 484). Испытания шунгитоносной породы как топлива продолжались вплоть до 1936 г.

Влажность. Экспериментами по выделению и поглощению "шунгитом" воды (не просто определению влажности, как К.И. Лисенко и В.Ф. Алексеев) А.А. Иностранцев обратил внимание на возможную роль воды в структуре шунгита.

Удельный вес. Значения удельного веса блестящей разности у К.И. Лисенко и А.А. Иностранцева совпадают и сопоставимы с современными данными (табл. 1). Однако они по-разному интерпретировали этот результат. Оба исследователя считали, что значение удельного веса шунгита отлично от такового у антрацитов, но первый полагал, что оно лежит между графитом и антрацитом, а второй склонялся к тому, что оно "стоит ближе к графиту" (Иностранцев, 1879, с. 334).

Электропроводность. А.А. Иностранцев первым решил провести эксперименты по определению электропроводности блестящей разности. С этим он обратился к физику И.И. Боргману (1849–1914), который в 1877 г. защитил диссертацию по теме "О гальваническом сопротивлении углей при различных температурах", основанную на собственных опытах. Сравнивая полученные результаты электропроводности блестящей разности с таковой графита и антрацита, А.А. Иностранцев установил, что у блестящей разности она слабее, чем у первого, но значительно превосходит таковую последнего (табл. 1). Опыты проводились с природными образцами, содержащими воду, и именно вода, находящаяся в микроскопически мелких порах, по мнению ученого, могла уменьшать электропроводность. Изучение электропроводности блестящей разности в дальнейшем послужило основой при создании диагностических критериев разделения высших и низших антраксолитов.

Генезис. В полемике практически не затрагивались вопросы происхождения шунгской породы. В.Ф. Алексеев вообще не упомянул о нем. А.А. Иностранцев считал, что данный "аморфный углерод произошел от разложения растений" (Иностранцев, 1879, с. 338) и, "чем древнее остаток растений, тем он должен быть богаче углеродом" (Там же, с. 339), поэтому "изучаемый нами аморфный углерод принадлежит к гуронской формации" (Там же) и "носит все признаки сильной метаморфизации (Там же, с. 341). То есть А.А. Иностранцев считал изученные породы раннепротерозойскими. К.И. Лисенко по этому поводу писал: "Вопрос о зависимости между относительной древностью осадочных пород и свойствами находящихся в них углей, я оставлю без разбора, так как по крайнему моему разумению он серьезного практического значения не имеет, как и большинство геологических наведений. С практической точки зрения все равно — находится ли Шунгский уголь в гуронской формации или в каменноугольной" (Лисенко, 1879а, с. 353).

выводы

Таким образом, каждый из исследователей — К.И. Лисенко, В.Ф. Алексеев и А.А. Иностранцев — по-своему подошел к решению задачи идентификации шунгской породы и возможности использования ее в качестве топлива. В то время главными технологическими параметрами, определяющими потребительские свойства угля как топлива, были содержание минеральных примесей, влаги, выход летучих веществ, теплота сгорания и содержание общей серы. Трудность создания классификации углей по элементному анализу из-за отсутствия резких границ между главными элементами С, H, O, N, S, привела к тому, что этот параметр носил второстепенный характер. Именно на перечисленные критерии при сравнении шунгской породы с антрацитом и графитом опирались К.И. Лисенко и В.Ф. Алексеев как химики-технологи, отнесшиеся к ней несколько шаблонно. Они настаивали на аналогии шунгита с антрацитом. На сегодняшний день уже известно, что это неверно. С помощью методов рентгеновской дифрактометрии, рамановской спектроскопии и методами электронной микроскопии установлено, что структура шунгита и антрацита различна (Калинин, 1990; Голубев, 2006; Kovalevski et al., 2001; Филиппов, 2013).

В данном споре о составе, свойствах и применимости в качестве топлива блестящей разности из Шуньгского месторождения ближе к истине оказался А.А. Иностранцев. Он был убежден, что "олонецкий антрацит" не является антрацитом, и твердо стоял на своих позициях, подкрепляя их многочисленными экспериментальными данными. Порой он использовал новые методы исследования (определение электропроводности), а также предложил, используя петрографический метод, типизацию шунгских пород, которая до сих пор сохраняет свое значение. Его идеи не остались незамеченными, а результаты исследований в дальнейшем только подтверждались различными исследователями.

В современных исследованиях по проблеме шунгита можно найти влияние идей, гипотез и экспериментальных результатов, полученных предшественниками, анализ которых показывает единство прошлого и настоящего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.Н. Теплопроизводительная способность и состав ископаемых углей из различных месторождений Российской Империи // Горный журнал. **1886**. Кн. 9. С. 482–487.; Продолжение // Там же. **1887**. Кн. 1. С. 87–121.

Бискэ Н.С. Является ли "шунгит" А. А. Иностранцева антрацитом // Идеи А.А. Иностранцева в геологии и археологии. Геологические музеи: материалы науч. конф. СПб.: Изд-во СПГУ, **2009**. С. 27–30.

Голубев Е.А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, **2006**. 154 с.

Иностранцев А.А. О черной земле около селения Шунга // Тр. СПб. об-ва естествоисп. 1876. Т. 7. Проток. засед. отд. геол. и минерал. С. 7.

Иностранцев А.А. Геологический очерк Повенецкого уезда Олонецкой губернии и его рудных месторождений. СПб.: тип. ИАН, **1877**. 728 с.

Иностранцев А.А. Новый, крайний член в ряду аморфного углерода // Горн. журнал. **1879**. № 5/6. С. 314–342.

Иностранцев А.А. Геология: Общий курс лекций, чит. студентам С.-Петерб. ун-та: В 2 т. СПб.: тип. М. М. Стасюлевича, 1885–1887: Т. 1. Современные геологические явления (динамическая геология), петрография и стратиграфия. **1885**. 494 с.

Иностранцев А.А. Еще о шунгите // Горн. журнал. 1886. № 12. С. 500-505.

Калинин Ю.К. Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования // ЗРМО. **1990**. Ч. 119. № 5. С. 1–8. *Комаров Н.И.* Геогностические примечания к карте Олонецкого округа // Горный журнал. **1842**. № 2. С. 171–219.

Лисенко К.И. Исследование антрацита из окрестностей села Шунги на берегу Онежского озера, в Олонецкой губернии // Горн. журнал. **1877.** Кн. 12. С. 392–394.

Лисенко К.И. По поводу статьи А. Иностранцева: "Новый крайний член в ряду аморфного углерода. // Горн. журнал. **1879а**. Кн. 9. С. 342–354.

Лисенко К.И. Шунгинское ископаемое горючее есть-ли антрацит? // Горн. журнал. **18796**. Кн. 4. С. 33–39.

Озерецковский Н.Я. Путешествие по озерам, Ладожскому и Онежскому. СПб.: тип. ИАН, **1792.** 335 с.

Первунина А.В. А. А. Иностранцев у истоков научного знания о шунгитах // Идеи А. А. Иностранцева в геологии и археологии. Геологические музеи: материалы науч. конф. СПб.: Изд-во СПГУ, **2009**. С. 50–54.

Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Карелии: черная Олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит. Петрозаводск: КарНЦ РАН, **2004**. 488 с.

Филиппов М.М. Антраксолиты. СПб: ВНИГРИ, 2013. 296 с.

Dispute About The Shungite

O. V. Martirosyan*

Geological Institute RAS, Moscow, Russia *e-mail: mov@ginras.ru

The article analyses works of scientists of the XIX century: A.A. Inostrantsev, K.I. Lysenko and V.F.Alekseev, their views on the nature of the glistening rock of Shunga deposit and its practical value as a fuel. The main attention is attracted to comparison of their experimental data. There was revealed a number of important peculiarities in their researches. Together with standard methods of investigating the composition and technological parameters to evaluate the rock as a fuel, A.A.Inostrantsev has used, for the first time, petrographic microscopy and determination of electrical conductivity.

Keywords: Black Olonets Land, anthracite, shungite, Shunga deposit, anthraxolite

REFERENCES

Alekseev V.F. Thermal capacity and composition of fossil coals from various deposits of the Russian Empire. *Mining Journal.* **1886**. N. 9. P. 482–487; Continued. Ibid. **1887**. N. 1. P. 87–121 (*in Russian*).

Biske N.S. Is "shungite" A.A. Inostrantsev anthracite. In: Ideas of A.A. Inostrantsev in geology and archeology. Geological Museums: Proceedings of scientific conf. Saint Petersburg: Publishing house of Saint-Petersburg State University, **2009**. P. 27–30 (in Russian).

Golubev E.A. Supramolecular structures of natural X-ray amorphous substances. Ekaterinburg: Ural Branch RAS, **2006**. 154 p. (*in Russian*).

Inostrantsev A.A. On the black earth near the village of Shunga. Proc. SPb. Society of Naturalists. **1876**. V. 7. Proto. sat. of Dept. of Geology and Mineralogy. P. 7 (*in Russian*).

Inostrantsev A.A. Geological sketch of Povenets uyezd Olonetskaya gubernia and its ore deposits. SPb: type. St. Petersburg IAN, **1877**. 728 p. (*in Russian*).

Inostrantsev A.A. A new, extreme member in the series of amorphous carbon. *Mining Journal.* **1879**. N 5/6. P. 314–342 (*in Russian*).

Inostrantsev A.A. Geology: General Course of Lectures, read for students St.-Petersburg University: in 2 vols. Saint-Petersburg: typ. M.M. Stasulevich, 1885-1887: Vol. 1. Modern geological phenomena (dynamic geology), petrography and stratigraphy. **1885.** 494 p. (*in Russian*).

Inostrantsev A.A. More about shungite. Mining Journal. 1886. N 12. P. 500-505 (in Russian).

Kalinin Y.K. Shungite rocks: structure, properties and areas of practical use. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1990.** Vol. 119. N 5. P. 1–8 (in Russian).

Komarov N.I. Geognostic notes to the map of the Olonetsky district. *Mining Journal.* **1842.** N. 2. p. 171–219 (*in Russian*).

Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study. Carbon. 2001. Vol. 39. P. 243–256.

Lysenko K.I. Study of anthracite from the vicinity of the Shunga village on the shore of Lake Onega, in Olonetskaya Gubernia. *Mining Journal.* **1877**. N 12. P. 392–394 (*in Russian*).

Lysenko K.I. On the article by A. Inostrantsev: "A New Extreme Member in the Series of Amorphous Carbon". *Mining Journal.* **1879**. N 9. P. 342–354 (*in Russian*).

Lysenko K.I. Shunginsky fossil fuel is there an anthracite? *Mining Journal.* **1879**. N 4. P. 33–39 (*in Russian*).

Ozeretskovsky N.Y. Journey on Lakes, Ladoga and Onega. Saint-Pertersburg: IAS, 1792. 335 p. (in Russian).

Pervunina A.V. A. Inostrantsev at the origins of scientific knowledge about shungites. In: *Ideas of A.A. Inostrantsev in geology and archeology. Geological Museums: Proceedings of scientific conf.* Saint-Pertersburg: Saint Petersburg State University, **2009**. P. 50–54 (*in Russian*).

Filippov M.M. Shungite-bearing rocks of Karelia: black Olonets Land, aspic shale, anthracite, shungite. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2004. 488 p. (*in Russian*).

Filippov M.M. Antraxolites. Saint Petersburg: VNIGRI, 2013. 296 p. (in Russian).

Sauer A. Mineralogische und petrographische Mittheilungen aus dem sächsischen Erzgebirge. Zeitschr. Dtsch. geol. Ges. 1885. Bd. 37. H. 2. S. 441-465.