НАТИСИТ Na₂TiSiO₅ – ТИПОМОРФНЫЙ МИНЕРАЛ УЛЬТРААГПАИТОВЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ЛОВОЗЕРСКОГО И ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНЫХ МАССИВОВ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ): РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СПЕЦИФИКА

© 2021 г. д. чл. И. В. Пеков^{1, 2,} *, Н. В. Зубкова¹, д. чл. Н. В. Чуканов³, В. О. Япаскурт¹, д. чл. А. Г. Турчкова¹, Д. А. Ксенофонтов¹, д. чл. Д. Ю. Пущаровский¹

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

²Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: igorpekov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2021 г. После доработки 16.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

Натисит — природная тетрагональная (P4/nmm) модификация Na₂TiSiO₅ = Na₂TiO(SiO₄) является распространенным, типоморфным минералом относительно низкотемпературных (не выше 300-350 °C) высокощелочных (ультраагпаитовых) гидротермальных образований в Ловозерском и Хибинском шелочных массивах (Кольский п-ов). Содержание натисита в ультранатриевых (Na ≥ K) жильных гидротермалитах Ловозера достигает 30 об. %, а в гидротермально измененных участках обогащенных калием пегматитов Хибин – 10 об. %, т.е. натисит может становиться породообразующим минералом, главным концентратором Ті в породе. В Ловозере натисит – первичный минерал, кристаллизовавшийся непосредственно из гидротермального раствора, а в Хибинах, наоборот, натиситовая минерализация имеет вторичный характер: главная масса натисита сосредоточена в составе псевдоморфоз по более ранним титановым минералам: ильмениту, титаниту, энигматиту, лампрофиллиту, ринкиту. Натисит обладает устойчивым химическим составом, обычно весьма близким к Na₂TiSiO₅. Важнейшим диагностическим свойством натисита является очень яркая голубая до голубовато-белой люминесценция в коротковолновых ультрафиолетовых лучах ($\lambda = 245$ нм). Впервые на природном образце (г. Расвумчорр, Хибины) определена кристаллическая структура натисита, R1 = 1.97%. Сравнительное изучение натисита и других титаносиликатов, содержащих в структуре тетрагональные пирамиды TiO₅, показало четкую обратную корреляцию между длиной существенно ковалентной связи Ti–O в титанильной группе и частотой ее валентных колебаний в ИК-спектре.

Ключевые слова: натисит, титаносиликат натрия, кристаллическая структура, ИК-спектр, титанильная связь, ультраагпаитовые пегматиты и гидротермалиты, Ловозерский щелочной массив, Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605521030084

введение

Титаносиликат натрия состава Na₂TiSiO₅ в последние годы привлекает существенное внимание благодаря полезным свойствам — в частности, как люминофор (Ding et al., 2016) и перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (He et al., 2019). Синтетический Na₂TiSiO₅ = Na₂TiO(SiO₄) известен в виде трех полиморфных модификаций – двух тетрагональных и одной ромбической. Высокотемпературная тетрагональная форма, устойчивая выше 772 °С, описывалась в литературе как HT-Na₂TiSiO₅; структура ее не изучена, а по порошковым рентгенографическим данным предполагается, что эта модификация кристаллизуется в пространственной группе $P4_2/m$ (a = 9.90, c = 9.02 Å). При 772 °C она претерпевает переход в ромбическую модификацию LT-Na₂TiSiO₅ $(Pmc2_1, a = 9.18, b = 4.81, c = 9.86 Å)$; закаленная форма HT-Na₂TiSiO₅ неизвестна (Glasser, Marr, 1979; Ziadi et al., 1996). Ромбической модификации LT-Na₂TiSiO₅ в природе соответствует минерал паранатисит (Хомяков и др., 1992; Sokolova, Hawthorne, 2002). Третья модификация Na₂TiSiO₅ – тетрагональная, характеризующаяся пространственной группой P4/nmm и параметрами элементарной ячейки a = 6.48 и c = 5.11 Å (Никитин и др., 1964; Егоров-Тисменко и др., 1978; Nyman et al., 1978). Она тоже имеет природный аналог – натисит (Меньшиков и др., 1975) – и в химической литературе начиная с конца 1970-х гг. нередко фигурирует именно под этим минералогическим названием.

В природе натисит известен только в ультраагпаитовых постмагматических телах двух гигантских щелочных массивов на Кольском полуострове – Ловозерского и Хибинского. Как новый минеральный вид он был описан в Ловозере, на горе Карнасурт, на материале всего четырех некрупных обособлений — отдельных зерен и розеток диаметром до 1.5 мм, состоящих из пластинок, которые находились в натролит-уссингитовом прожилке с чкаловитом, вуоннемитом и эгирином (Меньшиков и др., 1975). Немного позже натисит был идентифицирован в двух пегматитовых телах в Хибинском массиве – в керне скважины в долине р. Вуоннемиок и на г. Юкспор (штольня Материальная). В первом из этих проявлений он найден в виде мелкозернистых скоплений размером до 5 мм в нефелин-ортоклазовом прожилке с эгирином, лампрофиллитом, ломоносовитом, щербаковитом, виллиомитом, дельхайелитом, цирсиналитом и пектолитом, а во втором единственное обособление натисита, тоже мелкозернистое, имеющее в поперечнике 1 см, обнаружено в титанит-амфибол-нефелиновом пегматите с апатитом и более поздней ассоциацией эгирина, пектолита, канасита, лампрофиллита, эвдиалита, накафита, натрофосфата (Хомяков, Кобяшев, 1979). Отметим, что позже в этом же юкспорском образце в тесном срастании с натиситом был установлен его ромбический диморф, получивший название паранатисит (Хомяков и др., 1992). Еще одна хибинская находка натисита была сделана Ю.П. Меньшиковым в керне скважины на г. Коашва, где этот минерал встречен в виде мелких пластинчатых кристаллов, ассоциирующих с ершовитом, натролитом и пектолитом в эгирин-содалит-нефелинортоклазовом пегматитовом прожилке (Яковенчук и др., 1999). Таким образом, на протяжении четверти века со времени открытия натисита были опубликованы данные только о четырех его находках, и во всех случаях этот титаносиликат был зафиксирован в незначительном количестве. Как результат, натисит в тот период считался крайне редким минералом.

Представления о распространенности натисита принципиально изменились после обнаружения у него в 1995 г. одним из авторов настоящей работы (И.В.П.) замечательного свойства — проявлять очень яркую голубую до голубовато-белой люминесценцию в коротковолновых ультрафиолетовых (КВ УФ: $\lambda = 245$ нм) лучах (Pekov, 2000). В середине 1990-х гг. в практику наших полевых минералогических работ на щелочных массивах Кольского полуострова вошли портативные источники КВ УФ излучения —

переносные УФ лампы, и это позволило установить, что натисит вовсе не является редкостью, а широко распространен в некоторых типах ультраагпаитовых образований в Ловозерском и Хибинском массивах, выступая в них важным акцессорным, а участками – даже породообразующим минералом (Пеков, 2001, 2005; Пеков, Николаев, 2013). То, что этот титаносиликат в течение достаточно долгого времени успешно "прятался" от исследователей, неудивительно: его индивиды и агрегаты бесцветные, белые, светло-серые или желтоватые, прозрачные или же полупрозрачные, со стеклянным до жирного блеском, обычно некрупные, так что визуально отличить натисит от окружающих его полевых шпатов, нефелина, содалита, натролита или бледноокрашенного уссингита, как правило, очень трудно.

Процитированные выше работы содержат сведения лишь об отдельных находках натисита, тогда как публикации обобщающего характера, посвященные этому минералу, до нынешнего времени отсутствовали. Настоящая статья призвана восполнить этот пробел. В ней приведены данные о распространенности и условиях нахождения натиситовой минерализации в Ловозерском и Хибинском массивах, о вариациях химического состава этого титаносиликата. Впервые на природном образце изучена кристаллическая структура натисита: ранее в структурном отношении исследовался только его синтетический аналог. Специальный раздел посвящен ИК-спектроскопическим характеристикам натисита и других силикатов с титанильными группами. Показано, что натисит является типоморфным, индикаторным минералом гидротермальных ультраагпаитовых образований, но при этом обстановки его нахождения и генетические особенности в Ловозере и Хибинах заметно различаются.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для первичной идентификации натисита в полевых и камеральных условиях, для установления его количества и характера распределения в той или иной горной породе (*in situ* и в отобранных штуфах) наиболее эффективным методом оказался люминесцентный. Особенно успешно он себя зарекомендовал при работе в подземных горных выработках. Применялись лампы, дающие КВ УФ ($\lambda = 245$ нм) излучение, поскольку в длинноволновом ультрафиолетовом (ДВ УФ) свете ($\lambda = 330$ нм) натисит не светится. Пока нами зафиксирована лишь одна находка натисита, не обладающего люминесценцией в КВ УФ лучах (подробнее см. ниже).

Химический состав натисита определен методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенном энергодисперсионным (ЭД) и волновым спектрометрами. Анализы с использованием ЭД-спектрометра выполнялись при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 0.7 нА, диаметр зонда 3 мкм. Анализы с использованием волнового спектрометра выполнялись при 20 кВ и 10 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5 × 5 мкм во избежание эффекта миграции Na в процессе анализа. Использовались следующие стандарты: Na – жадеит; Mg – диопсид; K, Si – микроклин; P – GaP; Ca – CaSiO₃; Mn – MnTiO₃; Fe – FeS₂; Ti – TiO₂, Nb – Nb, F – MgF₂. Эмпирические формулы натисита рассчитывались на 5 атомов кислорода, а в случае присутствия фтора – на (O + F) = 5 атомов на формулу (ниже – а.ф.); примесное железо при расчете формул условно принято трехвалентным, а марганец – двухвалентным (табл. 1).

Инфракрасные (ИК) спектры натисита и других обсуждаемых в статье минералов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ обр.		9151	Кдк- 1866	Кдк- 1867	8451	11722	2901		7139	Ю-7052	Ю-6777
					мас	. %					
Na ₂ O	30.32	29.77	30.93	29.79	29.92	30.74	30.39	29.47	30.69	30.38	30.45
K ₂ O									0.31	0.36	
CaO		0.05	0.04								
MnO	0.31	0.46			0.35	0.41		0.38	0.12		1.55
Fe ₂ O ₃	0.59*		0.25		0.38	0.19		1.50	0.36	0.48	1.44
SiO ₂	29.77	29.31	29.53	29.34	30.26	30.27	29.13	29.14	30.22	30.19	29.69
TiO ₂	38.93	38.04	38.29	38.68	37.96	38.63	37.97	39.62	39.45	39.26	37.15
Nb_2O_5	0.72	0.84	0.94	1.22	0.52	0.75	0.69	0.18		0.40	
Сумма	100.76**	98.47	99.98	98.97	99.39	100.99	98.18	100.29	101.15	101.33**	100.51**
	•	K	оэффици	енты фор	рмул, рас	считанни	ые на 5 ат	омов О*	**		
Na	1.97	1.98	2.03	1.96	1.96	1.99	2.02	1.92	1.98	1.96	1.99
K									0.01	0.02	
Ca		_	_								
Mn	0.01	0.01			0.01	0.01		0.01	-		0.04
Fe ³⁺	0.01		0.01		0.01	-		0.04	0.01	0.01	0.04
Si	1.00	1.00	1.00	1.00	1.02	1.01	1.00	0.98	1.01	1.00	1.00
Ti	0.98	0.98	0.97	0.99	0.97	0.97	0.98	1.00	0.99	0.98	0.94
Nb	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	-		0.01	
N⁰	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
№ обр.	7648	13538	13536	P-1868	7687	8598		Ko- 3103	ОлР- 5111а		
	•				мас	. %	•		•		
Na ₂ O	30.62	31.34	30.67	30.62	28.88	30.14	31.43	30.44	31.34	28.04	28.69
K ₂ O			0.14				0.11	0.29			
CaO							0.02	0.18		0.05	0.23
MnO			0.29				0.25	0.27		0.39	0.58
Fe ₂ O ₃			0.30		0.55	0.16	0.33	0.65		2.90*	4.69
SiO ₂	29.14	29.97	29.99	29.65	28.50	29.70	29.98	30.25	29.78	29.69	29.24
TiO ₂	39.27	39.40	39.02	39.17	41.16	39.21	38.54	37.31	38.90	35.70	36.16
Nb_2O_5								1.32		0.14	0.14
P_2O_5		0.15	0.40								
Сумма	99.03	100.84	100.81	99.44	99.09	99.21	100.66	100.71	100.02	99.09**	99.73

Таблица 1. Химический состав натисита (1-20) и паранатисита (21-22)**Table 1.** Chemical composition of natisite (1-20) and paranatisite (21-22)

	K	оэффици	енты фор	рмул, рас	считанны	ые на 5 ат	омов О**	*		
2.02	2.03	1.98	2.01	1.90	1.98	2.04	1.98	2.05	1.80	1.89
		0.01				-	0.01			
						-	0.01		-	0.01
		0.01				0.01	0.01		0.01	0.02
		0.01		0.01	_	0.01	0.02		0.07	0.12
0.99	1.00	1.00	1.00	0.97	1.00	1.01	1.02	1.00	0.98	1.00
1.00	0.99	0.98	1.00	1.05	1.00	0.97	0.94	0.99	0.89	0.93
							0.02		-	_
	—	0.01								
	2.02 0.99 1.00	K 2.02 2.03 0.99 1.00 1.00 0.99 - -	Коэффици 2.02 2.03 1.98 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 1.00 1.00 1.00 0.99 0.98 - 0.01	Коэффициенты фор 2.02 2.03 1.98 2.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 1.00 1.00 0.99 0.98 1.00 0.01 0.99 0.98 1.00	2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 1.00 0.97 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05	2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 0.01 0	Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 ат 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 1.01 1.00 1.01 1.01 1.01 1.01 1.00 0.97 1.00 0.97 - <td>Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 0.01 0.01 1.90 1.98 2.04 1.98 0.01 0.01 1.90 1.98 - 0.01 0.01 0.01 1.90 1.98 - 0.01 0.01 0.01 0.01 - 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 0.97 1.00 1.01 1.02 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 - 0.01 - 0.01 - 0.02</td> <td>Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О*** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 2.05 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.09 0.00 1.00 0.07 1.00 1.01 1.02 1.00 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 0.99 - 0.01 - 0.01 - 0.02 1.00</td> <td>Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О*** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 2.05 1.80 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 0.97 1.00 1.01 1.02 1.00 0.98 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 0.99 0.89 - - 0.01 - - 0.02 - -</td>	Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 0.01 0.01 1.90 1.98 2.04 1.98 0.01 0.01 1.90 1.98 - 0.01 0.01 0.01 1.90 1.98 - 0.01 0.01 0.01 0.01 - 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 0.97 1.00 1.01 1.02 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 - 0.01 - 0.01 - 0.02	Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О*** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 2.05 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.09 0.00 1.00 0.07 1.00 1.01 1.02 1.00 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 0.99 - 0.01 - 0.01 - 0.02 1.00	Коэффициенты формул, рассчитанные на 5 атомов О*** 2.02 2.03 1.98 2.01 1.90 1.98 2.04 1.98 2.05 1.80 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 - 0.01 0.01 - 0.01 0.01 0.01 0.01 0.01 0.99 1.00 1.00 0.97 1.00 1.01 1.02 1.00 0.98 1.00 0.99 0.98 1.00 1.05 1.00 0.97 0.94 0.99 0.89 - - 0.01 - - 0.02 - -

Таблица 1. Окончание

1-7 – Ловозерский массив: 1 и 2 – г. Карнасурт, натролит-уссингитовые прожилки (1 – зерна и розетки в уссингите, 2 – радиальный сросток кристаллов в полости уссингита); 3-7 – г. Кедыкверпахк: 3 – натролитовая жила Кедыкверпахк-5 (компактное обособление в натролите); 4 – натролитовая жила Кедыкверпахк-12 (сферолит в измененном околожильном фойяите); 5 – уссингитовая жила Кедыкверпахк-8 (сферолит в зальбанде жилы, на контакте уссингита с околожильным фойяитом); 6 – безымянная натролит-уссингитовая жила (крупный сферолит в уссингите); 7 – пегматит Палитра (зерно в составе псевдоморфозы по казаковиту).

8–22 – Хибинский массив: 8–11 – г. Юкспор, гигантский пегматит штольни Материальной (в т.ч. 8 и 10 – самостоятельные обособления в массивном пегматите, 9 – сахаровидная кайма замещения титанита, 11 – мелкие кристаллы в полости: нелюминесцирующая разновидность); 12 – г. Кукисвумчорр, Кировский рудник, ультраагпаитовый пегматит Расвумчорр-2017 (13 – сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту, 14 – хорошо ограненный кристалл в гнезде виллиомита: оригинал структурного исследования); 15 – г. Расвумчорр, подземный рудник, ультраагпаитовый пегматит Расвумчорр-2017 (13 – сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр-90 (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр-90 (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр-90 (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр у (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр у сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит Расвумчорр у (сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит расвумчорр у сахаровидная псевдоморфоза по ильмениту); 16 – г. Расвумчорр, карьер Апатитовый пегматит (тонкозернистая кайма замещения энигматита); 17 – г. Расвумчорр, карьер Центрального рудника, ультраагпаитовый пегматит тит (мелкозернистая частичная псевдоморфоза по титаниту); 18 и 19 – г. Коашва, карьер Коашва (18 – сросток пластинок в ультраагпаитовый пегматит (сферолиты в составе поликомпонентной псевдоморфозы по энигматиту). 21–22 – паранатисит: г. Юкспор, гигантский пегматит шт. Материальной (голотип: зернистый агрегат в срастании с натиситом).

Источники: 1 – Меньшиков и др., 1975; 3, 4, 15 – Пеков, 2005; 8 – Хомяков, Кобяшев, 1979; 18 – Яковенчук и др., 1999; 19 – Пеков, Николаев, 2013; 21 – Хомяков и др., 1992; 22 – Sokolova, Hawthorne, 2002; остальные анализы – данные настоящей работы.

* Пересчитано на Fe³⁺ из Fe²⁺ для унификации, а в оригинале дано как FeO: 1 - 0.53 и 21 - 2.61 мас. %. ** В сумму анализа входит также (мас. %): $1 - Ta_2O_5 0.12$; 10 - MgO 0.26 (в формуле: 0.01 Mg); 11 - F 0.39 (в формуле: 0.04 F); 21 - F 1.0, H₂O 1.6 (в формуле: 0.10 F и 0.35 OH).

*** Для ан. 11 формула рассчитана на O + F = 5, а для ан. 21 – на O + F + OH = 5. Пустая ячейка означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения, или (для литературных данных) об этом компоненте нет информации; значок "–" означает, что формульный коэффициент при округлении до второго десятичного знака составляет 0.00 (для малых примесей).

Рентгеновское исследование монокристалла натисита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на Мо*К* α -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для полной сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллическая структура минерала определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015) в рамках пространственной группы *P4/nmm* до заключительного значения *R* = 0.0197 для 201 независимого отражения с *I* > 2 σ (*I*). Кристаллографические характеристики, данные монокристального эксперимента и параметры уточнения структуры натисита приведены в табл. 2, координаты атомов и параметры атомных смещений в табл. 3, межатомные расстояния в табл. 4.

Table 2. Crystal data, data concerton information an	a structure refinement details for natisite
Формула	Na ₂ TiO(SiO ₄)
Формульная масса	201.97
Температура (К)	293(2)
Излучение и длина волны (Å)	Μο <i>Κ</i> α; 0.71073
Сингония, пространственная группа, Z	Тетрагональная, <i>Р</i> 4/ <i>nmm</i> , 2
Параметры элементарной ячейки, Å	a = 6.48461(18) c = 5.0958(2)
<i>V</i> , Å ³	214.280(15)
Коэффициент поглощения μ , мм $^{-1}$	2.394
F_{000}	196
Размеры кристалла (мм)	0.14 imes 0.28 imes 0.47
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
$\theta_{MHH} - \theta_{MAKC}$, °	3.999-30.666
Интервалы сканирования	$-9 \le h \le 9, -9 \le k \le 8, -7 \le l \le 7$
Общее число отражений	3098
Число независимых отражений	212 ($R_{\rm int} = 0.0482$)
Число независимых отражений <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	201
Определение структуры	Прямые методы
Уточнение структуры	МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	19
$R1, wR2 [I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.0197, wR2 = 0.0574
R1, wR2 [все рефлексы]	R1 = 0.0217, w $R2 = 0.0589$
GoF	1.302
$\Delta \rho_{\text{мин}} / \Delta \rho_{\text{макс}} (e/\text{\AA}^3)$	-0.31/0.64

Таблица 2. Основные кристаллографические характеристики и данные монокристального эксперимента для натисита

Table 2. Crystal data, data collection information and structure refinement details for natisite

Таблица 3. Координаты атомов и параметры их смещений $(U_{eq}, B Å^2)$ в структуре натисита Table 3. Coordinates and equivalent displacement parameters $(U_{eq}, in Å^2)$ of atoms in natisite

Позиция	x	У	Z	$U_{\rm eq}$
Ti	0.250000	0.250000	0.56517(13)	0.0079(2)
Si	0.750000	0.250000	0.500000	0.0077(3)
Na	0.500000	0.000000	1.000000	0.0157(3)
01	0.5432(2)	0.250000	0.6829(3)	0.0104(3)
O2	0.250000	0.250000	0.2324(6)	0.0138(6)

Таблица	 Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре натисита
Table 4.	Selected interatomic distances (Å) in the structure of natisite

Ti	- O2 1.696(3)
	- O1 1.9940(13) × 4
Si	- O1 1.6330(14) × 4
Na	- O1 2.3059(10) × 4
	- O2 2.5805(13) × 2

6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия нахождения натисита и краткая характеристика изученного материала

В настоящую работу вошли результаты изучения обширного каменного материала, собранного авторами (И.В.П. и А.Г.Т.) в Ловозере и Хибинах в период с 1991 по 2018 г. В образцах, отобранных в начале 1990-х гг., натисит был идентифицирован позднее при их изучении люминесцентным методом.

В **Ловозерском массиве** все находки натисита сделаны в подземных выработках лопаритового рудника Карнасурт, пройденных на горах Кедыкверпахк (главная масса материала) и Карнасурт. Здесь в ультраагпаитовых жилах и прожилках, сложенных преимущественно уссингитом и/или натролитом, а также в ореолах околожильных изменений вокруг них натисит нередко является главным, а участками и единственным титановым минералом (Pekov, 2000; Пеков, 2001, 2005).

Эти жильные тела отмечались в литературе с начала 1970-х гг. И.В. Буссен, Е.М. Еськовой, А.П. Хомяковым, Ю.П. Меньшиковым и рядом других исследователей (Буссен и др., 1978). Позже они были очень кратко охарактеризованы как "тип № 3 проявлений ультраагпаитовых пород в Ловозерском массиве" (Хомяков, 1990; Кhomyakov, 1995), а в 1990–2000-х гг. подробно изучались одним из авторов настоящей работы (И.В.П.). Поначалу эти тела были описаны как "пегматитовые жилы и прожилки ультращелочного состава" (Рекоv, 2000; Пеков, 2001), но позже результаты детального минералого-геохимического анализа заставили пересмотреть взгляды на генезис таких жил: стало понятно, что они принципиально отличаются по механизму формирования от "нормальных" ультраагпаитовых пегматитов Ловозера – продуктов фракционной кристаллизации остаточных флюидонасыщенных порций расплава в замкнутой системе (Пеков, 2006; Pekov, 2018).

Поле этих жил и прожилков приурочено к лопаритоносному расслоенному комплексу луявритов-фойяитов-уртитов в северо-западной части Ловозерского плутона. Они выполняют несколько систем субвертикальных контракционных трещин и обычно тянутся на многие сотни метров. Их мощность достигает 15 см, а в раздувах иногда доходит до 25 см. Жилы секут маломощный рудный горизонт лопаритового малиньита и вышележащие фойяит или уртит. Не более чем в полуметре ниже малиньитового горизонта, а иногда и еще внутри него, они выклиниваются книзу. Главные жилообразующие минералы — уссингит и/или натролит, в подчиненном количестве может присутствовать содалит. В одной и той же жиле иногда многократно чередуются натролитовые и уссингитовые участки. Контакты жил резкие, а во вмещающих породах, особенно в фойяитах, вокруг них практически всегда наблюдаются ореолы гидротермальных изменений (шириной до 10-20 см с каждой стороны), выражающихся в развитии натролита, содалита, виллиомита, натисита и ряда других минералов. Для самих жил характерны четкие признаки кристаллизации в свободном пространстве трещин: рост минеральных индивидов от обоих зальбандов к центру (жилы симметрично-зональны), явления геометрического отбора в краевых частях тел, цепочки остаточных полостей в осевой зоне. В отличие от "нормальных" пегматитов, описываемые жилы представляются производными геохимически открытой системы, возникшими в результате реакционного взаимодействия ультранатриевого флюида (раствора) с окружающими породами. Появление этого флюида, вероятно, обусловлено миграцией подвижных компонентов (в первую очередь H₂O, F и Na) из окружающих виллиомитсодержащих пород в зону пониженного давления – полость трещины. Источник большинства химических компонентов, слагающих минералы этих жил – это участки пород, непосредственно прилегающие к трещинам. Процесс мобилизации, перегруппировки и концентрации вещества, приведший к возникновению здесь богатой редкометальной и титановой минерализации, характеризуется локальностью: расстояния, на которые переносились эти компоненты, видимо, не превышают 15-20 см. Обилие натролита, для которого установлены верхний предел устойчивости около 300 °С и резкая предпочтительность кристаллизации из водных растворов (Breck, 1974; Пеков и др., 2004), четко говорит о гидротермальной природе описываемых жил. Мы относим их к "классическим" гидротермалитам, закономерно эволюционирующим на фоне снижения температуры. Они являются ультраагпаитовыми на всем протяжении процесса своего развития. Более подробная минералогическая и геохимико-генетическая характеристика этого жильного комплекса дана в работах (Пеков, 2006; Pekov, 2018).

Натисит образует здесь отдельные зерна размером до 2 мм, а также розетки и сферолиты диаметром до 3 мм, изредка до 1 см, врастающие в натролит, уссингит, а в наибольшем количестве — в околожильный гидротермально переработанный фойяит, уртит или малиньит. Форма индивидов минерала как правило таблитчатая или пластинчатая. В некоторых участках жил и в околожильной породе содержание натисита достигает 20–30 об. % (рис. 1). Нередко в разрезе околожильного ореола наблюдаются густые цепочки зерен натисита, вытянутые параллельно границе самой жилы (рис. 2). Спутниками натисита в разных случаях являются вуоннемит, ломоносовит, пироксеноиды ряда серандит–шизолит, содалит, виллиомит, натросилит, натрофосфат, олимпит, чесноковит, беловит-(Се), витусит-(Се), фосинаит-(Се), умбозерит, сфалерит, минералы группы нордита и рядов стенструпин-(Се)–торостенструпин и лампрофиллит–баритолампрофиллит. Натисит здесь бесцветный или серый, реже белый. Изредка в полостях уссингита наблюдаются сферические обособления коричневатосерого натисита до 5 мм в диаметре (рис. 3), чья поверхность сложена хорошо оформленными кристаллами, которые образованы гранями {101} и {001} (рис. 4, *a*).

Обильная натиситовая минерализация зафиксирована нами более чем в тридцати таких жилах и прожилках и в окружающих их ореолах гидротермально измененных пород. Наиболее крупные, "ураганно" богатые скопления этого титаносиликата связаны с уссингитовой жилой Кедыкверпахк-8 и натролитовыми жилами Кедыкверпахк-5 и Кедыкверпахк-12 (характеристику двух первых жил см. в: Pekov, 2000; Пеков, 2001). К этому же генетическому типу, несомненно, относится и натролит-уссингитовый прожилок, где натисит был впервые описан Ю.П. Меньшиковым с соавторами (1975).

При таком широком развитии в гидротермальных жилах и прожилках натисит практически отсутствует в собственно пегматитовых телах Ловозера (для которых большинством исследователей принята точка зрения, согласно которой они формируются из остаточного расплава в замкнутой системе: см. Khomyakov, 1995), в т.ч. гидротермально измененных и содержащих зачастую практически те же минеральные ассоциации, что и обсуждавшиеся выше жильные гидротермалиты. Единственное известное нам исключение – гидротермально переработанная зона крупного шлировидного ультращелочного пегматита Палитра, вскрытого подземной выработкой на той же горе Кедыкверпахк. Этот уникальный в минералогическом отношении пегматит охарактеризован в статье (Pekov, 2005). Редкие мелкие (до 0.5 мм) бесцветные зерна натисита встречены в Палитре в составе поликомпонентных псевдоморфоз по казаковиту, преимущественно сложенных манганонептунитом, линтиситом, серандитом и виллиомитом.

В Хибинском массиве натиситовая минерализация связана с ультраагпаитовыми образованиями иного типа. Здесь этот титаносиликат встречен только в пегматитовых телах, сопряженных с апатитоносным мельтейгит-уртитовым комплексом. Практически всегда натисит фиксируется в обогащенных высококалиевыми минералами дифференцированных пегматитах, локализованных в уртитах рядом с телами апатит-нефелиновых пород и рисчорритов или же прямо на контакте с ними. Наибольшее число находок этого минерала сделано нами в пегматитах, вскрытых на горе Расвумчорр (карьер рудника Центральный, подземные выработки Расвумчоррского рудника, карьер Апатитовый цирк). В пегматитах аналогичного или сходного состава натисит





Fig. 1. Natisite-rich near-selvage fragment of the ussingite vein Kedykverpakhk-8 (Mt. Kedykverpakhk, Lovozero pluton): a – in conventional light [brown mineral is steenstrupine-(Ce); upper part of the specimen is composed by a near-vein hydrothermally altered fojaite], δ – in shortwave ultraviolet (λ = 245 nm) light (natisite fluoresces blue and vuonnemite fluoresces yellow).



Рис. 2. Контакт натролитовой жилы Кедыкверпахк-12 (г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив) с натиситсодержащим гидротермально измененным уртитом (нижняя часть штуфа): a – при обычном освещении (красный минерал – виллиомит), δ – в коротковолновом ультрафиолетовом (λ = 245 нм) свете (ярким голубовато-белым люминесцирует цепочка зерен натисита, розовым – зерна витусита-(Ce) в натролите). **Fig. 2.** Contact of the natrolite vein Kedykverpakhk-12 (Mt. Kedykverpakhk, Lovozero pluton) with a natisite-bearing hydrothermally altered urtite (lower part of the specimen): a – in conventional light (red mineral is villiaumite), δ – in shortwave ultraviolet (λ = 245 nm) light (chain of natisite grains fluoresces bluish-white and vitusite-(Ce) grains in natrolite fluoresce pink).

установлен на горах Кукисвумчорр (Кировский подземный рудник), Юкспор (шт. Материальная), Коашва (керн скважин) и Суолуайв (рудник Олений ручей). А.П. Хомяковым подобные пегматиты кратко охарактеризованы в рамках "типов №№ 5–7 проявлений ультраагпаитовых пород в Хибинском массиве" (Хомяков, 1990; Кhomyakov, 1995), а нами они названы пегматитами расвумчоррского типа (Пеков, Подлесный, 2004) — по району Хибин, где эти образования наиболее широко распространены. Главными ранними породообразующими минералами таких пегматитов выступают нефелин, калиевый полевой шпат, содалит, эгирин-салит, щелочные амфиболы, в значительных количествах обычно присутствуют титанит, ильменит, лампрофиллит, эвдиалит, энигматит, фторапатит, магнетит (титаномагнетит). В состав более поздней, ультраагпаитовой ассоциации входят эгирин, пектолит, натролит, ломоносовит, баритолампрофиллит, цирсиналит, ловозерит, чкаловит, фосинаит-(Се), накафит, натисит, сидоренкит, содовые карбонаты, а также многочисленные обогащенные калием минералы – щербаковит, дельхайелит, фенаксит, фторканасит, ершовит, тинаксит, вадеит, умбит, джерфишерит, расвумит и др.

В пегматитах расвумчоррского типа натисит в основном имеет вторичный характер: главное его количество сосредоточено в составе псевдоморфоз по более ранним минералам титана. Наиболее интенсивно замещаются натиситом — с образованием сначала кайм, а затем полных псевдоморфоз — не содержащие натрия титановые минералы, и в первую очередь ильменит. Частичные и полные псевдоморфозы бесцветного или белого сахаровидного натисита по уплощенным индивидам ильменита, достигающие 5 × 3 см, зафиксированы нами в целом ряде пегматитов на горах Расвумчорр (наиболее круп-



Рис. 3. Коричневато-серые округлые обособления натисита в полости уссингитовой жилы. Гора Карнасурт, Ловозерский массив. Ширина поля снимка 1 см. Фото: Н.А. Пекова.

Fig. 3. Brownish-grey roundish aggregates of natisite in cavity of ussingite vein. Mt. Karnasurt, Lovozero pluton. FOV width: 1 cm. Photographer: N.A. Pekova.

ные и обильные — в пегматитовых телах Расвумчорр-90 и Расвумчорр-2017, вскрытых подземными выработками Расвумчоррского рудника), Юкспор и Кукисвумчорр. Типичны также псевдоморфозы (чаще всего каймы замещения) натисита по титаниту (шт. Материальная; Центральный рудник; Олений ручей) или энигматиту (Апатитовый цирк; Олений ручей), зафиксировано замещение натиситом лампрофиллита (Кировский рудник). Содержание натисита в гидротермально измененных зонах пегматитов расвумчоррского типа, таким образом, в основном лимитируется исходным количеством в них ранних титановых минералов. Участками такие пегматиты содержат до 10 об. % натисита, псевдоморфно развившегося по ильмениту или титаниту.

Первичный натисит, т.е. такой, чье образование не связано с непосредственным замещением ранних титановых минералов, присутствует практически во всех тех же хибинских пегматитах, где встречены натиситовые псевдоморфозы по ильмениту, титаниту или энигматиту, но его несопоставимо меньше, чем вторичного, входящего в состав этих псевдоморфоз. Первичный натисит образует здесь отдельные бесцветные, сероватые или желтоватые зерна до 0.5 мм, изредка до 2 мм, как правило, вросшие в агрегаты зеленого тонкоигольчатого эгирина. В гнездах виллиомита или натрофосфата встречаются его хорошо образованные прозрачные бесцветные и коричневато-желтоватые кристаллы. В пегматите Расвумчорр-2017 нами найдены тетрагональные дипирамидальные или таблитчатые (дипирамидально-пинакоидальные) кристаллы размером до 2 мм, образованные гранями {101} и {001}, иногда с гранями {110} (рис. 4, 6, 6). В мелких полостях гидротермально переработанной зоны гигантского пегматита шт. Материальной обнаружены мелкие таблитчатые (рис. 5*a*) или пластинчатые кристаллы, у которых главными габитусными являются грани пинакоида {001}, а боковые поверхности обычно образованы гранями дипирамид {101} и {111} (рис. 4, e). Отметим,



Рис. 4. Кристаллы натисита: a – Ловозерский массив, г. Карнасурт; $\delta - \partial$ – Хибинский массив: $\delta - e$ – г. Расвумчорр, e – г. Юкспор, ∂ – г. Коашва.

Fig. 4. Natisite crystals: a – Lovozero pluton, Mt. Karnasurt; $\delta - \partial$ – Khibiny pluton: $\delta - e$ – Mt. Rasvumchorr, e – Mt. Yukspor, ∂ – Mt. Koashva.

что эти кристаллы из шт. Материальной (их принадлежность к натиситу подтверждена порошковой рентгенограммой) не обладают люминесценцией в КВ УФ лучах.

Несколько особняком стоит находка натисита на карьере Коашва, разрабатывающем одноименное апатитовое месторождение на г. Коашва в юго-восточной части Хибинского массива. Здесь этот минерал в существенном количестве встречен в ядре крупного глубоко дифференцированного ультраагпаитового пегматита Коашва-2008, не относящегося к расвумчоррскому типу. Богатые агрегаты мелких (<0.2 мм) белых кристаллов натисита вместе с игольчатым пектолитом слагают удлиненные обособления размерами до 10×3 см, погруженные в гнезда виллиомита и термонатрита. Эти пектолит-натиситовые агрегаты ранее были описаны нами как псевдоморфозы по неустановленному минералу (Пеков, Николаев, 2013), сейчас же, с учетом новых данных, можно с большой вероятностью сказать, что это псевдоморфозы по ринкиту. Кристаллы натисита здесь имеют форму четырех- и восьмиугольных пластинок, будучи образованы гранями {001} (главная габитусная форма), {100} и иногда {110} (рис. 4, d и рис. 5, δ).



Рис. 5. Агрегаты уплощенных по [001] кристаллов натисита из Хибинского массива: *a* – шт. Материальная, г. Юкспор (обр. Ю-6777); *б* – пегматит Коашва-2008, г. Коашва (обр. Ко-3103; игольчатые кристаллы – пектолит). РЭМ-фотографии, изображение во вторичных электронах.

Fig. 5. Clusters of flattened on [001] natisite crystals from the Khibiny pluton: a - Mt. Yukspor, Material'naya Adit (sample IO-6777); $\delta - Mt$. Koashva, Pegmatite Koashva-2008 (sample Ko-3103; acicular crystals are pectolite). SEM (SE) images.

Химический состав

В табл. 1 приведен химический состав 20 образцов натисита из 16 проявлений в Ловозерском и Хибинском массивах. Семь из этих анализов ранее публиковались (в т.ч. четыре — нами), остальные — данные настоящей работы. По нашему мнению, эта серия анализов, охватывающая подавляющее большинство известных находок натисита, представительно характеризует состав минерала. Для сравнения в табл. 1 дан и состав паранатисита.

Главной общей особенностью химического состава натисита можно считать его относительную чистоту: у подавляющего большинства образцов он достаточно близок к идеальному Na₂TiSiO₅. Содержание каждого из большинства примесных элементов, фиксируемых рутинным электронно-зондовым анализом (K, Ca, Mg, Mn, Fe, P, F), в 18 из 20 изученных образцов натисита не превышает, даже в пересчете на оксиды, 0.7 мас. %, обычно же оно менее 0.5 мас. %. Концентрация наиболее "тяжелого" примесного компонента – Nb₂O₅ – достигает 1.3 мас. %. Если говорить о формульных коэффициентах, то содержания этих примесей находятся в пределах от 0.00 до 0.02 а.ф. Исключение составляют два образца из пегматита шт. Материальной (г. Юкспор, Хибины: ан. 8 и 11 в табл. 1), в которых содержание Fe₂O₃ близко к 1.5 мас. %, а в обр. Ю-6777 (ан. 11) зафиксировано еще и практически такое же количество MnO. Эти цифры отвечают 0.04 а.ф. Fe и Mn. Отметим, что ощутимо больше железа присутствует в составе паранатисита (2.9 и 4.7 мас. % Fe₂O₃ = 0.07 и 0.12 а.ф. Fe: ан. 21 и 22 в табл. 1), который тесно ассоциирует с натиситом, чей анализ приведен в табл. 1 под № 8.

Некоторые черты люминесцентных свойств

Как уже отмечалось, натисит обладает очень яркой (по нашим наблюдениям, одной из самых ярких у минералов вообще) голубой до голубовато-белой люминесценцией в КВ УФ ($\lambda = 245$ нм) лучах, а в ДВ УФ ($\lambda = 330$ нм) свете не люминесцирует. Среди многочисленных изученных нами образцов этого минерала только один не проявил люминесценции в КВ УФ лучах – это обр. У-6777 (рис. 5, *a*) из пегматита шт. Материальной (г. Юкспор, Хибины), анализ которого приведен в табл. 1 под № 11. Он характеризуется самым высоким среди наших образцов содержанием железа: 1.4–1.5 мас. % Fe₂O₃. Столько же железа зафиксировано в образце натисита из того же пегматита, охарактеризованном в работе (Хомяков, Кобяшев, 1979: см. ан. 8 в табл. 1), но, к сожалению, у нас нет сведений о его люминесцентных свойствах. Паранатисит не люминесцирует в УФ свете (Хомяков и др., 1992; наши данные). Мы предполагаем, что именно железо является гасителем люминесценции в натисите (и паранатисите?), а пороговая концентрация Fe, при которой происходит ее тушение, вероятно, лежит между 0.7 и 1.4 мас. % в пересчете на Fe₂O₃: так, образец Ко-3103 с г. Коашва, в котором зафиксировано 0.65 мас. % Fe_2O_3 (ан. 19 в табл. 1), по цвету и яркости свечения в КВ УФ лучах не отличается от других люминесцирующих образцов натисита.

Для синтетического аналога натисита ("фазы E") отмечалось следующее: "активированные марганцем кристаллы фазы E окрашиваются в бледно-желтый цвет и люминесцируют в желтой части спектра ($\lambda = 560$ нм) под воздействием у.-ф. возбуждения" (Никитин и др., 1964), однако никаких более детальных данных о его люминесценции, а также о том, что именно означает в данном случае термин "активированные марганцем кристаллы", найти не удалось.

Исследование природы люминесценции натисита нами начато, но оно выходит за рамки настоящей работы.

Представления о кристаллической структуре натисита до сих пор базировались только на данных, полученных для синтетического тетрагонального титаносиликата $Na_2TiO(SiO_4)$, аналогичного минералу по идеальному химическому составу и рентгенографическим характеристикам. Структура этого соединения впервые была расшифрована в 1964 г. ("фаза Е": Никитин и др., 1964), а затем уточнена (Егоров-Тисменко и др., 1978; Nyman et al., 1978). Нами впервые изучена структура природного образца. Она решена на монокристалле натисита из пегматита Расвумчорр-2017, вскрытого в 2017 г. подземной выработкой Расвумчоррского рудника (г. Расвумчорр, Хибины). Бледно-коричневато-желтоватый прозрачный кристалл размерами 0.14 × 0.28 × 0.47 мм извлечен из небольшого гнезда виллиомита. Натисит тесно ассоциирует здесь с эгирином, микроклином, содалитом, лампрофиллитом, баритолампрофиллитом, ломоносовитом, щербаковитом, пектолитом, натролитом, ловозеритом, умбитом, шафрановскитом, захаровитом, ершовитом, параершовитом, тиеттаитом, каменевитом, тинаксифосинаитом-(Се), литоситом, чкаловитом, накафитом, криптофиллитом, том, шлыковитом, маунтинитом, лопаритом, натрофосфатом, джерфишеритом, расвумитом, сфалеритом, галенитом, молибденитом. Химический состав этого кристалла приведен в табл. 1, ан. 14.

В основе кристаллической структуры натисита (рис. 6), как и его синтетического аналога (Никитин и др., 1964; Егоров-Тисменко и др., 1978; Nyman et al., 1978), лежат чередующиеся друг с другом слои двух типов. Гетерополиэдрические слои из связанных по вершинам тетраэдров SiO₄ и пятивершинников (тетрагональных пирамид) TiO₅, перемежающихся в шахматном порядке, показаны на рис. 6*a*, *б*. Слои второго типа состоят из искаженных октаэдров NaO₆, соединяющихся между собой через общие ребра (рис. 6, *в*).

Известен еще ряд титаносиликатов, в т.ч. природных, в структурах которых, как и у натисита, присутствуют тетрагональные пирамиды (полуоктаэдры) TiO₅. Самый известный и распространенный из них – лампрофиллит, где такие полуоктаэдры в сочетании с диортогруппами Si₂O₇ тоже образуют гетерополиэдрические слои. В обеих структурах четыре расстояния Ti–O близки к стандартным значениям 1.98–1.99 Å, тогда как пятое (апикальная связь) сильно укорочено (1.696 Å в структуре натисита). Эта особенность полиэдров TiO₅ позволила в свое время H.B. Белову обосновать выделение титанил-иона [Ti⁴⁺O]^{2–}, стехиометрически близкого к ванадилу [V⁴⁺O]^{2–}.

Паранатисит в структурном отношении заметно отличается от натисита. У этого ромбического минерала в гетерополидрических Ti–Si–O-слоях натиситового типа часть пятивершинников TiO₅ заменена на октаэдры NaO₆ (рис. 7, *a*), в то время как в слоях, у натисита состоящих только из Na-центрированных октаэдров, в паранатисите вместо одного из полиэдров Na присутствует пятивершинник TiO₅ (рис. 7, *b*: Sokolova and Hawthorne, 2002). У синтетического аналога паранатисита одна из позиций Ti интерпретируется как центрирующая искаженный кислородный октаэдр (Ding et al., 2016).

Незначительное содержание в большинстве образцов натисита примесных компонентов (табл. 1) не позволяет напрямую определить их структурное положение. С высокой долей вероятности можно предположить, что Ті замещается на Nb, Fe, Mn, Mg, тогда как K и Ca входят в позицию Na, a P – в позицию Si. Примесный F скорее всего находится в позиции O2 – кислорода, не связанного с кремнием. Предположение о частичном замещении Ti на Fe и Mn в натисите и паранатисите косвенно подтверждается пониженным содержанием титана в образцах, где количество этих примесей наиболее существенно (ан. 11, 21 и 22 в табл. 1). Для паранатисита, более богатого примес-





Fig. 6. The crystal structure of natisite projected along c(a) and along b(b) and the layer of Na-centred octahedra (θ).

ным железом по сравнению с натиситом, установлено (Sokolova, Hawthorne, 2002), что Fe входит в позиции как Ti, так и Na.

Инфракрасная спектроскопия натисита и проявление титанильной связи в ИК-спектрах минералов

ИК-спектр натисита (рис. 8) сильно отличается от спектров всех других известных минералов и может рассматриваться как надежный инструмент диагностики данного титаносиликата. В ИК-спектре натисита поглощение в диапазонах 890–1010 и 360–450 см⁻¹ обусловлено Si–O-валентными колебаниями и колебаниями Si–O–Ti соответственно. Полоса при 627 см⁻¹ – единственная в интервале 500–700 см⁻¹ и, следова-



Рис. 7. Полиэдрические слои в структуре паранатисита (вычерчено по данным из работы: Sokolova, Haw-thorne, 2002).

Fig. 7. The polyhedral layers in the structure of paranatisite (drawn after Sokolova, Hawthorne, 2002).

тельно, относится к единой резонансной моде с участием симметричных валентных колебаний группы длинных связей Ti–O1 и колебаний угла O–Si–O. Плечи при 810 и 1040 см⁻¹ относятся к обертону полосы деформационных колебаний Si–O–Ti и комбинационной моде соответственно. Полоса при 859 см⁻¹ относится к валентным колебаниям титанильной группы TiO с короткой, существенно ковалентной связью Ti–O2.

Интересно обсудить ИК-спектроскопию минералов, в структурах которых присутствует тетрагональная пирамида TiO_5 с короткой апикальной (титанильной) связью. Таких минералов немного, и в основном они относятся к группе лампрофиллита. Все их ИК-спектры, которые обсуждаются в настоящей работе, были получены нами и опубликованы в справочниках (Chukanov, 2014; Chukanov, Chervonnyi, 2016; Chukanov, Vigasina, 2020). В ИК-спектрах этих минералов присутствуют полосы в интервале 833– 873 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям титанильной группы. Положение этой полосы коррелирует с длиной наиболее короткой связи Ti–O (рис. 9). Длины связей, использованных для построения этой корреляции, заимствованы из работ (Moore, Louisnathan, 1969; Расцветаева и др., 1990; Sokolova, Hawthorne, 2002; Sokolova, Са́mara, 2008; Chukanov et al., 2012; Sokolova et al., 2013; Чуканов и др., 2014; Filina et al., 2019). Паранатиситу на рис. 9 соответствуют две точки, т.к. этот минерал содержит две неэквивалентные титанильные группы.

Из корреляции, приведенной на рис. 9, выпадают две точки. Одна из них относится к Mg-доминантному минералу со структурой шюллерита, описанному как "шюллерит" в статье (Sokolova et al., 2013). Это закономерно, учитывая, что Ti-доминантная позиция в данном минерале содержит значительное количество примесного Fe³⁺. Еще более сильное отклонение от этой корреляции дает голотипный образец шюллерита, в котором Ti-доминантные позиции заполнены титаном менее чем на 2/3, а остальное содержимое этих позиций составляют примеси, в первую очередь, железо (Чуканов и др., 2011).

Другая выпавшая точка относится к фресноиту. В этой связи следует отметить, что длина титанильной связи в этом минерале была определена с очень высокой погреш-



Рис. 8. ИК-спектр натисита с г. Расвумчорр, Хибинский массив. **Fig. 8.** IR spectrum of natisite from Mt. Rasvumchorr, Khibiny pluton.

ностью ($d_{\text{Ti}-O} = 1.634 \pm 0.045 \text{ Å}$), и граница соответствующего доверительного интервала ложится на общую корреляцию (Moore and Louisnathan, 1969). Вероятно, кристаллическая структура фресноита нуждается в уточнении.

Другая характеристическая полоса полиэдра TiO₅, относящаяся к коллективным колебаниям группы длинных связей Ti–O, в ИК-спектрах большинства минералов наблюдается в диапазоне 526–595 см⁻¹ (589 для фресноита, 577 и 595 для паранатисита, 556 для лампрофиллита, 553 для баритолампрофиллита, 557 для фторбаритолампрофиллита, 529 для лилейита, 536 для эммерихита, 526 и 570 для шюллерита). Аналогичная полоса в ИК-спектре натисита наблюдается в более высокочастотной области (при 627 см⁻¹) вследствие отмеченного выше резонанса с колебаниями O–Si–O.

Генетическая специфика натиситовой минерализации

Синтетические системы. Искусственный аналог натисита получают путем гидротермального синтеза в достаточно широком диапазоне температур. Так, этот титаносиликат был синтезирован посредством реакции между SiO₂, TiO₂ и NaOH в водном растворе при температуре 350 °C и давлении 2 кбар (Nyman et al., 1978). В близких условиях (340 °C и 500–600 атм) отмечалось его спонтанное образование на крышках титановых вкладышей автоклавов в опытах по исследованию мобилизации Ni из силикатных горных пород в высокощелочных растворах Na₂SiO₃ (Меньшиков и др., 1975). В ходе изучения системы Na₂O–ZnO–SiO₂–H₂O при концентрации NaOH 25% и температуре 350 °C было зафиксировано заметное растворение титановых вкладышей в автоклаве, а при повышении концентрации NaOH до 30% и температуры до 550 °C в верхней части автоклава кристаллизовался аналог натисита – "фаза E" (Никитин и др., 1964).



Рис. 9. Корреляция между волновым числом полосы валентных колебаний титанильной связи в ИК-спектре и ее длиной. Номера точек соответствуют фресноиту (*1*), натиситу (*2*), паранатиситу (*3*), лампрофиллиту (*4*), баритолампрофиллиту (*5*), фторбаритолампрофиллиту (*6*), лилейиту (*7*), эммерихиту (*8*) и Мg-доминантному минералу со структурой шюллерита (9).

Fig. 9. Correlation between wavenumber of the IR spectral band of stretching vibrations of titanyl bond and length of this bond. Points in the diagram correspond to fresnoite (*I*), natisite (*2*), paranatisite (*3*), lamrpophyllite (*4*), barytol-amrpophyllite (*5*), fluorbarytolamrpophyllite (*6*), lileyite (*7*), emmerichite (*8*), and Mg-dominant mineral with schüllerite structure (*9*).

Отмечалось, что в "гидротермальных" условиях при 500 °C и 650 бар возможно превращение ромбической модификации LT-Na₂TiSiO₅, искусственного аналога паранатисита, в тетрагональную натиситовую фазу, причем этот переход обратим: при подъеме температуры синтетический аналог натисита снова трансформируется в ромбический LT-Na₂TiSiO₅ (Glasser, Marr, 1979). Отметим, что в работе (Sokolova, Hawthorne, 2002) ошибочно указано, что паранатисит – это низкотемпературная модификация натисита; на самом деле низкотемпературной формой он является по отношению к другой тетрагональной форме – $HT-Na_2TiSiO_5$, в природе неизвестной, но не к натиситу (Glasser, Marr, 1979; Ziadi et al., 1996). Недавно опубликованы результаты экспериментов по гидротермальному синтезу аналогов натисита и паранатисита из оксидов Ті и Si в растворах NaOH в температурном интервале от 210 до 250 °C. В этой работе показано также влияние концентрации щелочи на то, какие именно формы Na_2TiSiO_5 будут кристаллизоваться. В системе с одинаковыми мольными соотношениями TiO₂: SiO_2 : : $H_2O = 1M$: 3M : 1270M последовательное повышение концентрации натрия в растворе приводит к такой смене фаз: [8M Na₂O: паранатисит] \rightarrow [11–17M Na₂O: паранатисит + натисит] → [23М Na₂O: натисит] (Перовский, 2020).

Обобщив все эти данные, можно говорить о следующих закономерностях образования синтетических фаз состава Na₂TiSiO₅: (1) аналог натисита способен кристаллизоваться из высокощелочных водных растворов (или надкритического натрово-водного флюида) в температурном интервале как минимум от 210 до 550 °C; (2) в относительно низкотемпературной (210–250 °C) гидротермальной системе возможно образование как натиситовой фазы, так и паранатиситовой, а также их вместе, причем с ростом в растворе активности Na в этих условиях натиситовая фаза постепенно сменяет паранатиситовую; (3) в высокотемпературной части системы (от 500 °C) повышение температуры приводит к смене натиситовой фазы на паранатиситовую (причем эта трансформация обратима), которая, в свою очередь, при 772 °C переходит в третью, самую высокотемпературную модификацию – тетрагональный HT-Na₂TiSiO₅.

Природные системы. В природе все находки натисита связаны с поздними, относительно низкотемпературными ультраагпаитовыми образованиями в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах. В то же время, генетические характеристики натиситовой минерализации в Ловозере и Хибинах существенно различаются.

В Ловозерском массиве она связана практически только с гидротермалитами гипернатриевого состава, резко обедненными К относительно Na (отношение Na : K = $= n \times 10^3 - 10^4$: Pekov, 2018) – уссингитовыми и/или натролитовыми жилами и прожилками выполнения, содержащими очень мало калиевых минералов. Натисит здесь имеет первичный характер: каких-либо признаков замещения натиситом более ранних титановых минералов не отмечается, а наблюдаются четкие признаки его прямой кристаллизации из раствора в открытом пространстве или же развитие метасоматическим путем в измененных этим раствором фойяите, уртите или малиньите в околожильных участках. Единственная ловозерская находка натисита, сделанная вне связи с этими жильными телами, относится к гидротермально переработанной зоне ультраагпаитового пегматита Палитра, где обсуждаемый минерал в незначительном количестве входит в состав поликомпонентных псевдоморфоз по казаковиту Na₆Mn-Ti(Si₆O₁₈). Таким образом, натисит в Ловозере – первичный минерал специфических гипернатриевых резко обедненных калием гидротермалитов, а для пегматитов он нехарактерен.

В Хибинах наблюдается другая ситуация. Практически все проявления натисита здесь приурочены, наоборот, к пегматитам, причем главным образом к пегматитам расвумчоррского типа — наиболее обогащенным калием среди всех ультраагпаитовых образований Хибинского массива. Еще одно отличие от Ловозера состоит в том, что в Хибинах натиситовая минерализация имеет в основном вторичный характер: натисит развивается на гидротермальной стадии эволюции пегматитов главным образом путем замещения более ранних, собственно пегматитовых титановых минералов. В первую очередь подвергаются натиситизации ильменит $FeTiO_3$ и титанит CaTiO(SiO₄): неудивительно, что именно эти минералы, не содержащие Na, оказываются наименее устойчивыми к воздействию ультращелочных гидротермальных растворов. Впрочем, и натрийсодержащие титановые минералы агпаитовых ассоциаций тоже вступают в реакции с этими пересыщенными Na и К растворами: наблюдается развитие натисита по энигматиту $Na_2Fe_5TiO_2(Si_6O_{18}),$ лампрофиллиту (Na,Mn)₃Sr₂(Ti,Fe)₃O₂(Si₂O₇)₂(OH,O,F)₂, ринкиту Na(NaCa)(Ca₃*REE*)Ti(Si₂O₇)₂(OF₃). Доля первичного натисита, находящегося не в составе псевдоморфоз по ранним минералам Ті, здесь незначительна. Таким образом, в Хибинах натисит – это главным образом вторичный минерал ультраагпаитовых гидротермальных парагенезисов в сильно обогашенных калием пегматитах.

Интересно рассмотреть с точки зрения генетической кристаллохимии достаточно типичное для пегматитов Хибин явление замещения натиситом титанита — минерала, обладающего близким типом формулы. Титанит и натисит имеют одинаковый хими-



Рис. 10. Перестройка титаносиликатного мотива [TiO(SiO₄)] при замещении титанита (T) натиситом (N). **Fig. 10.** Transformation of the titanosilicate motif [TiO(SiO₄)] when natisite (N) replaces titanite (T).

ческий состав титаносиликатной части [TiO(SiO₄)] и содержат изолированные тетраэдры SiO₄ (что в целом является редкостью для природных титаносиликатов), но топология титанового мотива и характер самих Ті-центрированных полиэдров у них сильно различаются. Если в структуре натисита титаносиликатный мотив представлен изолированными друг от друга слоями, в которых чередуются в шахматном порядке тетраэдры SiO₄ и тетрагональные пирамиды TiO₅ (рис. 6, a, δ), то в основе структуры титанита лежит разорванный гетерополиэдрический каркас из тетраэдров SiO₄ и октаэдров TiO₆ (Taylor, Brown, 1976). Эти октаэдры соединены между собой по О-вершинам в бесконечные цепочки ...-Ti-O-Ti-..., в отличие от натисита, где не связанные с Si атомы O (O2 в табл. 3 и 4) образуют мостики другого типа: Ti-O-Na. В структуре титанита тоже возможно выделить Ti-Si-O-слои (которые объединяются в разорванный каркас по кислородным вершинам Si-тетраэдров), но они будут существенно отличаться от титаносиликатных слоев в натисите (и паранатисите), хотя и можно усмотреть отдаленное структурное родство между слоями из чередующихся тетраэдров SiO₄ и пятивершинников TiO₅ в натисите и фрагменте слоя из Si-тетраэдров и Ті-октаэдров в титаните (рис. 10). Таким образом, говорить о наследовании титаносиликатного мотива или его отдельных устойчивых фрагментов при замещении титанита натиситом трудно: этот процесс при не таких уж больших химических изменениях, касающихся только крупных катионов ($Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$), характеризуется кардинальной структурно-топологической перестройкой (рис. 10).

Натисит и паранатисит — самые богатые натрием природные титаносиликаты (30.7 мас. % Na_2O при идеальном составе Na_2TiSiO_5), и вполне закономерно, что они формируются только в ультраагпаитовых обстановках. Натисит является достаточно распространенным минералом в Ловозерском и Хибинском массивах, тогда как паранатисит очень редок. Несмотря на достаточно широкое поле устойчивости по температуре (см. выше), в природе эти титаносиликаты образуются, как показывают наблюдения, лишь в относительно низкотемпературных условиях. Уверенно можно сказать, что в Ловозере натисит кристаллизовался из гидротермальных растворов при темпера-

турах не выше 300-350 °C, вместе с натролитом. Судя по парагенезисам (в первую очередь, с тем же натролитом) и по взаимоотношениям с другими титаносиликатами, в пегматитах Хибин натиситовая минерализация скорее всего образовалась при близких температурах и тоже имеет гидротермальную природу. Таким образом, натисит – типоморфный, индикаторный минерал ультраагпаитовых гидротермалитов.

Исходя из данных по синтезу NaTiSiO₅ в гидротермальной среде при температурах 210–250 °C и разных концентрациях NaOH (Перовский, 2020), можно предположить, что описанная А.П. Хомяковым с соавторами (1992) в Хибинах тесная ассоциация натисита с паранатиситом образовалась при несколько более низкой активности Na, нежели чисто натиситовая минерализация.

выводы

Натисит – низкотемпературный тетрагональный полиморф $Na_2TiSiO_5 = Na_2TiO(SiO_4)$, ранее считавшийся минералогической редкостью, на самом деле является достаточно распространенным минералом некоторых типов поздних ультраагпаитовых образований в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах, выступая в них важным, иногда главным концентратором титана. Содержание натисита в жильных гидротермалитах Ловозера местами достигает 20–30 об. %, а в гидротермально измененных участках пегматитов Хибин – 10 об. %, т.е. этот минерал может играть роль породообразующего.

Натисит имеет гидротермальное происхождение. Его можно рассматривать как типоморфный, индикаторный минерал ультраагпаитовых относительно низкотемпературных (не выше 300–350 °C) систем.

По ряду существенных генетических характеристик натиситовая минерализация в Ловозерском и Хибинском массивах отчетливо различается. В Ловозере натисит имеет первичный характер, будучи связан с жильными уссингитовыми и/или натролитовыми гидротермалитами, где он образовался как путем отложения непосредственно из раствора (в открытом пространстве трещин), так и метасоматическим путем (в околожильных ореолах гидротермально измененных пород). В "классических" ловозерских пегматитах, включая ультраагпаитовые, натисита практически нет. В Хибинах, наоборот, натиситовая минерализация приурочена только к пегматитам, где в основном имеет вторичный характер: главная масса натисита сосредоточена здесь в составе псевдоморфоз по более ранним титановым минералам. Под воздействием ультращелочных гидротермальных растворов натиситом в хибинских пегматитах интенсивно замещается целый ряд минералов титана, в первую очередь безнатриевые (ильменит и титанит: они наименее устойчивы к воздействию таких растворов), но также и Na-coдержащие (энигматит, лампрофиллит, ринкит). Несмотря на то, что натисит – высоконатриевый практически бескалиевый минерал, почти все его проявления в Хибинах связаны с наиболее обогащенными калием (содержащими позднюю высококалиевую минерализацию) пегматитами, по контрасту с Ловозером, где этот минерал находится в ультранатриевых гидротермалитах, резко обедненных К относительно Na.

Натисит в целом обладает устойчивым химическим составом, близким к составу конечного члена Na_2TiSiO_5 . Концентрации элементов-примесей, наиболее типичными из которых являются Nb, Fe и Mn, в нем как правило малы: в большинстве случаев содержание каждого из них не превышает 0.01 атома на вышеприведенную формулу.

Важнейшим диагностическим свойством натисита является очень яркая голубая до голубовато-белой люминесценция в коротковолновых ультрафиолетовых лучах ($\lambda = 245$ нм). Нелюминесцирующая разновидность этого минерала тоже встречается в природе, но очень редко (впрочем, нельзя исключить, что она и более широко распространена, чем это сейчас представляется, однако пропускается из-за сложности визуальной идентификации минерала при отсутствии люминесценции). Ответственной за гашение люминесценции в натисите является, вероятно, примесь железа, а пороговая

концентрация Fe, при которой эта люминесценция гасится, лежит между 0.7 и 1.4 мас. % Fe₂O₃.

Впервые на природном образце (г. Расвумчорр, Хибины) решена кристаллическая структура натисита (R1 = 1.97%). Как и ожидалось, этот минерал оказался аналогом ранее изучавшегося синтетического низкотемпературного тетрагонального (P4/nmm) Na₂TiO(SiO₄). В его структуре выделяются гетерополиэдрические слои из тетраэдров SiO₄ и пятивершинников (тетрагональных пирамид) TiO₅, чередующиеся со слоями из октаэдров NaO₆.

ИК-спектроскопическое изучение натисита и других силикатов, содержащих титан в координации тетрагональной пирамиды, показало четкую обратную корреляцию между частотой валентных колебаний характеристической полосы в интервале 833–873 см⁻¹ и длиной существенно ковалентной короткой связи Ti–O в титанильной группе TiO. Другая характеристическая спектральная полоса полиэдра TiO₅, связанная с колебаниями длинных, существенно ионных связей Ti–O, как правило, наблюдается в диапазоне 526–595 см⁻¹, но в случае ортосиликатов, в частности, натисита, может смещаться в более высокочастотную область вследствие резонанса с деформационными колебаниями тетраэдра SiO₄.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буссен И.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П., Мерьков А.Н., Семенов Е.И., Хомяков А.П. Минералогия ультращелочных пегматитов // Проблемы геологии редких элементов. М., **1978.** С. 251–271.

Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В. Уточненная кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия Na₂(TiO)[SiO₄] // ДАН СССР. **1978**. Т. 240. № 1. С. 78–80.

Меньшиков Ю.П., Пахомовский Я.А., Гойко Е.А., Буссен И.В., Мерьков А.Н. Природный тетрагональный титаносиликат натрия – натисит // ЗВМО. **1975**. № 3. С. 314–317.

Никитин А.В., Илюхин В.В., Литвин Б.Н., Мельников О.К., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия Na₂(TiO)[SiO₄] // ДАН СССР. **1964**. Т. 157. № 6. 1355–1357.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, **2001**. 432 с.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дисс. ... докт. геол.-минер. наук. М.: МГУ, **2005**. 652 с.

Пеков И.В. Ультращелочные жильные гидротермалиты в породах рудоносного расслоенного комплекса Ловозерского массива, Кольский полуостров: минералогия и механизм образования // Тр. III Ферсмановской научной сессии Кольского отд-я РМО. Апатиты, **2006**. С. 132–135.

Пеков И.В., Николаев А.П. Минералы щелочных пегматитов и гидротермалитов месторож-

дения Коашва (Хибины, Кольский полуостров) // Минер. Альманах. **2013**. Т. 18. № 2. С. 6–65.

Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). М.: Земля, **2004**. 172 с.

Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В. Цеолиты щелочных массивов. М.: Экост, **2004**. 168 с.

Перовский И.А. Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение. Дисс. канд. геол.-минер. наук. Сыктывкар, **2020**. 145 с.

Расцветаева Р.К., Соколова М.Н., Гусев А.И. Уточненная кристаллическая структура лампрофиллита // Минерал. журн. **1990**. Т. 12. № 5. С. 25–28.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.

Хомяков А.П., Кобяшев Ю.С. Натисит – первые находки в Хибинском массиве // Новые данные по минералогии месторождений щелочных формаций. М.: ИМГРЭ, **1979**. С. 16–19.

Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Соколова Е.В. Паранатисит Na₂TiSiO₅ – новый минерал // ЗВМО. **1992**. № 6. С. 133–137.

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин С.Н., Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. Шюллерит Ва₂Na(Mn,Ca)(Fe³⁺,Mg,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂(O,F)₄ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. **2011**. Ч. 140. № 1. С. 67-75. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксёнов С.М., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Чёртнер Й., Шюллер В., Тернес Б. Эммерихит, Ba₂Na(Na,Fe²⁺¹)₂(Fe³⁺,Mg)Ti₂(Si₂O₇)₂O₂F₂ – новый минерал группы лампрофиллита из палеовулканического района Айфель, Германия // Новые данные о минералах. **2014**. Т. 49. С. 5–13.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 320 с.

Natisite, Na₂TiSiO₅, an Indicator Mineral of Hyperagpaitic Hydrothermal Assemblages in Lovozero and Khibiny Alkaline Intrusions (Kola Peninsula): Occurrence, Crystal Chemistry and Genetic Features

I. V. Pekov^{*a*, *b*, *, N. V. Zubkova^{*a*}, N.V. Chukanov^{*c*}, V. O. Yapaskurt^{*a*}, A. G. Turchkova^{*a*}, D. A. Ksenofontov^{*a*}, and D. Yu. Pushcharovsky^{*a*}}

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ^cInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia *e-mail: igorpekov@mail.ru

Natisite, a natural tetragonal (P4/nmm) modification of Na₂TiSiO₅ = Na₂TiO(SiO₄) is a widespread, indicator mineral of relatively low-temperature (not higher than 300-350 °C) peralkaline (hyperagpaitic) hydrothermal assemblages in the Lovozero and Khibiny alkaline intrusions (Kola Peninsula, Russia). Natisite amount in the hypersodic (with Na \geq K) hydrothermal veins in Lovozero is up to 30 vol. % and in the hydrothermally altered zones of potassium-rich in Khibiny it is up to 10 vol. %, i.e. natisite can be a rock-forming mineral, the major concentrator of Ti in the rock. In Lovozero natisite is a primary mineral directly crystallized from the hydrothermal solution, whereas in Khibiny natisite mineralization has secondary character: the major amount of natisite occurs in pseudomorphs after earlier Ti minerals, namely ilmenite, titanite, aenigmatite, lamprophyllite and rinkite. Natisite demonstrates stable chemical composition typically close to Na₂TiSiO₅. A very bright blue to bluish-white fluorescence in shortwave ultraviolet light ($\lambda = 245$ nm) is an important diagnostic feature of natisite. The crystal structure of natisite was first solved for the natural sample (Mt. Rasvumchorr, Khibiny), R1 = 1.97%. The comparative study of natisite and other titanosilicates with tetragonal pyramids TiO₅ showed the clear negative correlation between length of essentially covalent bond Ti–O in titanyl group and frequency of its stretching vibrations in the IR spectrum.

Keywords: natisite, sodium titanosilicate, crystal structure, IR spectrum, titanyl bond, hyperagpaitic pegmatites and hydrothermalites, Lovozero alkaline intrusion, Khibiny alkaline intrusion, Kola Peninsula

REFERENCES

Breck D.W. Zeolites Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. New York, 1974. 771 p.

Bussen I.V., Es'kova E.M., Men'shikov Yu.P., Mer'kov A.N., Semenov E.I., Khomyakov A.P. Mineralogy of hyperalkaline pegmatites. In: Problems of the Geology of Rare Elements. Moscow, **1978**. P. 251–271 (in Russian).

Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht: Springer, **2014**. 1716 p.

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Cham: Springer, **2016**. 1109 p.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (infrared and raman) spectra of minerals and related compounds. Dordrecht: Springer, **2020**. 1376 p.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Britvin S.N., Virus A.A., Belakovskiy D.I., Pekov I.V., Aksenov S.M., Ternes B. Schüllerite, Ba₂Na(Mn,Ca)(Fe³⁺,Mg,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂(O,F)₄, a new mineral species from the Eifel volcanic district, Germany. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2011**. N 1. P. 67–75 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2011**. Vol. 53. N 8. P. 767–774) *Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Zadov A.E., Van K.V., Blass G., Schüller W., Ternes B.* Lileyite, Ba₂(Na,Fe,Ca)₃MgTi₂(Si₂O₇)₂O₂F₂, a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel volcanic area, Germany. *Eur. J. Mineral.* **2012**. Vol. 24. P. 181–188.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Tschörtner J., Schüller W., Ternes B. Emmerichite, Ba₂Na(Na,Fe²⁺)₂(Fe^{3+'},Mg)Ti₂(Si₂O₇)₂O₂F₂, a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *New Data on Minerals.* **2014**. Vol. 49. P. 5–13.

Ding J., Li Y., Wu Q., Long Q., Wang Yi., Wang Yu. A novel self-activated white-light-emitting phosphor of Na₂TiSiO₅ with two Ti sites of TiO₅ and TiO₆. RSC Advances. **2016**. Vol. 6(11). P. 8605–8611. Egorov-Tismenko Yu.K., Simonov M.A., Belov N.V. The refinement of the crystal structure of the

Egorov-Tismenko Yu.K., Simonov M.A., Belov N.V. The refinement of the crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate Na₂(TiO)[SiO₄]. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 240. N 1. P. 78–80 (*in Russian*).

Filina M.I., Aksenov S.M., Sorokhtina N.V., Chukanov N.V., Kononkova N.N., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Kogarko L.N., Chervonnyi A.D., Rastsvetaeva R.K. The new mineral fluorbarytolamprophyllite, $(Ba,Sr)_2[(Na,Fe^{2+})_3(Ti,Mg)F_2][Ti_2(Si_2O_7)_2O_2]$ and chemical evolution of lamprophyllite-group minerals in agpaitic syenites of the Kola Peninsula. *Miner. Petrol.* **2019**. Vol. 113. N 4. P. 533–553.

Glasser F.P., Marr J. Phase relations in the system Na₂O–TiO₂–SiO₂. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1979**. Vol. 62. N 1–2. P. 42–47.

He D., Wu T., Wang B., Yang Y., Zhao S., Wang J., Yu H. Novel Na₂TiSiO₅ anode material for lithium ion batteries. *Chem. Communications.* **2019**. Vol. 55. P. 2234–2237.

Khomyakov A.P. Mineralogy of the Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Moscow: Nauka, **1990**. 196 p. (*in Russian*).

Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon Press, 1995. 223 p.

Khomyakov A.P., Kobyashev Yu.S. Natisite – the first finding in the Khibiny massif. In: *New data on minerals of the deposits of alkaline formations.* Moscow: IMGRE, **1979**. P. 16–19 (*in Russian*).

Khomyakov A.P., Polezhaeva L.I., Sokolova E.V. Paranatisite, Na₂TiSiO₅, a new mineral. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1992**. Vol. 121. N 6. P. 133–137 (in Russian).

Men'shikov Yu.P., Pakhomovskii Ya.A., Goiko E.A., Bussen I.V., Mer'kov A.N. Natisite, a natural tetragonal titanosilicate of sodium. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1975. Vol. 104. N 3. P. 314–317 (in Russian).

Moore P.B., Louisnathan S.J. The crystal structure of fresnoite, Ba₂(TiO)Si₂O₇. Zeit. Krist. **1969**. Vol. 130. P. 438–448.

Nikitin A.V., Ilyukhin V.V., Litvin B.N., Melnikov O.K., Belov N.B. Crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate Na₂(TiO)[SiO₄]. Doklady USSR Acad. Sci. **1964**. Vol. 157. P. 1355–1357 (in Russian)

Nyman H., O'Keeffe M., Bovin J.-O. Sodium titanium silicate, Na₂TiSiO₅. Acta Cryst. **1978**. Vol. B34. P. 905–906.

Pekov I.V. Lovozero Massif: history, pegmatites, minerals. Moscow: OP, 2000. 480 p.

Pekov I.V. Lovozero Massif: history, pegmatites, minerals. Moscow: Zemlya, 2001. 432 p. (in Russian).

Pekov I.V. Genetic mineralogy and crystal chemistry of rare elements in high-alkaline postmagmatic systems. D.Sc. thesis. Moscow: Moscow State University, **2005**. 652 p. (*in Russian*).

Pekov I.V. The Palitra pegmatite, a newly discovered hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Record.* **2005**. Vol. 36. N 5. P. 397–416.

Pekov I.V. Hyperalkaline veiny hydrothermalites in the rocks of the ore-bearing layered complex of the Lovozero massif, Kola Peninsula: mineralogy and mechanism of formation. In: *Proc. of III Fersman Sci. Session of the Kola Branch of the Russian Mineralogical Society.* Apatity, **2006**. P. 132–135 (*in Russian*).

Pekov I.V. Specific peralkaline hydrothermal formation related to ore-bearing complex of the Lovozero massif (Kola peninsula, Russia): mineralogy, origin, behavior of rare elements. In: *Proc. of XXXV Int. Conf. "Magmatism of the Earth and related strategic metals deposits"*. Moscow: GEOKHI RAS, **2018**. P. 227–230.

Pekov I.V., Nikolaev A.P. Minerals of the pegmatites and hydrothermal assemblages of the Koashva deposit (Khibiny, Kola peninsula, Russia). *Miner. Almanac.* **2013**. Vol. 18. N 2. P. 6–65.

Pekov I.V., Podlesnyi A.S. Kukisvumchorr deposit: mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites. *Miner. Almanac.* **2004**. Vol. **7**. Moscow: Mineralogical Almanac Publishing, 164 p.

Pekov I.V., Turchkova A.G., Lovskaya E.V., Chukanov N.V. Zeolites of alkaline massifs. Moscow: Ecost Association, 2004. 168 p. (in Russian).

Perovskiy I.A. Titanosilicates from leucoxene ores of the Yaregskoe deposit: synthesis, properties and use. PhD thesis. Syktyvkar, **2020**. 145 p. (*in Russian*).

Rastsvetaeva R.K., Sokolova M.N., Gusev A.I. Refined crystal structure of lamprophyllite. Miner. J. **1990**. Vol. 12. N 5. P. 25–28 (in Russian).

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK. **2018**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3–8.

Sokolova E., Cámara F. From structure topology to chemical composition. III. Titanium silicates: The crystal chemistry of barytolamprophyllite. Canad. Miner. 2008. Vol. 46. P. 403-412.

Sokolova E., Hawthorne F.C. Reconsideration of the crystal structure of paranatisite and the crystal chemistry of $[{}^{[6]}M_2 {}^{[4]}T_2 @_{12}]$ sheets. Canad. Miner. **2002**. Vol. 40. P. 947–960. Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y. From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite, Na₂Ba₂Mg₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₂F₂, from the Eifel volcanic region, Germany. Canad. Miner. **2013**. Vol. 51. P. 715-725.

Taylor M., Brown G.E. High-temperature structural study of the $P2_1/a \le A2/a$ phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO₅. Amer. Miner. 1976. Vol. 61. P. 435-447.

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Minerals of the Khibiny Massif. Moscow: Zemlya, 1999. 320 p. (in Russian).

Ziadi A., Hillebrecht H., Thiele G., Elouadi B. Crystal structure of orthorhombic LT-Na₂TiSiO₅ and its relation to the tetragonal HT-form. J. Solid State Chem. 1996. Vol. 109. P. 112–115.

СОСТАВ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ И ПРОБЛЕМЫ ГЕНЕЗИСА НЕОАРХЕЙСКОЙ КЕЙВСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ПРОВИНЦИИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

© 2021 г. В. Р. Ветрин^{1, 2, *}, Е. А. Белоусова^{3, **}

¹Геологический институт КНЦ РАН, ул. Ферсмана, 14, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия ²Институт минералогии, геохимии, кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ), ул. Вересаева, 15, Москва, 121357 Россия ³Университет Маквари, NSW, 2109, Macquarie University, Dept. of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Science, Sydney, Australia *e-mail: vetrin.val@gmail.com **e-mail: elena.belousova@mq.edu.au

> Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 02.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

По химическому составу известково-щелочные граниты неоархейской Кейвской щелочной провинции с U-Pb возрастом 2667 ± 8 млн лет относятся к высококалиевым известково-щелочным, железистым, перглиноземистым гранитам, по особенностям состава близким гранитам I-типа. Исходные расплавы для гранитов были образованы в результате дегидратационного плавления протолитов дацит-тоналитового и метаграуваккового составов при T 850-950 °C и $P \ge 8$ кбар в средней коре или

на границе средней и нижней коры. Двухстадийный модельный Hf возраст (t_{DM}^{C}) циркона находится в пределах 3.07–3.21 млрд лет. Вероятными гомологами мезоархейских пород фундамента Кейвского мегаблока могут быть породы архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины и ее окружения. Средние значения ϵ Hf(*t*) в цирконе из известково-щелочных гранитов (0.2 ± 0.4), в пределах ошибок определения совпадают со средними значениями ϵ Hf(*t*) в цирконе из близких по U-Pb возрасту кварцевых монцонитов (-0.5 ± 0.6), субщелочных гранитов (-0.5 ± 0.5), щелочных гранитов массивов Белые тундры (-0.3 ± 0.6) и Понойского (0.6 ± 0.7) и соответствуют изотопному составу Hf в относительно обогащенном источнике, близком по состава могла быть обусловлена образованием их исходных расплавов за счет плавления коры с изотопным составом Hf, близким к нулевому при внедрении в кору базитовых расплавов плюмового генезиса.

Ключевые слова: граниты, петрогеохимия, Lu-Hf состав циркона, Кейвский мегаблок, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605521030126

Гранитоиды несут информацию о процессах, связанных с образованием и кристаллизацией расплавов, включая данные об условиях плавления протолитов, их геохимических и изотопно-геохимических характеристиках, степени фракционной кристаллизации расплавов, вероятности контаминации расплавов веществом вмещающих пород, физико-химических условиях их кристаллизации. Разнообразие источников расплавов и процессов, вовлеченных в формирование гранитов, отражено в составе гранитоидов и, в частности, в содержании микроэлементов и изотопно-геохимических характеристиках пород.

Неоархейская Кейвская щелочная провинция (НКШП) расположена на территории Кейвского мегаблока, находящегося в восточной части Кольского полуострова. Преобладающую часть мегаблока занимают гнейсы лебяжинской и кейвской серий, массивы габбро-лабрадоритов, субщелочных и щелочных гранитов (рис. 1). Инициальный магматизм НКЩП проявлен в образовании пород повышенной щелочности, входящих в состав вулкано-плутонической ассоциации латитов-монцонитов-гранитов (АЛМГ) с возрастом 2674 ± 6 млн лет (Vetrin, Rodionov, 2009). Эти породы прорваны известково-щелочными гранитами¹ и в настоящее время сохранились главным образом в виде ксенолитов в гранитах. Более поздними по отношению к известково-щелочным гранитам являются щелочные и субщелочные граниты, граносиениты, кварцевые сиениты, образующие 5 массивов общей площалью более 2400 км² (Батиева, 1976). Темноцветные минералы в щелочных гранитоидах представлены главным образом арфведсонитом, рибекитом, эгирином, в субщелочных гранитах — высокожелезистым биотитом и Ca-Na амфиболом (ферроэденитом). Возраст массивов щелочных гранитов составляет 2674–2666 млн лет (Mitrofanov et al., 2000; Vetrin, Rodionov, 2009). Завершают щелочной магматизм провинции щелочные и нефелиновые сиениты Сахарйокского массива с возрастами 2645 ± 7 и 2613 ± 35 млн лет соответственно (Vetrin et al., 2014; Баянова, 2004). По мнению В.В. Балаганского с соавторами (Balagansky et al., 2020), в состав НКЩП частично или полностью могут входить метавулканиты лебяжинской серии, занимающие около 40% площади мегаблока и формировавшиеся 2678 ± 7 млн лет назад. В настоящем сообщении эти породы не рассматриваются.

Щелочные граниты и связанные с ними пегматиты и силекситы, а также щелочные и нефелиновые сиениты остаются объектами пристального внимания и представляют интерес как с петрологической точки зрения, так и относительно перспектив на связанное с ними редкометальное сырье – Zr, Nb, Ta, Be, U, Th, P3Э (Бельков, 1958; Щелочные граниты, 1958; Батиева, 1976; Zozulya et al., 2012; Mikhailova et al., 2017). В отличие от щелочных пород провинции, граниты известково-щелочного состава изучены недостаточно, и предыдущими исследователями относились к неоархейской формации палингенно-метасоматических гранитов, широко развитых на территории Мурманского мегаблока (Геологическая карта..., 1996), или выделялись в составе древнейшей первичнокоровой вулкано-плутонической ассоциации фундамента Кейвского мегаблока (Батиева, Бельков, 1983). Исходя из этого, нами выполнено изучение вещественного состава и условий образования известково-щелочных гранитов. На основании вновь полученных и опубликованных данных по систематике изотопной Lu-Hf системы в цирконе и Sm-Nd изотопной системы в различных по составу гранитоидах провинции предполагается их образование в результате плавления пород коры при андерплейтинге базитовых магм плюмового генезиса.

ГЕОЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ

Район исследований находится в юго-западной части Кейвского мегаблока, на территории между Цагинским и Щучье-Медвежьеозерским массивами габбро-лабрадоритов (рис. 1) и сложен главным образом архейскими гранитоидами различного возраста и состава. Известково-щелочные граниты образуют в современном эрозионном срезе массив неправильной, близкой к изометричной, формы площадью около 250 км². Внедрение гранитов разделяло фазы субщелочного магматизма АЛМГ и щелочных

¹ В ранее опубликованной работе (Vetrin, Rodionov, 2009) эти породы обозначены как амфибол-биотитовые плагиомикроклиновые граниты.



Рис. 1. Схематическая карта геологического строения Кейвского мегаблока, по (Геологическая карта..., 1996, с упрощениями).

1 – палеорифтогенные образования, 2 – сланцы кейвской серии, 3 – щелочные и нефелиновые сиениты Сахарйокского массива, 4 – субщелочные и щелочные граниты, 5 – известково-щелочные граниты, 6 – породы ассоциации латитов-монцонитов-гранитов (АЛМГ), 7 – габбро-лабрадориты, 8 – гнейсы лебяжинской серии, 9 – породы комплекса ТТГ и гнейсы кольской серии (?), 10 – гранитоиды с возрастом 2.7– 2.9 млрд лет, 11 – разломы, 12 – контур участка работ. Во врезке внизу справа – схема тектонического районирования северной части Кольской субпровинции Балтийского щита. Мегаблоки: 1 – Мурманский, II – Кольско-Норвежский, III – Кейвский, IV – Имандра-Варзугская зона карелид.

Fig. 1. Schematic geological map of the Keivy megablock (after Geological map..., 1996, with simplification).

гранитоидов, которыми в районе исследований сложены массивы Западных Кейв и Белых тундр, а также многочисленные дайки в известково-щелочных гранитах. Последние имеют отчетливо проявленный гнейсовидный облик с простиранием плоскопараллельных текстур от северо-северо-восточного до субмеридионального и с падением преимущественно к востоку под углами 40°–50°. Образование плоскопараллельных текстур в гранитах было обусловлено, вероятно, процессами палеопротерозойского метаморфизма в условиях кианит-силлиманитовой фациальной серии амфиболитовой фации (Петров, 1999). Щелочные граниты даек оказывают активное контактовое воздействие на вмещающие известково-щелочные граниты, выраженное в образовании порфиробласт калиевого полевого шпата и послойных кварц-полевошпатовых обособлений в экзоконтактовых частях тел. Дискордантный U-Pb возраст известково-щелочных гранитов, определенный методом SIMS, по циркону, составляет 2667 ± 8 млн лет (Vetrin, Rodionov, 2009).

Известково-щелочные граниты представлены мелко-среднезернистыми породами, местами содержащими небольшое количество (<10%) вкрапленников плагиоклаза. Главные породообразующие минералы гранитов: плагиоклаз (альбит-олигоклаз, олигоклаз) 40–70%, микроклин 13–20%, кварц 11–35%, амфибол 0–7%, биотит 1–6%, мусковит 0–2%. Акцессорные минералы – титанит, циркон, апатит, алланит, молибденит, магнетит, эпидот. Наиболее распространены амфибол-биотитовые разновидности, реже встречаются биотитовые граниты. Структуры пород бластогранитные, местами с хорошо выраженным идиоморфизмом зерен плагиоклаза.

Методы исследования. Химические анализы и Sm-Nd изотопные исследования выполнены в Геологическом институте ФИЦ КНЦ РАН. Sm-Nd изотопный состав образца гранитов определен на 7-канальном масс-спектрометре Finnigan-MAT-262 (RPQ) согласно опубликованным методическим приемам (Баянова, 2004). Среднее значение отношения 143 Nd/ 144 Nd в стандарте LaJolla за период измерений составило 0.511833 ± 6 (*n* = 11) и в стандарте JNdi1 – 0.512068 ± 15 (*n* = 100). При расчете величин $\varepsilon Nd(t)$ и модельных возрастов t(DM) использованы современные значения CHUR $(^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512630, ^{147}Sm/^{144}Nd = 0.1960, Bouvier et al., 2008)$ M DM $(^{143}Nd/^{144}Nd = 0.513151, 1000)$ 147 Sm/ 144 Nd = 0.2136, Goldstein, Jacobsen, 1988). Концентрации элементов-примесей определялись в ИМГРЭ (г. Москва) методом ICP-MS на приборе Elan 6100 DRC. Изотопный состав Hf в цирконе из датированных на SHRIMP II кристаллах (Vetrin, Rodionov, 2009) определен в Университете Маквари, Сидней, Австралия методом лазерной абляции по методике (Griffin et al., 2000). Во время измерений среднее значение 176 Hf/ 177 Hf для стандарта Мад Танк составило 0.282497 ± 0.000013 (n = 20), для цирконового стандарта Temora – 0.282672 ± 0.000018 (n = 7). С целью вычисления инициальных 176 Hf/ 177 Hf и є Hf(t) использовались значения возраста по изотопному отношению ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb для данного участка циркона, измеренное отношение ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf и константа распада 176 Lu = 1.865× 10⁻¹¹ год⁻¹ (Scherer et al., 2001). Современные хондритовые отношения приняты как ${}^{176}Lu/{}^{177}Hf = 0.0336 \pm 0.0001$ и ${}^{176}Hf/{}^{177}Hf = 0.282785 \pm 0.000011$ (Bouvier et al., 2008). Влияние изотопа ¹⁷⁶Yb на ¹⁷⁶Hf устранялось путем измерения ¹⁷²Yb и использования отношения ¹⁷⁶Yb/¹⁷²Yb для расчета ¹⁷⁶Yb/¹⁷⁷Hf и ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf. С целью определения модельного Hf-возраста применялась двухстадийная модель (t_{DM}) при среднем значении 176 Lu/ 177 Hf = 0.015 для коры в целом (Griffin et al., 2002).

ПЕТРОГЕОХИМИЯ

Химический состав известково-щелочных гранитов охарактеризован 22 анализами, из них 9 являются оригинальными (табл. 1), 13 заимствованы из ранее опубликованной работы (Батиева, Бельков, 1983). Концентрации SiO₂ в породах изменяются от 67.5 до 73.9 мас. %, и на диаграмме в координатах SiO_2 -(Na₂O + K₂O) они отвечают составу гранита, в единичных случаях — составам субщелочного гранита и гранодиорита. Преобладающая часть образцов пересыщена глиноземом, что фиксируется появлением в их нормативном составе альсилита (Al_2SiO_5) в количестве 0.5–4.1%. По величине соотношения глинозема с щелочами и кальцием (ASI) граниты находятся главным образом в поле пересыщенных глиноземом (перглиноземистых) пород (рис. 2, *a*). Во всех образцах железо существенно преобладает над магнием с вариациями железистости (F_{at}) в пределах 65–94% (среднее 74%). По соотношению SiO₂ и Fe/Mg граниты относятся к железистому типу (рис. 2, б). Концентрации щелочей составляют 6.45-8.33 мас. % (среднее 7.43 мас. %), величина отношения K₂O/Na₂O находится в пределах 0.58-1.39 (среднее 0.94). На диаграмме в координатах SiO₂-K₂O точки состава пород располагаются в поле высококалиевых известково-щелочных гранитов (рис. 2, θ). По соотношению концентраций K₂O и Na₂O, SiO₂ и Zr породы отвечают составам I-гранитов (рис. 2, e, d). На диаграммах Харкера точки состава пород при увеличении содержания SiO₂ образуют тренды с уменьшением содержаний TiO₂, Al₂O₃, FeO^{*}, MnO, MgO, CaO, Na₂O, P₂O₅, Nb, Zr, Y, U, Sr, Gd, Eu, Yb, Lu при увеличении содержаний K₂O, Rb, Ba, Pb, Th, La, Pr, Nd (рис. 3, табл. 1), что связано, вероятно, с процессами кристаллизационной дифференциации расплава. Содержание элементов группы

31

железа (Cr, Co, Ni, Cu, V) в гранитах в 1.5–3.0 раза ниже их концентраций в земной коре (Rudnick, Gao, 2003). На спайдер-диаграммах распределения редких элементов, нормированных относительно примитивной мантии (рис. 4, *a*), крупноионные литофильные элементы (K, Rb, Cs) преобладают над высокозарядными элементами (Zr, Nb, Hf, Ta, Y), тяжелыми редкими землями и иттрием. Породы содержат 121–313 ppm P3Э (среднее 203 ppm), с преобладанием легких лантаноидов (La–Gd, 186 ppm) над тяжелыми P3Э (17 ppm). На диаграмме нормированных к хондриту концентраций P3Э (рис. 4, *b*) концентрационные кривые имеют сходную конфигурацию, определяемую умеренным фракционированием лантаноидов (La_N/Yb_N = 7–42) с более четко выраженным фракционированием легких лантаноидов (La_N/Sm_N = 2.6–6.4) по отношению к тяжелым P3Э (Gd_N/Lu_N = 1.3–2.8) и четко проявленным Eu-минимумом (среднее Eu/Eu* = 0.46). Повышенные концентрации тяжелых лантаноидов (Er–Lu) определяют слегка вогнутую форму кривых распределения P3Э, что наряду с четко проявленным Eu-минимумом свидетельствует о наличии амфибола и плагиоклаза в составе кристаллизата (Taylor, McLennan, 1985).

ХАРАКТЕРИСТИКА И Lu-Hf ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛОВ ЦИРКОНА

В известково-щелочных гранитах (обр. 13/06) циркон образует светло-коричневые, бесцветные кристаллы "цирконового" типа размером от 0.05 до 0.5 мм, с удлинением от 1 : 1 до 1 : 3, редко до 1 : 5. В катодных лучах кристаллы прозрачные, полупрозрачные, для их части установлена хорошо проявленная осцилляционная зональность (рис. 5). Во внутренних частях зерен циркона находятся мелкие включения темноцветных минералов, вызывающие нарушение двойниковой структуры кристаллов.

Измеренные отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf в кристаллах циркона находятся в пределах 0.281097–0.281166 и, будучи скорректированы на возраст (Hf_{in}), изменяются от 0.281053 до 0.281113 (табл. 2). Двухстадийный модельный Hf возраст ($t_{\rm DM}^{\rm C}$) циркона, определяющий время пребывания протолитов в коре, варьирует от 3.07 до 3.21 млрд лет при єHf(t) в 1.6 и –0.7 соответственно. Коэффициент фракционирования $f_{\rm Lu} = [(^{176}{\rm Lu}/^{177}{\rm Hf})_{\rm ofp}^{0}/^{176}{\rm Lu}/^{177}{\rm Hf})_{\rm CHUR}^{0}] - 1$ во всех образцах циркона имеет отрицательные значения (от –0.969 до –0.981) и показывает вероятность образования изученного циркона из обогащенных Hf и обедненных Lu фельзических источников.

Sm-Nd ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ

Результаты изучения изотопного состава Nd в образце 13/06, из которого сепарирован циркон, приведены в табл. 3. Величина отношения 147 Sm/ 144 Nd равна 0.107732, одностадийный модельный возраст *t*(DM) составляет 3.0 млрд лет, εNd(2670) составляет -0.37.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мобильность элементов при метаморфизме. Изученные граниты в палеопротерозое испытали метаморфизм в условиях кианит-ставролит-биотит-мусковитовой субфации амфиболитовой фации, чем было обусловлено замещение магматических минеральных ассоциаций метаморфическими парагенезисами. В то же время на диаграммах Харкера (рис. 3) точки концентраций большинства породообразующих компонентов (TiO₂, CaO, Al₂O₃, Na₂O, MgO) образуют близкие к прямолинейным тренды, определяющие незначительную мобильность этих элементов при метаморфизме. На мультиэлементных спайдер-диаграммах (рис. 4, a, δ) концентрационные кривые всех образцов имеют сходную конфигурацию, также свидетельствующую, вероятно, об инертном поведении этих элементов примесей. Величина отношения K/Rb в рассмат-

Компоненты	198-1	214-1	12/06	10/06	144-1	122-4	234-1	125-1	13/06
SiO ₂	67.48	68.6	68.84	69.64	69.67	70.4	70.62	70.9	71.27
TiO ₂	0.78	0.55	0.49	0.46	0.4	0.51	0.54	0.35	0.5
Al_2O_3	13.55	14.47	14.71	14.67	14.15	13.81	13.98	14.44	13.17
Fe ₂ O ₃	2.28	0.66	0.21	0.42	2.35	0.64	1.32	0.81	0.53
FeO	4.02	3.51	4.37	3.17	3.64	3.51	2.51	2.31	3.91
MnO	0.1	0.05	0.07	0.05	0.06	0.07	0.05	0.04	0.06
MgO	1.32	1.1	0.77	0.74	0.22	0.83	0.87	0.71	0.56
CaO	2.36	2.58	2.21	1.72	1.76	1.53	1.31	1.55	1.66
Na ₂ O	4.09	3.9	4.26	3.86	3.33	4.15	3.74	3.9	2.94
K ₂ O	2.36	2.83	2.6	3.61	3.45	2.72	3.29	3.17	4.09
H_2O^-	0.18	0.18	0.17	0.14	0.1	0.12	0.16	0.18	0.13
H_2O^+	0.96	1.02	0.64	0.89	0.23	1.26	0.96	0.99	0.49
P_2O_5	0.22	0.16	0.14	0.09	0.09	0.13	0.15	0.07	0.1
CO ₂	0.11	0.04	0.05	0.05	0.11	0.04	0.04	0.11	0.05
Li ₂ O	0.015	0.013	0.013	0.011	0.015	0.013	0.019	0.016	0.014
F	0.13	0.1	0.15	0.07	0.09	0.09	0.12	0.1	0.09
Сумма	99.96	99.76	99.69	99.59	99.65	99.83	99.68	99.64	99.56
F _{at}	72.1	67.7	76.8	72.9	93.6	73.4	70.4	70.6	81.5
K ₂ O/Na ₂ O	0.58	0.73	0.61	0.94	1.04	0.66	0.88	0.81	1.39
(Na + K)/Al	0.68	0.7	0.67	0.7	0.65	0.71	0.7	0.68	0.7
$T_{\rm Zr}$,°C	852	812	800	800	815	850	860	820	940
$T_{\rm Al-Ti},^{\circ}{\rm C}$	950	924	914	909	900	922	925	884	924
Rb	150	123	91.7	110	154	111	204	161	124
Sr	196.4	268.1	133	131	237.1	204.2	220.8	193.6	146
Y	37.8	19.7	16.1	15.2	25.1	28.7	27.1	17.9	21.7
Zr	359	250	199	159	218	275	335	198	247
Nb	16.5	9.8	15.1	10.8	9.4	10.1	10.9	9.5	15.2
Мо	3.34	0.71	1.77	1.24	4.15	1.49	1.88	2.21	6.13
Cd	0.263	0.222	0.243	0.255	0.242	0.294	0.298	0.214	0.268
Cs	10.86	5.92	3.34	2.56	10.39	8.55	13.27	7.76	7.11
Ba	487	932	653	729	815	758	842	825	1034
La	51.6	21.5	19.2	33.9	103.2	50.1	43.9	54.2	42.3
Ce	107.7	48.7	60.1	66.7	104.6	94.1	94.6	85.4	94.6
Pr	14.0	6.2	5.01	7.31	18.1	12.2	11.3	10.0	9.83
Nd	52.5	24.1	18.8	25.9	61.1	44.8	41.6	33.6	36.5
Sm	10.1	5.2	3.68	4.49	8.6	8.0	7.7	5.3	6.58
Eu	1.61	1.09	0.09	0.471	1.26	1.41	1.30	0.81	0.722
Gd	8.41	4.57	3.26	3.75	6.50	6.50	6.36	4.06	5.80
Tb	1.18	0.68	0.53	0.540	0.78	0.96	0.89	0.58	0.833
Dy	7.06	3.90	3.17	3.12	4.08	5.49	5.17	3.28	4.63

Таблица 1. Содержания петрогенных (мас. %) и редких (ppm) элементов в известково-щелочных гранитах Table 1. Contents of major (wt %) and trace (ppm) element in calc-alkaline granites

Компоненты	198-1	214-1	12/06	10/06	144-1	122-4	234-1	125-1	13/06
Но	1.42	0.76	0.66	0.65	0.80	1.10	1.02	0.68	0.937
Er	3.95	2.17	1.89	1.73	2.07	3.03	2.73	1.75	2.55
Tm	0.562	0.296	0.304	0.262	0.295	0.451	0.408	0.266	0.376
Yb	3.42	1.81	1.88	1.58	1.75	2.80	2.54	1.69	2.25
Lu	0.537	0.275	0.292	0.236	0.270	0.430	0.376	0.259	0.347
Hf	8.52	5.89	5.05	4.18	5.16	6.78	7.80	4.77	6.55
Та	1.27	0.92	1.16	0.835	0.74	1.04	0.98	0.86	0.864
Pb	12.8	10.2	11.6	16.8	18.6	38.1	13.2	15.9	14.0
Th	13.8	5.7	7.82	9.64	12.2	9.1	16.1	13.2	14.5
U	2.44	1.02	1.27	1.12	1.32	2.08	1.80	1.64	1.14
V	62.2	62.3	28.3	25.0	50.7	45.3	60.7	40.2	23.5
Cr	132.7	19.6	62	31	216.8	25.1	24.0	14.0	333
Co	11.89	9.40	6.45	5.29	8.81	8.36	19.16	6.33	7.61
Ni	63.3	20.1	11.6	14.9	43.1	17.4	17.6	28.1	53.8
Cu	13.7	15.8	20.4	14.1	38.5	25.5	9.5	9.2	13.0
Zn	123	74	44.1	41.3	66	95	90	75	52.1
Ga	21.5	22.1	14.4	13.8	21.4	21.1	21.1	19.3	14.3
Be	2.75	2.25	2.31	1.84	2.14	2.87	2.87	2.10	1.92
Sc	25.4	25.9	17.3	16.0	26.1	24.9	26.3	23.3	20.1

Таблица 1. Окончание

Таблица 2. Lu-Hf изотопные данные для циркона из известково-щелочных гранитов (обр. 13/06) **Table 2.** Lu-Hf isotope data for zircon from calc-alkaline granite (sample 13/06)

Номера точек	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	±lσ	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	¹⁷⁶ Yb/ ¹⁷⁷ Hf	^t Zr, 10 ⁶ лет	Hf _{in}	$\epsilon Hf(t)$	±lσ	t _{DM} , 10 ⁹ лет	f Lu/Hf	<i>X</i> _m , %
1.1	0.281109	0.000011	0.0005	0.0224	2651	0.281080	-0.1	0.4	3.16	-0.981	27.5
2.1	0.281101	0.000010	0.0009	0.0377	2666	0.281053	-0.7	0.4	3.21	-0.972	22.5
3.1	0.281166	0.000013	0.0010	0.0201	2672	0.281113	1.6	0.5	3.07	-0.969	41.7
4.1	0.281111	0.000012	0.0007	0.0263	2689	0.281073	0.6	0.4	3.15	-0.978	33.2
5.1	0.281117	0.000010	0.0010	0.0400	2686	0.281065	0.2	0.4	3.17	-0.97	30.2
6.1	0.281129	0.000009	0.0007	0.0280	2681	0.281092	1.1	0.3	3.12	-0.978	37.2
7.1	0.281109	0.000011	0.0006	0.0234	2677	0.281076	0.4	0.4	3.15	-0.981	31.6
8.1	0.281107	0.000010	0.0006	0.0269	2663	0.281072	-0.1	0.3	3.17	-0.98	27.7
9.1	0.281111	0.000011	0.0007	0.0283	2671	0.281073	0.1	0.4	3.17	-0.977	29.3
10.1	0.281097	0.000008	0.0007	0.0287	2656	0.281058	-0.7	0.3	3.21	-0.976	21.8

Примечание. Количество мантийного вещества (%) вычислено по формуле: $X_{\rm m} = 100(3.3 + \epsilon {\rm Hf}(t))/11.7$.

Таблица 3. Концентрации Sm, Nd и изотопный Sm-Nd состав известково-щелочных гранитов Table 3. Sm, Nd concentrations and Sm-Nd isotope composition of calk-alkaline granites

№ образца	Т, 10 ⁶ лет	Sm, ppm	Nd, ppm	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Err	εNd(0)	εNd(2670)	Т(DM), 10 ⁶ лет
13/06	2670	7.79	43.72	0.107732	0.511052	16	-30.9	-0.37	3.00



риваемых гранитах варьирует в пределах 131–274 (среднее 199). На диаграмме соотношения концентраций Rb и K точки состава располагаются на главном тренде дифференциации магматических пород, что свидетельствует о незначительных масштабах удаления Rb из протолита (рис. 2, *e*). Эти данные согласуются с результатами предыдущих исследований (Shaw, 1968; Taylor et al., 1986; Макрыгина, 1981) о незначительной мобильности преобладающей части химических элементов пород и в первую очередь Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, Y, Th и РЗЭ (за исключением Eu) при региональном метаморфизме.

Признаки существенно корового генезиса гранитов. По химическому составу рассматриваемые породы относятся к высококалиевым известково-щелочным, железистым, перглиноземистым гранитам, по особенностям состава близким гранитам І-типа. Происхождение исходных расплавов для таких гранитов предполагается в результате следующих процессов: (1) кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов, в разной степени контаминированных веществом коры (Loiselle, Wones, 1979; Peccerillo et al., 2003), (2) парциального плавления коровых протолитов преимущественно магматического генезиса, как в отсутствие свободного флюида, так и при насыщении пород водой (Skjerlie, Johnson, 1993; Rapp, Watson, 1995; Patiño Douce, 1997; Bogaerts et al., 2006).

Кейвские известково-щелочные граниты пространственно ассоциируют с Цагинским и Щучье-Медвежьеозерским массивами габбро-лабрадоритов с возрастами 2668 \pm 10 и 2663 \pm 7 млн лет соответственно (Баянова, 2004), в пределах ошибок определения близкими по U-Pb возрасту с гранитами. Об изменении составов гранитов в процессе кристаллизации расплава свидетельствуют такие геохимические признаки, как отчетливо проявленные негативные Eu и Sr аномалии, что наряду с минимумами для Nb, Ta, Ti, Ba может определяться фракционированием плагиоклаза и амфибола при дифференциации расплава. В то же время отсутствие данных о наличии магматических производных, промежуточных по составу между габбро-лабрадоритами и гранитами не подтверждает предположение о происхождении известково-щелочных гранитов при дифференциации базитового расплава. О фельзическом составе источника гранитных расплавов свидетельствуют и отрицательные значения коэффициента фракционирования ($f_{1,u}$) в цирконе.

Известково-щелочные граниты характеризуются узким интервалом концентраций SiO₂ (67.5–73.9 мас. %), повышенной глиноземистостью (ASI до 1.8), железистостью (F_{at} 65–94%), низкими концентрациями Ni (12–63 ppm), содержат повышенные концентрации крупноионных литофильных и легких редкоземельных элементов. Отношения Th/U и Rb/Sr в гранитах составляют 4.4–12.7 (среднее 7.7) и 0.55–0.85 (среднее 0.73) соответственно и превышают величину этих отношений для коры в целом (соответственно, 4.3 и 0.15, Rudnick, Gao, 2003), что свидетельствует о существенном вкладе корового компонента в состав гранитов. По данным Г. Иби (Eby, 1992) и Т. Грина (Green, 1995), величина отношений Y/Nb и Nb/Ta в расплавах корового генезиса составляет >1.2 и 11–12 соответственно, тогда как в мантийных магмах Y/Nb < 1.2 и Nb/Ta ~ 17.5. Средние значения отношений Y/Nb и Nb/Ta в изученных гранитах со-

Рис. 2. Диаграммы соотношений петрогенных и редких элементов в известково-щелочных гранитах.

 $a - \text{SiO}_2-\text{ASI}, \delta - \text{SiO}_2-\text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ (Frost, Frost, 2011), $s - \text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ (Peccerillo, Taylor, 1976), $z - \text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ (White, Chappel, 1983), $\partial - \text{SiO}_2-\text{Zr}$ (King et al., 1997), e - тренды K–Rb фракционирования (Shaw, 1968). ОТ – океанические толеитовые базальты, МТ – главный тренд фракционирования, PH – пегматиты, гидротермалиты, $\mathcal{K} - \text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ (Green, Watson, 1982), 3 - диаграмма реконструкции состава расплавов различного генезиса (Eby, 1992).

Fig. 2. Binary plots of major and trace elements for calc-alkaline granites.



Рис. 3. Диаграммы Харкера. **Fig. 3.** Harker variation diagrams


Рис. 4. Спайдер-диаграмма (*a*) и диаграмма редкоземельных элементов (δ) для известково-щелочных гранитов. Содержания редких элементов нормированы относительно примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989), содержания редкоземельных элементов – относительно C1 хондрита (Boynton, 1984). **Fig. 4.** Spider diagram (*a*) and REE diagram (δ) for calc-alkaline granites. Trace element contents are normalized to

Fig. 4. Sphere diagram (*a*) and **REE** diagram (*b*) for calc-alkaline granites. Trace element contents are normalized to primitive mantle (Sun, McDonough, 1989), REE contents are normalized to C1 chondrite (Boynton, 1984).

ставляют 2.0 и 12 соответственно, что также свидетельствует об их происхождении в результате плавления коровых пород.

Оценка состава протолитов. Результаты экспериментов дают ряд ограничений по составу расплавов, образованных при плавлении субстратов различного состава при варьирующих *T*, *P*, активности летучих и степени плавления протолитов. В результате плавления пород основного состава независимо от степени плавления гранитные расплавы имеют пониженную глиноземистость (Rapp, Watson, 1995; Wolf, Wyllie, 1994). Плавление кварц-полевошпатовых пород (ортогнейсов) в условиях полной водонасыщенности приводит к формированию слабо пересыщенных глиноземом выплавок, переходящих в метаглиноземистые при увеличении температуры и количества образованных выплавок (Bogaerts et al., 2006). В процессе дегидратационного плавления ортогнейсов глиноземистость расплавов увеличивается при снижении температуры, степени плавления субстрата, повышении общего давления и сопровождается увеличением содержания кремнезема в расплаве; железистость расплавов уменьшается при



Рис. 5. Катодолюминесцентные фотографии циркона из гранитов. Кружки – области U-Pb изотопного анализа кристаллов. Цифры соответствуют номерам анализов в табл. 2.

Fig. 5. Cathodoluminescence images of zircon from granites. Circles are the U-Pb points of the isotopic analyses of crystals. The numbers correspond to the ones in Table 2.

увеличении температуры и давления (Skjerlie, Johnson, 1993; Patiño Douce, 1997). При дегидратационном плавлении метаграувакк в широком интервале температур, давлений и степени плавления образуются лейкократовые перглиноземистые расплавы, количество калия в которых увеличивается с ростом давления (Gerdes et al., 2000). Приведенные данные позволяют предполагать возможность образования железистых щелочно-известковых перглиноземистых расплавов за счет дегидратационного парциального плавления протолитов среднего-кремнекислого составов. Результаты экспериментов позволяют по ряду компонентов состава выплавок определить состав подвергавшихся плавлению протолитов. Показано, что величина отношения $CaO/Na_{2}O$ при образовании палингенных расплавов не зависит от температуры, давления и контролируется главным образом составом пород, подвергавшихся плавлению (Sylvester, 1998). Для метапелитов величина CaO/Na₂O составляет менее 0.5 и для граувакк и изверженных пород колеблется в пределах 0.3–1.5 (Jung, Pfänder, 2007). В кейвских известково-щелочных гранитах отношение CaO/Na₂O варьирует от 0.3 до 0.7 (среднее 0.5) и определяет метамагматический, граувакковый или смешанный состав их протолитов. Последнее подтверждается нахождением преобладающей части точек составов гранитов в полях расплавов, полученных при плавлении дацитов-тоналитов и метаграувакк (рис. 6). Единичные точки состава гранитов находятся в полях парциальных выплавок из амфиболитов и метапелитов, что могло определяться, вероятно, разнообразием источников гранитных расплавов.

Вероятные гомологи мезоархейских пород Кейвского мегаблока на территории Кольского полуострова. Результаты геохимического изучения пород и изотопного Lu-Hf исследования циркона свидетельствуют о мезоархейском возрасте и преимущественно дацит-тоналитовом и метаграувакковом составе протолитов известково-щелочных гранитов. Следует отметить, что в настоящее время породы мезоархейского и более древнего возраста на территории Кейвского мегаблока достоверно не установлены. Гранитоиды и гнейсы, предположительно архейского возраста, входящие в состав фундамента Кейвского мегаблока и образующие овальную структуру в его юго-западной части (Геологическая карта..., 1996; Balagansky et al., 2020), не датированы и геохимически слабо исследованы. Наиболее детально породы мезо- и палеоархейского фундамента Кольского региона изучены по данным бурения Кольской сверхглубокой скважины СГ-3 и ее окружения (Vetrin et al., 2016; Levchenkov et al., 1995; Morozova et al., 2012). Разрез архейских пород скважины состоит главным образом из чередующихся толщ мигматизированных плагиогнейсов (метавулканитов дацит-плагиориодацитового состава, ~45% разреза) и гнейсов с высокоглиноземистыми минералами (метаграувакков, ~20% разреза). Около 30% разреза составляют амфиболиты, преобладающая часть которых имеет палеопротерозойский возраст, и ~5% - жильные гранитоиды. Возраст плагиогнейсов СГ-3 и окружения скважины, определенный U-Рь методом, составляет 2.8–2.83 млрд лет (Чупин и др., 2009; Levchenkov et al., 1995). Их модельный Нf возраст попадает в интервал 3.02-3.47 млрд лет. Как следует

из рис. 7, наблюдается сходство модельных датировок (t_{DM}^{C}) циркона из плагиогнейсов СГ-3 и кейвских известково-щелочных гранитов в мезоархейской части возрастного спектра, что может свидетельствовать о близости состава части протолитов этих пород. В то же время наличие палеоархейских модельных датировок в цирконе из мезоархейских плагиогнейсов СГ-3 определяет присутствие вещества палеоархейского возраста в составе пород скважины.

Температура и давление при образовании расплавов. Гранитоиды, образованные из расплавов, возникших при дегидратационном плавлении пород коры, имеют определенные характеристики состава, позволяющие использовать их для определения температур плавления (Green, Watson, 1986; Hanchar, Watson, 2003; Jung, Pfänder, 2007). Экспериментальные работы показали зависимость растворимости апатита главным образом от температуры и содержания SiO_2 в расплавах (Green, Watson, 1982), с увеличением концентрации Р2О5 при увеличении температуры. Отчетливо проявленная отрицательная корреляция между концентрациями P2O5 и SiO2 в изученных породах (рис. 3) определяет насыщенность исходных гранитных расплавов фосфором. Оценки температур расплавов плагиомикроклиновых гранитов составляют 800-1000 °C с наибольшим числом рассчитанных значений в интервале 850–950 °C (рис. 2, *ж*). По данным С. Юнга и Й.А. Пфендера (Jung, Pfänder, 2007), отношение Al_2O_3/TiO_2 в парциальных расплавах определяется составом протолитов, температурой и не зависит от давления. Температуры, вычисленные методом линейной регрессии для расплавов, образовавшихся за счет субстрата метамагматических пород, равны 880–950 °C, при этом наибольшие температуры зафиксированы для пород с минимальным содержанием SiO₂ (табл. 1) и отвечают температурам расплавов при их отделении от протолита (Jung, Pfänder, 2007).

Экспериментальные работы по определению зависимости растворимости циркона от концентрации Zr, температуры и соотношения ряда породообразующих компонен-



Рис. 6. Диаграмма реконструкции составов протолитов (Gerdes et al., 2000). **Fig. 6.** Diagram of the reconstruction of protolith compositions (Gerdes et al., 2000).

тов в расплавах позволили использовать эти особенности для создания циркониевого геотермометра (Hanchar, Watson, 2003). Концентрации Zr в известково-щелочных гранитах равны 198–359 ppm. Температуры, установленные по концентрациям Zr и величине отношения $M = (K + Na + 2Ca)/(Si^*Al)$ в породах, варьируют в пределах 800–860 °C. Следует отметить, что температуры, установленные по циркониевому геотермометру, на 64–114 °C ниже температур, определенных по соотношению Al_2O_3/TiO_2 в соответствующих образцах (табл. 1). Указанное несоответствие может быть обусловлено неполной растворимостью кристаллов циркона из протолитов при образовании парциальных гранитных расплавов и насыщением их цирконием при более низких температурах по сравнению с температурами исходных выплавок (Jung, Pfänder, 2007).

Приведенные данные свидетельствуют о высокотемпературном характере известково-щелочных гранитов, что в целом свойственно для производных недосыщенных водой расплавов (Chappell et al., 1998).

Оценка глубины образования расплавов может быть проведена по геохимическим особенностям гранитов. Как отмечалось, для гранитов свойственны слабо фракционированные спектры тяжелых РЗЭ при относительно повышенных концентрациях Y (среднее 23 ppm) и Yb (среднее 2.2 ppm). Эти данные наряду с резко отрицательной аномалией Eu определяют отсутствие граната в составе кристаллизата, образованного при парциальном плавлении пород при пониженном общем давлении. По имеющимся экспериментальным данным (Rushmer, 1991; Rapp et al., 1991; Wolf, Wyllie, 1994), образование граната в составе кристаллизата, равновесного с гранитным расплавом, происходит при общем давлении ≥8 кбар, соответствующем глубине (при плотности пород 2.7 г/см) более 21–22 км. По данным сейсмических исследований для северозападной, наиболее изученной части Кольского полуострова, нижняя граница верх-



Рис. 7. Диаграмма возраст– ε Нf(*t*). Пунктиром соединены значения ε Нf(*t*) и модельного возраста циркона (t_{DM}^{C}) известково-щелочных гранитов. Серым цветом закрашена область изотопных составов Hf источников известково-щелочных гранитов, ограниченная эволюционными линиями составов наиболее радиогенного циркона (с максимальным значением ε Hf, верхняя часть поля) и циркона с фракционированным изотопным составом Hf (нижняя часть поля). Темно-серой полосой обозначена область состава DM, соответствующая значениям t_{DM}^{C} пород архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины (Vetrin et al., 2016).

Fig. 7. Age versus ε Hf(*t*) diagram. Values of ε Hf(*t*) and model zircon age (t_{DM}^{C}) for calc-alkaline granite are connected by dash lines. The gray area indicates the region of Hf isotopic compositions of calc-alkaline granite sources, which is limited by evolutionary lines of compositions of the most radiogenic zircon (maximum values of ε Hf in the upper part of the field) and zircon with a fractionated isotopic composition Hf (the lower part of the field). The dark gray band indi-

cates the DM composition area corresponding to the values t_{DM}^{C} for rocks of the Archean complex of the Kola Superdeep Borehole according to (Vetrin et al., 2016).

ней коры региона проводится на глубинах 12-15 км. Ниже до глубин 20-21 и 37-38 км выделены, соответственно, диорит-гранодиоритовая средняя и базитовая нижняя кора (Сейсмогеологическая..., 1997). С учетом приведенных данных, образование расплавов кейвских пералюминиевых известково-щелочных гранитов происходило, вероятно, в средней коре или на границе средней и нижней коры региона. Последнее подтверждается нахождением точек состава гранитов в полях составов расплавов нижне-среднекорового уровня глубинности на диаграмме в координатах Th–Th/U (рис. 2, 3).

Источники тепла при образовании расплавов. Образование палингенных расплавов гранитоидов возможно в результате процессов регионального метаморфизма, при плавлении утолщенной земной коры, содержащей повышенные концентрации продуцирующих тепло элементов – U, Th, K, а также в результате привноса тепла при внедрении в кору высокотемпературных базитовых расплавов.

Процессы высокотемпературного регионального метаморфизма архейского возраста, ведущие к образованию палингенных расплавов, в породах Кейвского мегаблока достоверно не установлены. Это объясняется или отсутствием таких процессов, или изофациальностью архейских метаморфических преобразований относительно низкотемпературному палеопротерозойскому метаморфизму, происходившему в условиях кианит-ставролит-биотит-мусковитовой субфации амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций (Петров, 1999).

Оценка тепла, производимого U, Th, K в кейвских плагиомикроклиновых гранитах, выполнена при использовании данных по скорости образования современного теплового потока в породах коры, с использованием уравнения: $A = 10^{-5} \rho (3.5C_{K,0} + 9.67C_{II} + 2.63C_{Th})$ (Hasterok, Chapman, 2011), где A – скорость производства тепла (μ W/m³), C_{II} и C_{Th} – концентрации U и Th (ppm), $C_{K,0}$ – концентрация K_2O (мас. %), ρ – плотность пород (2700 кг/m³). Предполагается, что количество продуцирущих тепло элементов (U, Th, K) в парциальных расплавах и, соответственно, в гранитах такое же или ниже, чем в источнике. При расчетах приняты средние концентрации элементов по данным табл. 1: K₂O 3.12 мас. %, U 1.54 ppm, Th 11.34 ppm. Полученный результат (1.5 µW/m³) определяет интенсивность современного теплового потока гранитов, который ниже или равен тепловому потоку пород верхней коры (1.65 µW/m³, Rudnick, GaO, 2003). Для пород АЛМГ и щелочных гранитов (Vetrin, 2019; Vetrin, Kremenetsky, 2020) получены значения A 1.33 и 2.1 uW/m³ соответственно. Поскольку концентрации продуцирущих тепло элементов в породах нижней и средней коры обычно ниже, чем в верхней коре (Rudnick, Gao, 2003), это ставит под сомнение вероятность образования гранитных расплавов за счет продуцирущих тепло элементов (U, Th, K) в источнике гранитов.

Как отмечалось выше, кейвские известково-щелочные граниты пространственно ассоциируют с массивами габбро-лабрадоритов, близкими по U-Pb возрасту с гранитами. Известно, что базальтовые расплавы в ряде случаев являются источником тепла при парциальном плавлении пород коры (Roberts, Clemens, 1993). По существующим представлениям, для 30–50% плавления пород коры требуется объем базитового материала, в 2–3 раза превышающий количество гранитных выплавок, образующихся в апикальных частях очагов базитового расплава (Huppert, Sparks, 1988). С учетом сказанного можно полагать, что образование высокотемпературных расплавов известково-щелочных гранитов происходило в результате плавления дацит-тоналитовых и граувакковых составляющих нижней–средней коры при андерплейтинге в них глубинных базитовых магм.

Геодинамические обстановки формирования и проблемы генезиса НКЩП. В интервале 2.7–2.6 млрд лет назад Кейвский мегаблок развивался в режиме тектоно-магматической активизации протоплатформы (Загородный, Радченко, 1983). Магматическая активность этого периода на территории северной части Балтийского щита была проявлена в условиях растяжения литосферы, происходившей, вероятно, в результате активизации астеносферы и поднятия мантийного плюма. Предполагается, что ареал проявлений неоархейского высокотемпературного магматизма и метаморфизма, обусловленных плюмовой активностью, в северной части Балтийского щита превышал 80000 км² (Mints, Eriksson, 2016). При декомпрессии и плавлении плюма были образованы значительные объемы базальтовых магм, неоднократно внедрявшихся в породы различных уровней разреза коры. Возникновение исходных расплавов для щелочных гранитов НКЩП, образованных в интервале 2.674—2666 млн лет назад, могло происходить в результате дифференциации толеитовых магм нормальной или повышенной щелочности (Zozulya et al., 2005, 2007; Balagansky et al., 2020). По мнению этих исследователей, осаждение плагиоклаза на ранних этапах кристаллизации могло приводить к возникновению обогащенных Al и Ca кумулатов, образующих массивы габбро-лабрадоритов, тогда как из обогащенного железом и редкими элементами остаточного расплава происходила кристаллизация шелочных гранитов. Однако эта модель петрологически слабо обоснована. В частности, на базе приведенного выше механизма, массивы габбро-лабрадоритов должны рассматриваться, очевидно, как протрузии, достигавшие верхних частей коры в результате тектонических подвижек, что противоречит геологическим данным о дифференцированном внутреннем строении массивов и наличии у них магматических контактов (Юдин, 1980).

Дополнительные критерии генезиса пород провинции могут быть получены при изучении изотопного состава Hf в цирконе и Nd во вмещающих породах. С этой целью нами использованы как новые (табл. 2, 3), так и опубликованные paнее (Vetrin et al., 1999; Zozulya et al., 2007; Vetrin, 2019; Vetrin, Belousova, 2020; Vetrin, Kremenetsky, 2020) результаты исследования изотопного состава Hf и Nd в 61 образце циркона магматического генезиса и в 6 образцах вмещающих циркон пород НКШП соответственно. Результаты этих исследований приведены на рис. 8. Как следует из рисунка, изученные гранитоиды НКЩП характеризуются отрицательными значениями єNd(t). Точки их составов образуют эллипсовидное поле в центральной части диаграммы, расположенное левее области состава хондритового резервуара. Среднее значение ε Hf(t) в цирконе из известково-щелочных гранитов равно 0.2 ± 0.4 (n = 10) и в пределах ошибки определения соответствует средним значениям $\varepsilon Hf(t)$ в цирконе из кварцевых монцонитов АЛМГ (-0.5 ± 0.6 , n = 10), субщелочных гранитов (-0.5 ± 0.5 , n = 10), щелочных гранитов массивов Белые тундры (-0.3 ± 0.6 , n = 11) и Понойского (0.6 ± 0.7 , n = 10). Среднее значение $\epsilon Hf(t)$ для циркона из субщелочных и щелочных гранитов определено в -0.1 ± 0.6 , n = 31). Циркон из метаэффузивов АТПК имеет более высокие отрицательные значения ε Hf(*t*): от -1.1 до -4.4 (среднее -2.82, n = 14), что определялось, вероятно, неоднородным составом пород с отчетливо проявленными процессами коровой контаминации. Среднее значение $\varepsilon Hf(t)$ в цирконе из щелочных сиенитов массива Сахарйок составляет -1.2 ± 0.4 (n = 6) при наиболее радиогенном значении $\epsilon Hf(t)$ в -0.1 ± 0.4 , позволяющем рассматривать эти породы в качестве производных метасоматически измененной литосферной мантии (Vetrin, Belousova, 2020).

При интерпретации результатов изотопного состава гранитоидов НКШП мы принимали во внимание установленную рядом исследователей положительную корреляцию между єНf и єNd, получившую название "земной последовательности" (terrestrial array) (Vervoort, Blichert-Toft., 1999; Vervoort, Patchett, 1996; Tolstikhin et al., 2006; Tolstikhin, Kramers, 2008). Разработанная И.Н. Толстихиным и др. (Tolstikhin et al., 2006) геохимическая модель возникновения из хондритового источника главных резервуаров Земли – континентальной коры, мантии, ядра и промежуточного слоя (DDP) на границе ядра и мантии — позволяет рассчитать параметры Sm-Nd эволюции системы кора-мантия и по соотношению ε Hf = 1.36 ε Nd + 3 (Vervoort, Blichert-Toft., 1999) определить величину ε Hf(*t*) для деплетированной мантии и континентальной коры любого возраста. На основе этой модели рассчитанные значения єНf(t) для континентальной коры и деплетированной мантии с возрастами 2.67 млрд лет равны -3.3 и 8.4 соответственно. Концентрации мантийного вещества в изученном цирконе (%) определялись по формуле: $X_{\rm m} = 100(3.3 + \varepsilon {\rm Hf}(t))/11.7$. Выполненные расчеты показывают, что для циркона из известково-щелочных гранитов величина X_m составляет 22-42% (табл. 2, среднее 30%), из щелочных и субщелочных гранитов – 28% (среднее), из пород АТПК – 12%. Рассчитанные значения определяют существенно коровую природу не только из-



Рис. 8. Диаграмма изотопного состава цирконов в координатах $\epsilon Nd(t) - \epsilon Hf(t)$ по (Vervoort, Blichert-Toft, 1999; Vervoort et al., 2000; Tolstikhin et al., 2006; Tolstikhin, Kramers, 2008).

l, 2 - АЛМГ: метаэффузивы (1), кварцевые монцониты (2), 3 – известково-щелочные граниты, 4–6 – граниты массивов: Кукшинского (4), Белых Тундр (5), Понойского (6), 7 – шелочные сиениты массива Сахарйок, 8 – область составов магматических цирконов из АЛМГ, субщелочных и шелочных гранитов. CHUR – хондритовый резервуар, CC – континентальная кора, DM – деплетированная мантия, DDP – резервуар переходной зоны кора-мантия. Значения eNd(t) для CC и DM для возраста 2.67 млрд лет рассчитаны на основе модели эволюции коры и мантии (Tolstikhin et al., 2006; Tolstikhin, Kramers, 2008). Цифры в скоб-ках – значения возраста (млрд лет). Высота значков на диаграмме соответствует погрешности определения (±1 σ). Во врезке показаны результаты определения изотопного состава цирконов магматического генезиса (табл. 2, 3, и данные из работ: Vetrin et al., 1999; Vetrin, 2019; Vetrin, Belousova, 2020; Vetrin, Kremenetsky, 2020; Zozulya et al., 2007).

Fig. 8. εNd(*t*) versus εHf(*t*) diagram (after Vervoort, Blichert-Toft, 1999; Vervoort et al., 2000; Tolstikhin et al., 2006; Tolstikhin, Kramers, 2008).

вестково-щелочных гранитов НКЩП, но и пород АЛМГ, щелочных и субщелочных гранитов.

Как следует из приведенных данных, средние значения $\epsilon Hf(t)$ для циркона из известково-щелочных гранитов, монцонитов АЛМГ, субщелочных и щелочных гранитов в пределах ошибок определения соответствуют значению $\epsilon Hf(t)$ в относительно обогащенном источнике, близком по составу к CHUR (рис. 9). В то же время, согласно современным представлениям изотопной геохимии, этот резервуар в коре и мантии Земли не проявлен (Blichert-Toft, Albarede, 1997). Поэтому нахождение аналитических точек в районе хондритового резервуара обусловлено, скорее всего, умеренным разбросом точек изотопного состава пород архейского возраста. Из этого следует, что 2.7-2.6 млрд лет назад континентальная кора Кейвского мегаблока в процессе эволюционного развития приобрела состав с $\epsilon Hf(t)$, близким к нулевому. Андерплейтинг базальтов, образованных при декомпрессионном плавлении плюма, в породы нижней и



Рис. 9. Диаграмма в координатах $t - \varepsilon Hf(t)$.

1–3 – точки среднего состава циркона из гранитоидов НКЩП: известково-щелочных гранитов (1), пород АЛМГ (2а – кварцевых латитов, 2б – кварцевых монцонитов), 3 – субщелочных и щелочных гранитов. Красными линиями показано изменение изотопного состава коры с модельными возрастами 3.3–3.1 млрд лет при 176 Lu/ 177 Hf = 0.015. Вертикальные линии – проекция на ось абсцисс точки пересечения DM с линией эволюции коры, определяющая значение усредненного модельного возраста протолита (млрд лет). Fig. 9. *t* versus ɛHf(*t*) plot.

средней коры приводил к их плавлению с образованием различных по петрогеохимическому составу расплавов, близких по изотопному составу Hf к составу коры с возрастом 2.67 млрд лет. Вариации изотопного состав циркона гранитоидов могли определяться различным вкладом мантийного и корового вещества в составе подвергавшейся плавлению коры.

выводы

1. Известково-щелочные граниты неоархейской Кейвской щелочной провинции с U-Pb возрастом 2667 \pm 8 млн лет относятся к высококалиевым известково-щелочным, железистым, перглиноземистым гранитам, по петрогеохимическому составу близким гранитам I-типа.

2. Исходные расплавы для гранитов были образованы в результате дегидратационного плавления протолитов дацит-тоналитового и метаграуваккового составов при $T 850-950 \ ^{\circ}C$ и $P \ge 8$ кбар в средней коре или на границе средней и нижней коры при андерплейтинге в них базальтовых магм.

3. Первичные отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf для возраста 2.67 млрд лет в цирконе из известково-щелочных гранитов варьируют от 0.281053 до 0.281113. Двухстадийный модельный Hf возраст (t_{DM}^{C}) циркона установлен в пределах 3.07–3.21 млрд лет. Вероятными гомологами мезоархейских пород Кейвского мегаблока могут быть породы архейского комплекса Кольской сверхглубокой скважины и ее окружения.

4. Средние значения ϵ Hf(*t*) в цирконе из известково-щелочных гранитов (0.2 ± 0.4) в пределах ошибок определения совпадают со средними значениями ϵ Hf(*t*) в цирконе

из кварцевых монцонитов (-0.5 ± 0.6), субщелочных гранитов (-0.5 ± 0.5), щелочных гранитов массивов Белые тундры (-0.3 ± 0.6) и Понойского (0.6 ± 0.7), входящих в состав неоархейской Кейвской щелочной провинции.

5. Близость изотопного состава Hf в цирконе из пород различного состава с возрастом 2.67 млрд лет может быть обусловлена образованием их исходных расплавов за счет плавления коры с изотопным составом Hf, близким к нулевому, при внедрении в кору базитовых расплавов плюмового генезиса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.Н. Толстихину (ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты) за обсуждение дискусси-

онных положений, М.А. Ветриной, оказавшей существенную помощь при подготовке рисунков, и двум анонимным рецензентам за конструктивные замечания, учтенные в окончательном варианте статьи. Исследования выполнены по теме НИР 0226-2019-0052 ГИ КНЦ РАН при частичной поддержке госконтракта № 13/17-1 (ИМГРЭ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Батиева И.Д., Бельков И.В. Древнейшие магматические породы верховьев реки Марьйок. В кн.: Магматические комплексы докембрия северо-восточной части Балтийского щита. Апатиты: Кольский филиал АН СССР, **1983**. С. 3–16.

Баянова Т.Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов магматизма. СПб: Наука, **2004**. 174 с.

Бельков И.В. Иттриевая минерализация амазонитовых пегматитов щелочных гранитоидов Кольского полуострова. В кн.: Вопросы геологии и минералогии Кольского полуострова. Вып. 1. М.-Л., **1958.** С. 126–139.

Геологическая карта Кольского региона (северо-восточная часть Балтийского щита) масштаба 1 : 500000 / Под ред. Ф.П. Митрофанова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, **1996**. 54 с.

Загородный В.Г., Радченко А.Т. Тектоника раннего докембрия Кольского полуострова. Л: Наука, **1983**. 96 с.

Макрыгина В. А. Геохимия регионального метаморфизма и ультраметаморфизма умеренных и низких давлений. Новосибирск: Наука, **1981**. 200 с.

Петров В.П. Метаморфизм раннего протерозоя Балтийского щита. Апатиты: КНЦ РАН, **1999.** 325 с.

Сейсмогеологическая модель литосферы Северной Европы: Лапландско-Печенгский район. Апатиты: КНЦ РАН, **1997**. 226 с.

Чупин В.П., Ветрин В.Р., Сергеев С.А., Бережная Н.Г., Родионов Н.В. Магматические включения в цирконе из архейских "серых гнейсов" Кольской сверхглубокой скважины как показатель происхождения и возраста протолитов. В кн.: Изотопные системы и время геологических процессов. Мат. IV Российск. конфер. по изотопной геохронологии. СПб.: ИП Каталкина, **2009**. С. 266–268.

Щелочные граниты Кольского полуострова / Отв. редактор О.А. Воробьева. М.-Л.: Изд-во АН СССР, **1958.** 374 с.

Юдин Б.А. Габбро-лабрадоритовая формация Кольского полуострова и ее металлогения. Л.: Наука, **1980**. 169 с.

Composition and Conditions of the Formation of Calc-Alkaline Granites and Problems of Genesis of the Neoarchaean Keivy Alkaline Province, Kola Peninsula

V. R. Vetrin^{*a*, *b*, * and E. A. Belousova^{*c*}, **}

^aGeological Institute, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia ^bInstitute of Mineralogy, Geochemistry and Crystal Chemistry of Rare Elements, Moscow, Russia ^cMacquarie University, Sydney, Australia *e-mail: vetrin.val@gmail.com **e-mail: elena.belousova@mq.edu.au Calc-alkaline granites of the Neoarchaean Keivy alkaline province with the U-Pb age of 2667 \pm 8 Ma are chemically related to high-potassium calc-alkaline, ferrous, high-alumina granites. Their whole-rock composition is typical of I-type granites. The parental magmas of granites formed as a result of dehydration melting of dacite-tonalite and metagraywacke protoliths, where *T* 850–950 °C and *P* \geq 8 kbar conditions are consistent with formation in the middle crust or at the boundary between the middle and lower crust. The two-stage Hf

model age (t_{DM}^{C}) of zircon within 3.07–3.21 Ga range, suggesting that rocks of the Archaean complex of the Kola Superdeep Borehole and its adjacent areas could be possible associated with the Mesoarchaean rocks of the Keivy megablock basement. Mean $\epsilon Hf(t)$ values in zircon from calc-alkaline granites (0.2 ± 0.4) coincide within analytical uncertainty with mean $\epsilon Hf(t)$ values in zircon of comparable U-Pb age from quartz monzonites (-0.5 ± 0.6), subalkaline granites (-0.5 ± 0.5), alkaline granites of the White Tundras (-0.3 ± 0.6) and Ponoy (0.6 ± 0.7) massifs and indicate a relatively enriched source, which has a Hf-isotopic composition similar to that of CHUR. The similarity of the Hf-isotopic composition in zircon from rocks of different composition could be a result of the formation of their initial melts during the melting of the crust with the Hf-isotopic composition close to zero when mafic melts of plume genesis were introduced into the crust.

Keywords: granites, petrogeochemistry, Lu-Hf composition of zircon, Keivy megablock, Kola Peninsula

REFERENCES

Alkaline granites of the Kola Peninsula. Ed. O.A. Vorobyova. Moscow–Leningrad: Publ. House USSR Acad. Sci., **1958.** 374 p (*in Russian*).

Balagansky V.V., Myskova T.A., Lvov P.A., Larionov A.N., Gorbunov I.A. Neoarchean A-type acid metavolcanics in the Keivy Terrane, northeastern Fennoscandian Shield: Geochemistry, age, and origin. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105899

Batieva I.D. Petrology of alkaline granitoids of the Kola Peninsula. Leningrad: Nauka, **1976.** 224 p (*in Russian*).

Batieva I.D., Bel'kov I.V. The oldest igneous rocks of the upper Maryok River. In: Magmatic complexes of the Precambrian of the northeastern part of the Baltic Shield. Apatity: Kola Branch USSR Acad. Sci., 1983. P. 3–16 (in Russian).

Bayanova T.B. Age of the reference geological complexes of the Kola Region and duration of magmatic processes. Saint Petersburg: Nauka, **2004.** 174 p. (*in Russian*).

Bel'kov I.V. Yttrium mineralization from amazonite pegmatites of alkaline granitoids of the Kola Peninsula. In: *Issues of geology and mineralogy of the Kola Peninsula*. Vol. 1. Moscow–Leningrad, **1958**. P. 126–139 (*in Russian*).

Blichert-Toft J., Albarede F. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and evolution of the mantle-crust system. Earth Planet. Sci. Lett. **1997**. Vol. 148. P. 243–258.

Bogaerts M., Scaillet B., Vander Auwera J. Phase equilibria of the Lyngdal granodiorite (Norway): Implications for the origin of metaluminous ferroan granitoids. *J. Petrol.* **2006**. Vol. 47. P. 2405–2431.

Bouvier A., Vervoort J.D., Pattchett P.J. The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008.** Vol. 273. P. 48–57.

Boynton W.V. Geochemistry of rare earth elements: Meteorite studies. In: Rare Earth Element Geochemistry. Ed. P. Henderson. New York: Elsevier, **1984**. P. 63–114.

Chappell B.W., Bryant C.J., Wyborn D., White A.J.R., Williams I.S. High- and low-temperature Itype granites. Resource Geol. 1998. Vol. 48. P. 225–236.

Chupin V.P., Vetrin V.R., Sergeev S.A., Berezhnaya N.G., Rodionov N.V. Magmatic inclusions in the zircon from the Archean "gray gneiss" of Kola Superdeep Borehole as an indicator of the origin and age of protoliths. In: *Isotope systems and time of geological processes. Proc. IV Russian conf. on isotopic geo-chronology.* Saint Petersburg, **2009**. P. 266–268 (*in Russian*).

Eby G.N. Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology.* **1992**. Vol. 20. P. 641–644.

Frost C.D., Frost B.R. On ferroan (A-type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. *J. Petrol.* **2011**. Vol. 52. P. 39–53.

Goldstein S.J., Jacobsen S.B. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material implications for crystal evolution. Earth Planet. Sci. Lett. **1988**. Vol. 87. P. 249–265.

Geological map of the Kola region (Northeastern Part of the Baltic Shield) Scale 1 : 500000. Ed. F.P. Mitrofanov. Apatity: Kola Sci. Center RAS, **1996.** 54 p. (*in Russian*).

Gerdes A., Wörner G., Henk A. Post-collisional granite generation and HT–LP metamorphism by radiogenic heating: the Variscan South Bohemian Batholith. J. Geol. Soc. London. 2000. Vol. 157. P. 577–587.

Green T. Significance of Nb/Ta as an indicator of geochemical processes in the crust-mantle system. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 347–359.

Green T., Watson E.N. Crystallization of apatite in natural magmas under high pressure, hydrous conditions, with particular reference to "orogenic" rocks series. *Contrib. Miner. Petrol.* **1982.** Vol. 70. P. 96–105.

Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E., Jackson S.E., O'Reilly S.Y., van Achterberg E., Shee S.R. The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2000.** Vol. 64. P. 133–147.

Griffin W.L., Wang X., Jackson S.E., Pearson N.J., O'Reilly S.Y., Xu X., Zhou X. Zircon chemistry and magma mixing, SE China: In-situ analysis of Hf isotopes, Tonglu and Pingtan igneous complexes. *Lithos.* **2002.** Vol. 61. P. 237–269.

Hanchar J.M., Watson E.B. Zircon saturation thermometry. Rev. Miner. Geochem. 2003. Vol. 53. P. 89–112.

Hasterok D., Chapman D. Heat production and geotherms for the continental lithosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 2011. Vol. 307. P. 59–70.

Huppert H.E., Sparks R.S.J. The generation of granitic magmas by intrusion of basalt into continental crust. J. Petrol. **1998**. Vol. 29. P. 599–624.

Jung S., Pfänder J.A. Source composition and melting temperatures of orogenic granitoids: constraints from CaO/Na₂O, Al₂O₃/TiO₂ and accessory mineral saturation thermometry. *Eur. J. Miner.* **2007**. Vol. 19. P. 859–870.

King P.L., White A.J.R., Chappell B.W., Allen C.M. Characterization and origin of aluminous A-type granites from the Lachlan Fold Belt, Southern Australia. *J. Petrol.* **1997.** Vol. 38. P. 371–391.

Levchenkov O.A., Levsky L.K., Nordgulen O., Dobrzhinetskaya L.F., Vetrin V.R., Cobbing J., Nilsson L.P., Sturt B.A. U-Pb zircon ages from Sörvaranger, Norway and the western part of the Kola Peninsula, Russia. Nor. Geol. Unders. Spec. Publ. **1995**. Vol. 7. P. 7–27.

Loiselle M.C., Wones D.R. Characteristics of anorogenic granites. Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 1979. N 11. P. 468.

Makrygina V.A. Geochemistry of regional metamorphism and ultra-metamorphism of moderate and low pressures. Novosibirsk: Nauka, **1981.** 200 p (*in Russian*).

Mikhailova J.A., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Elizarova I.R., Kalashnikov A.O. REE mineralogy and geochemistry of the Western Keivy peralkaline granite massif, Kola Peninsula, Russia. Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 82. P. 181–197.

Mints M.V., Eriksson P.G. Secular changes in relationships between plate-tectonic and mantleplume engendered processes during Precambrian time. *Geodynam. Tectonophys.* **2016.** Vol. 7. P. 173–232.

Mitrofanov F.P., Zozulya D.R., Bayanova T.B., Levkovich N.V. The word's oldest anorogenic alkaline granitic magmatism in the Keivy structure of the Baltic Shield. *Dokl. Earth Sci.* **2000.** Vol. 374. P. 1145–1148.

Morozova L.N., Mitrofanov F.P., Bayanova T.B., Vetrin V.R., Serov P.A. Archean rock homologs in the Kola Superdeep Borehole section in the northern part of the White Sea Mobile Belt, Voche-Lambina Test Site. *Dokl. Earth Sci.* **2012**. Vol. 442. P. 1. P. 28–31.

Patiño Douce A.E. Generation of metaluminous A-type granites by low-pressure melting of calc-alkaline granitoids. *Geology.* **1997**. Vol. 25. P. 743–746.

Peccerillo A., Barberio M. R., Yirgu G., Ayalew D., Barbieri M., Wu T.W. Relationships between mafic and peralkaline silicic magmatism in continental rift settings: A petrological, geochemical and isotopic study of the Gedemsa Volcano, Central Ethiopian Rift. *J. Petrol.* **2003**. Vol. 44. P. 2003–2032.

Peccerillo A., Taylor S.R. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu Area, Northern Turkey. *Contrib. Miner. Petrol.* **1976.** Vol. 58. P. 63–81.

Petrov V.P. Metamorphism of the early Proterozoic of the Baltic Shield. Apatity: Kola Sci. Center RAS, **1999**. 325 p. (*in Russian*).

Rapp P.R., Watson E.B., Miller C.F. Partial melting of Archaean trondhjemites and tonalites. Precambrian Res. 1991. Vol. 51. P. 1–25.

Rapp R.P., Watson E.B. Dehydration melting of metabasalt at 8–32 kbar: implications for continental growth and crust-mantle recycling. *J. Petrol.* **1995.** Vol. 36. P. 891–931.

Roberts M.P., Clemens J.D. Origin of high-potassium, calc-alkaline, I-type granitoids. Geology. 1993. Vol. 21. P. 825–828.

Rudnick R.L., Gao S. Composition of the continental crust. In: Treasure on Geochemistry. Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2003. Vol. 3. P. 1-64.

Rushmer T. Partial melting of two amphibolites: contrasting experimental results under fluid absent conditions. *Contr. Miner. Petrol.* **1991.** Vol. 107. P. 41–59.

Scherer E., Munker C., Mezger K. Calibration of the lutetium-hafnium clock. Science. 2001. Vol. 293. P. 683–687.

Seismogeological model of the lithosphere of Northern Europe: Lapland-Pechenga region. Apatity: Kola Sci. Center RAS, **1997.** 226 p (*in Russian*). Shaw D.M. A review of K-Rb fractionation trends by covariance analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1968.** Vol. 32. P. 573–601.

Skjerlie K.P., Johnston A.D. Fluid-absent melting behavior of an F-rich tonalitic gneiss at midcrustal pressures: implications for the generation of anorogenic granites. *J. Petrol.* **1993.** Vol. 34. P. 785–815.

Sun S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Magmatism in the ocean basins. Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. Geol. Soc. London, Spec. Publ. **1989**. N 42. P. 313–345.

Sylvester P.J. Post-collisional strongly peraluminous granites. Lithos. 1998. Vol. 45. P. 29-44.

Taylor S.R., McLennan S.M. The Continental Crust: Composition and Evolution. Oxford: Black-well, **1985.** 312 p.

Taylor S.R., Rudnick R.L., McLennan S.M., Eriksson K.A. Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1986**. Vol. 50. P. 2267–2279.

Tolstikhin I.N., Kramers J.D., Hofmann A.W. A chemical Earth model with whole mantle convection: The importance of a core—mantle boundary layer (DW) and its early formation. *Chem. Geol.* **2006.** Vol. 226. P. 79–99.

Tolstikhin I.N., Kramers J.D. The Evolution of Matter (from the Big Bang to the Present-day Earth). Cambridge, **2008**. 521 p.

Vervoort J.D., Patchett P.J. Bechavior of gafnium and neodymium isotopes in the crust: constraints from Precambrian crustally derived granites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1996.** Vol. 60. P. 3717–3733.

Vervoort J.D., Blichert-Toft J. Evolution of depleted mantle: Hf evidence from juvenile rocks through time. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1999.** Vol. 63. P. 533–556.

Vetrin V.R. Isotopic-geochemical systematics (Sm-Nd, Lu-Hf) of Neoarchean subalkaline and alkaline rocks of the Keivy structure (Kola Peninsula): Their age and genetic relations. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 7. P. 581–588.

Vetrin V.R., Belousova E.A. The Lu-Hf isotope composition of zircons from syenites of the Saharjok alkaline massif, Kola Peninsula. *Geol. Ore Deposits.* **2020.** Vol. 62. N 7. P. 574–583.

Vetrin V.R., Belousova E.A., Chupin V.P. Trace element composition and Lu-Hf isotope systematics of zircon from plagiogneisses of the Kola Superdeep Borehole: contribution of a Paleoarchean crust in Mesoarchean metavolcanic rocks. *Geochem. Int.* **2016.** Vol. 54. N 1. P. 92–111.

Vetrin V.R., Kamensky I.L., Bayanova T.B., Timmerman M., Belyatskii B.V., Levskii L.K., Balashov Yu.A. Melanocratic nodules in alkaline granites of the Ponoiskii massif, Kola Peninsula: a clue to petrogenesis. *Geochem. Int.* **1999**. Vol. 37. P. 1061–1072.

Vetrin V.R., Kremenetsky A.A. Lu-Hf Isotope-geochemical zircon systematics and genesis of the neoarchean alkaline granites in the Keivy Megablock, Kola Peninsula. *Geochim. Int.* **2020.** Vol. 65. N 6. P. 533–547.

Vetrin V.R., Rodionov N.V. Geology and geochronology of Neoarchean anorogenic magmatism of the Keivy structure, Kola Peninsula. *Petrology.* **2009.** Vol. 17. N 6. P. 537–557.

Vetrin V.R., Skublov S.G., Balashov Yu.A., Lialina L.M., Rodionov N.V. Time of formation and genesis of yttrium-zirconium mineralization in the Sakharjok massif, Kola Peninsula. *Geol. Ore Deposits.* **2014.** Vol. 56. N 8. P. 603–616.

White A.J.R., Chappell B.W. Granitoid types and their distribution in the Lachlan Fold Belt, southeastern Australia. Geol. Soc. Amer. Mem. 1983. Vol. 159 P. 21–34.

Wolf M., Wyllie P.J. Dehydration melting of solid amphibolite at 10 kbar: the effect of temperature and time. *Contrib. Miner. Petrol.* **1994.** Vol. 115. P. 369–383.

Yudin B.A. Gabbro-labradorite formation of the Kola Peninsula and its metallogeny. Leningrad: Nauka, **1980**. 169 p. (*in Russian*).

Zagorodniy V.G., Radchenko A.T. Tectonics of the Early Precambrian of the Kola Peninsula. Leningrad: Nauka, 1983. 96 p. (*in Russian*).

Zozulya D.R., Bayanova T.B., Eby G.N. Geology and age of the late Archean Keivy alkaline province, Northeastern Baltic Shield. J. Geol. 2005. Vol. 113. P. 601–608.

Zozulya D.R., Bayanova T.B., Serov P.A. Age and isotopic geochemical characteristics of Archean carbonatites and alkaline rocks of the Baltic Shield. *Dokl. Earth Sci.* **2007.** Vol. 415. N 2. P. 874–879.

Zozulya D.R., Lyalina L.M., Savchenko E.E., Eby N. Ore geochemistry, zircon mineralogy, and genesis of the Sakharjok Y-Zr deposit, Kola Peninsula, Russia. Geol. Ore Deposits. 2012. Vol. 54. N 2. P. 81–98.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ —

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИЯ В СФАЛЕРИТЕ ИЗ СКАРНОВ ПИТКЯРАНТСКОГО РУДНОГО РАЙОНА (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ, РОССИЯ)

© 2021 г. д. чл. В. И. Иващенко*

Институт геологии Карельского научного центра РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: ivashche@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 24.03.2021 г. После доработки 24.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

Приведены результаты прецизионных исследований сфалерита Питкярантских месторождений. С использованием микрозондового и LA-ICP-MS анализов в сфалерите определены содержания примесных элементов (Fe. Cu. Mn. Cd) и микроэлементов (In, Co, Ni, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb, Bi). По 169 анализам вычислены их средние содержания. Показано, что большинство примесей сфалерита являются компонентами твердого раствора. Среднее содержание In 1927 г/т, максимальное — 1.5 мас. %. Обогащенный Іп сфалерит характеризуется средним содержанием Fe (3-6 мас. %), невысоким содержанием Mn (300-400 г/т) и высоким - Со (0.1-0.2 мас. %). Параметры "индиевого окна", благоприятные для вхождения максимальных количеств In по схеме $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ в кристаллическую решетку сфалерита, составляют 0.6-1.2% Сd. Наиболее высокие содержания In в сфалерите характерны для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако собственно индиевый минерал – рокезит – часто ассоциирует со сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит в этой ассоциации отличается невысоким содержанием индия (260-657 г/т). Отношение содержаний In в сфалерите и халькопирите $(In_{Z_{\rm D}}/In_{C_{\rm H}})$ в рокезитсодержащих ассоциациях варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит обычно во много раз выше (10-215). Особенности распределения In в изученном сфалерите с повышенными содержаниями Cd. Ag. Au свидетельствуют о наибольшей перспективности на индий и эти металлы не содержащих рокезит, пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках относительно крутого (40°-50°) погружения кровли Салминского массива рапакиви без проявлений Li-F гранитов (м. Кителя, р. Кулисмайоки, р. Хопунлампи).

Ключевые слова: сфалерит, индий, рокезит, скарны, граниты рапакиви, Питкярантский рудный район

DOI: 10.31857/S0869605521030047

введение

Питкярантский рудный район (ПРР) расположен на северо-восточном берегу Ладожского озера, протягиваясь на ~40 км с севера на юг в западном экзоконтакте Салминского анортозит-рапакивигранитного батолита (рис. 1). В пределах ПРР в период с 1832 по 1904 г. действовало более 50 рудников, добывавших Fe, Cu, Sn, Ag (Trüstedt, 1908). В конце XX в. здесь было открыто и разведано несколько мелких месторождений с Fe-Cu-Zn-Sn и Fe-Zn-Sn-Ве рудами, не имеющих в настоящее время промышленного значения (Минерально-сырьевая.., 2005). В скарновых рудах открыто три новых минерала — берборит (Нефедов, 1967), фторвезувиан (Britvin et al., 2003), гидроксилхондродит (Пеков и др., 2011) и установлено более 100 рудных минералов (Trustedt, 1907; Palmunen,1939; Нефедов, 1973; Ларин и др., 1991; Александров, Тронева, 2009, Иващенко, 2016; и др.).

Скарновые месторождения ПРР размещаются в западном полого погружающемся экзоконтакте Салминского батолита в области развития его наиболее дифференцированных гранитов (рис. 1). Скарны образованы по карбонатным породам питкярантской свиты (PR₁) в обрамлении ремобилизованных гнейсогранитных куполов (AR). Они повсеместно пропилитизированы, а в ряде мест грейзенизированы. В зависимости от степени грейзеновых преобразований скарны характеризуются Sn–Cu-полиметаллическим оруденением с магнетитом (Питкярантский купол – Старое Рудное Поле, Кителя, Хепоселькский и Кулисмайокский купола), грейзенизация здесь проявлена слабо или совсем не проявлена, и Be–Sn-полиметаллическим оруденением с флюоритом и магнетитом (Питкярантский купол – Новое Рудное Поле, Люпикковский, Уксинский и Ристиниемский купола), грейзенизация здесь проявлена сильно.

В начале XXI в. были получены минералого-геохимические данные (Ivashchenko et al., 2011; Иващенко, 2016; Ivashchenko, 2021; Valkama et al., 2016), свидетельствующие о высокой перспективности Питкярантских скарновых месторождений на ряд критических металлов и в первую очередь на индий. На основе современных методов исследований были выявлены закономерности образования индиевой минерализации (рокезита) и распределения индия в сфалерите в условиях полиэтапного скарно- и рудообразования при многократном разорванном во времени поступлении гидротермальных растворов, генерируемых гранитоидами Салминского батолита.

Первые сведения о наличии индия в скарновых рудах Питкяранты относятся к началу XIX в. (Вернадский, 1910; Erametsa, 1938). Позже в рудах были установлены ми-

Рис. 1. Схема геологического строения Питкярантского рудного района (по: Trustedt, 1907; Ларин и др., 1991, с изменениями).

¹ – салминская свита (a – песчаники, гравелиты, δ – базальты, долериты); 2–5 – граниты Салминского батолита: лейкограниты и литий-фтористые граниты (2), мелкозернистые граниты (3), среднезернистые, порфировидные биотитовые граниты (4), гранит-порфиры (5a), порфировидные амфибол-биотитовые граниты (5b); 6 – керамические пегматиты; 7 – синорогенные плагиограниты, гранодиориты; 8 – ремобилизованные архейские гнейсогранитные купола (1 – Питкярантский, 2 – Винбергский, 3 – Люпикковский, 4 – Уксинский, 5 – Ристиниемский, 6 – Хепоселькский, 7 – Юляристинский, 8 – Пусунсаарский, 9 – Кулисмайокский); 9 – ладожская серия (биотит-кварцевые, кварц-полевошпато-биотитовые и графитсодержащие сланцы); 10 – питкярантская свита (амфиболиты, амфиболовые, графитистые и графитсодержащие сланцы, доломитовые и кальцитовые мраморы и скарны по ним); 11 – скарны, грейзенизированные скарны и низкотемпературные метасоматиты по ним с Fe–Cu–Zn–Sn оруденением и редкометалльной минерализацией; 12 – тектонические нарушения; 13 – проекция на современную эрозионную поверхность границы резкого перегиба кровли Салминского массива (она же оконтуривает зону распространения скарнов с Fe–Cu–Zn–Sn оруденением).

Fig. 1. Scheme showing the geological structure of the Pitkäranta Mining District (after (Trustedt, 1907; Larin et al., 1991, modified)).

I – Salmi suite (*a* – sandstones, gravelstones, δ – basalts, dolerites); 2-5 – granites in the Salmi batholith: leucogranites and lithium-fluorine granites (2), fine-grained granites (3), medium-grained porphyraceous biotite granites (4) granite-porphyry (5*a*), porphyraceous amphibole-biotite granites (5*b*); δ – ceramic pegmatites; 7 – synorogenic plagiogranites, granodiorites; δ – remobilized Archean granite-gneiss domes (1 – Pitkäranta, 2 – Vinberg, 3 – Lypikko, 4 – Uuksa, 5 – Ristiniemi, 6 – Heposelka, 7 –Juläristi, 8 – Pusunsaari, 9 – Kulismajoki); 9 – Ladoga series (biotite-quartz, quartz-feldspathic-biotite and graphite-bearing schists); *10* – Pitkäranta suite (amphibolites, amphibole, graphite and graphite-bearing schists, dolomitic and calcitic marbles and skarns after them); *11* – skarns, greisenized skarns and low-temperature metasomatic rocks after them with Fe–Cu–Zn–Sn mineralization and raremetal mineralization; *12* – tectonic dislocations; *13* – projection onto the modern erosion surface of the boundary of the sharp bend of the top of the Salmi massif (it delineates the skarn zone with Fe–Cu–Zn–Sn mineralization).





Рис. 2. Выделения рокезита на границе зерен сфалерита и халькопирита в грейзенизированных скарнах рудника Мышьяковая Шахта. Изображения в обратно-отраженных электронах. Сру – халькопирит, Flr – флюорит, Rq – рокезит, Sp – сфалерит, Srp – серпентин, St – станин, Stn – станноидит. **Fig. 2.** Roquesite grains at the sphalerite—chalcopyrite grain boundary in greysenized skarns from Arsenic Mine. BSE

images. Cpy – chalcopyrite, Flr – fluorite, Rq – roquesite, Sp – sphalerite, Srp – serpentine, St – stannite, Stn – stannite.

нералы-концентраторы и самостоятельная фаза In — рокезит CuInS₂ (Saksela, 1951; Valkama, 2009; Ivashchenko et al., 2011; Иващенко, 2016; Valkama et al., 2016; Ivashchenko, 2021). Рокезит, также как и наиболее высокие содержания индия (до 0.33%), характерны для олово-медно-полиметаллических руд апоскарновых грейзенов (Хопунваара, Мышьяковая Шахта) и пропилитизированных скарнов (Кителя). Рокезит входит в состав трех минеральных ассоциаций. Первая из них представлена прожилковидными выделениями рокезита и станноидита, а также включениями рокезита в халькопирите с тонкополосчатыми выделениями микрозерен станнина (Ivashchenko, 2021; Мышьяковая Шахта). Вторая — микронными зернами на контакте зерен гессита и халькопирита, заключенных в сфалерите (Valkama, 2009; Мышьяковая Шахта). Третья — микросрастаниями рокезита с галенитом в халькопирите (Ivashchenko, 2021; месторождение Кителя). Отмечаются также мелкие выделения рокезита на границе зерен халькопирита и сфалерита, разделенных обычно микропрожилками флюорита или серпентина (рис. 2).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Полиметаллическая минерализация и особенности распределения индия в сфалеритах скарновых руд ПРР изучались по образцам, отобранным из обнажений рудоносных скарнов, разведочных горных выработок, рудных отвалов старых шахт и керна буровых скважин, а для месторождения Кителя также по аншлифам из коллекции, хранящейся в Территориальном геологическом фонде по Республике Карелия (г. Петрозаводск). Всего было изучено более 200 образцов из Старого и Нового Рудного Поля Питкярантского месторождения, рудных полей Хопунваара, Люпикко, месторождения Кителя, проявлений Кулисмайоки, Хепоселька, Автодор. Из всех образцов



Рис. 3. Содержание индия в рудных минералах из Питкярантских месторождений. **Fig. 3.** Indium concentrations in ore minerals from Pitkäranta deposits.

были приготовлены пробы для ICP-MS анализа и полированные шлифы, которые изучались с помощью оптического микроскопа (Axiolab) в Институте геологии КНЦ РАН.

Анализ сфалерита на главные и второстепенные элементы выполнялся с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH (Tescan, Брно, Чехия), оснащенного системой энергодисперсионной спектрометрии (EDS) Energy 350 и детектором SDD X-Act3 (Oxford INCA Energy) в Центре коллективного пользования Института геологии КНЦ РАН (г. Петрозаводск). Анализы проводились в полированных шлифах при следующих условиях: катод W, ускоряющее напряжение 20 kV, ток пучка 20 пА, диаметр пучка 2 мкм, время процесса EDS 1 мкс, 105 имп/с, 30 с. Спектральные линии: CuK, FeK, ZnK, MnK, SK, FK, InL, AgL, AuL, TeL, SeL, SnL, AsL, BiM, PbM, WM. Использовались следующие стандарты: CaCO₃, CaF₂, FeS₂, PbTe, HgTe, TISbSe₂, InAs, NaCl, Cu, Co, Ni, Zn, Mn, As, Se, Ag, Au, Sn, Te, W, Bi. SEM-EDS данные были получены и обработаны с использованием пакета Microanalysis Suite Issue 12, INCA версия пакета 4.01; стандартное отклонение (s, мас. %): Zn – 1.0–2.4, Fe, Cu – 0.7–2.3, Cd, Mn, S – 0.4–0.7.

Микроэлементы в сфалерите и халькопирите определялись методом LA-ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре X-SERIES-2 (Thermo Scientific, Waltham, Maccaчусетс, США), оснащенном насадкой для макро-лазерной абляции UP-266 (New Wave Research, МОДЕЛЬ UP266 МАСКО АТ, Фермонт, Калифорния, США) в ИГ КарНЦ РАН (аналитик А.С. Парамонов) по опубликованной методике (Светов и др., 2015). Nd-Y лазер с длиной волны 266 нм и выходной энергии 0.133 мДж (скорость сканирования 70 мкм/с, частота импульсов 10 Гц). Все измерения проводились с идентичными параметрами. Для калибровки использовался стандарт NIST 612. Измеренные концентрации микроэлементов характеризуются следующими значениями относительного стандартного отклонения: As < 15%; Co, Mn, Fe, Cu, Zn, In, Cd < 20%; Ag, Pb, Bi < 30%; Ni, Ga, Ge, Sn < 40%; Sb, Te, Au, Tl > 50%.

Table 1. Indium	concentrations	s (ppm) in ore mi	inerals from the	Pitkäranta grou	p of deposits				
Минерал	Кителя	Мышьяковая Шахта	Хопунваара	Люпикко	Герберц-I	Герберц-II	Кулисмайоки	Автодор	ШГМ
Сфалерит	252-6890	190-868	13-643	2156-6890	89–289	183-789	783-15090	5110-5684	13-15090
	1895 (73)	417 (23)	212 (15)	3935 (8)	193 (9)	386 (7)	3669 (26)	5406 (8)	1927 (169)
Халькопирит	15-581	53-787	14-353	4 - 14			22-243		4-581
	91 (36)	188 (8)	77 (13)	7 (8)			85 (8)		89 (73)
Пирит		13-16	3-6	1-1.7		21-517		17-25	1-517
4		14.3 (2)	4.4 (2)	1.5 (5)		182 (10)		22 (3)	88 (22)
Пирротин				$\frac{1-2}{1.6(4)}$			<u>1–70</u> 13(27)		$\frac{1-70}{12(31)}$
Лёллингит	1–6	28-130	2-126	~	1-18		9-73		1-130
	1.4 (20)	60 (4)	25 (6)		10 (2)		24 (8)		16 (40)
Арсенопирит		7-522					10-72		7-522
		130 (6)					22 (7)		72 (13)
Станноидит		2366-4185	32-163						32-4185
		3275 (2)	98 (2)						1686 (4)
Моусонит			<u>161–305</u> 233 (2)						$\frac{161-305}{233(7)}$
Виттихенит	16-318		~						16-318
	140 (7)								140 (7)
Магнетит	0.1-110	12-17			1.3-3.6	0.5 - 8.1	14-495		0.1-495.3
	12 (19)	14 (2)			2.3 (4)	6.4(6)	60 (33)		35.7 (64)
Флюорит	13-59							13-28	13-59
	33 (3)							21 (17)	23 (20)
Примечание. В чи	ним – эпетиго)	имальное и макс	имальное содерх	кание элемента.	, в знаменателе	– среднее содер	жание, в скобка:	х – число анали	зов. На место-

Таблица 1 Содержание индия (г/т) в рудных минералах Питкярантской группы месторождений (ПГМ)



Рис. 4. Характерные минеральные ассоциации сфалерита в скарновых рудах ПРР. Изображения в обратноотраженных электронах. Аст – акантит, Ар – апатит, Ару – арсенопирит, Сру – халькопирит, Gl – галенит, Hl – хлорит, Mtd – матильдит, Q – кварц, Lol – лёллингит, Sp – сфалерит.

Fig. 4. Characteristic mineral associations of sphalerite in skarn ores from Pitkäranta Mining District. BSE images. Act – acanthite, Ap – apatite, Apy – arsenopyrite, Cpy – chalcopyrite, Gl – galena, Hl – chlorite, Mtd – matildite, Q – quartz, Lol – π ollingite, Sp – sphalerite.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Питкярантская группа месторождений характеризуется высоким содержанием (до 0.33 мас. %) индия (Erametsa, 1938; Ivashchenko et al., 2011, Valkama et al., 2016) в цинковых рудах (запасы которых составляют 72 млн т, среднее содержание Zn – 3.7 мас. %). Среднее содержание In в цинковых рудах равно 72.5 г/т (по данным 217 ан.). Большинство минералов, слагающих эти руды, в особенности сульфидов, обогащены индием (табл. 1).

Главным минералом-концентратором индия является сфалерит (табл. 1, рис. 3), среднее содержание которого в руде составляет 5.5%. Другие минералы с высокими содержаниями индия (станноидит, моусонит) из-за исключительно малой распро-

0 1 1							
Элементы	Кителя (73)	Кулисмайокское (26)	Мышьяковая Шахта (23)	Люпикко (8)	Герберц-І (9)	Герберц-II (7)	Автодор (8)
Мп, мас. %	0.44	0.14	0.19	0.47	0.31	0.59	0.01
Fe, мас. %	5.96	2.83	5.78	12.47	13.99	11.89	0.31
Со, г/т	632	451	7.6	244	392	956	251.57
Νі, г/т	25.3	43.45	7.59	9.22	7.33	5.99	26.21
Си, мас. %	1,14	2,25	1,08	3.65	0,01	0.64	0.12
Zn, мас. %	57.3	58.28	58.9	49.5	51.2	53	60.29
Ga, г/т	17.82	12.64	3.33	4.02	1.04	3.75	29.73
Ge, г/т	11.62	21.85	4.52	6.83	3.25	4.88	23.84
As, Γ/τ	57.2	32.87	3441	60	2471	1.01	25.81
Ад, г/т	108	465	163.8	74	7.49	654	410
Сd, мас. %	1.48	2.90	0.54	1.04	0.60	0.16	3.96
In, г/т	1895	3669	417.4	3935	193	385	5406
Sn, г/т	65.1	504	639	39.32	15.8	163	52.8
Sb, г/т	1.45	1.83	0.69	11.61	0.38	0.42	4.96
Те, г/т	6.94	8.75	6.08	1.29	0.84	371	66.2
Аи, г/т	1.23	0.38	1.58	0.21	0.19	0.33	0.75
Tl, г/т	13.83	27.03	0.72	9.38	0.17	0.33	6.25
Рb, г/т	1784	1418	57.36	55.9	6.83	105.8	155
Ві, г/т	107	70.4	23.52	7.73	0.41	196	0.97

Таблица 2. Средние содержания главных и примесных элементов в сфалерите скарновых руд Питкярантской группы месторождений

Table 2. Average contents of major and trace elements in sphalerite from skarn ores in the Pitkäranta group of deposits

Примечание. В скобках – число анализов.

страненности (<0.01%) не оказывают существенного влияния на его баланс в рудах. Сказанное относится и к собственному минералу индия – рокезиту.

Сфалерит встречается в магнезиальных и известковых скарнах, их пропилитизированных и грейзенизированных разновидностях, а также в кварц-карбонатных (±флюорит) жилах. Он образуется позже лёллингита и арсенопирита, часто корродирует их эвгедральные выделения (рис. 4, *a*). В свою очередь, сфалерит обрастается галенитом, акантитом, содержит их микропрожилки (рис. 4, *б*), а также микровключения матильдита (рис. 4, *в*), самородного серебра, халькопирита и других минералов. Изредка сфалерит наблюдается в виде "звездочек" в халькопирите (рис. 4, *г*), что свидетельствует о кристаллизации последнего при температуре >500 °C в модификации α -халькопирита, характеризующегося более высокой растворимостью в нем ZnS (Moh, 1975).

Наиболее высокие содержания индия в сфалерите (0.5-1.5%) установлены для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако для рокезита ассоциация сфалерита и халькопирита является характерной. Причем сфалерит в этой ассоциации отличается невысокими концентрациями индия (260-657 г/т), что значительно ниже среднего (1927 г/т) для сфалерита всех месторождений Питкярантской группы. Отношение содержания In в сфалерите к содержанию In в халькопирите (In_{Zn}/In_{Cu}) в рокезитсодержащих ассоциациях варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит ассоциациях, сфалерит которых имеет высокие содержания In (0.08-1.5%), обычно во много раз выше (10-215).

Обогащенный индием сфалерит в большей степени характерен для пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках крутого погружения кровли массива рапакиви и без проявлений Li-F гранитов (Кителя, Кулисмайоки, З. Люпикко). Рокезит же встречается преимущественно в зоне грейзеновых преобразований Cu–Zn



Рис. 5. Сфалерит с "халькопиритовой болезнью" в рудах м. Кителя. Изображения в отраженном свете. Сру – халькопирит, Mgt – магнетит, Ру – пирит, Sp – сфалерит.

Fig. 5. Sphalerite with chalcopyrite disease in Kitelä ores. Images in reflected light. Cpy - chalcopyrite, Mgt - magnetite, Py - pyrite, Sp - sphalerite.

скарновых руд с невысокими содержаниями олова и обильной арсенопирит-лёллингитовой минерализацией. Ареалы таких преобразований скарнов пространственно тяготеют к местам распространения Li-F гранитов на участках пологого с резкими перегибами погружения кровли Салминского массива (Хопунваара, Мышьяковая Шахта). Наиболее крупные (до 30–50 мкм) и многочисленные выделения рокезита, представленные преимущественно совместными со станноидитом микропрожилками, отмечаются в халькопирите, который содержит многочисленные закономерно ориентированные полосчатые скопления микронных зерен станнина, возникшие в результате распада твердого раствора.

Кроме индия, сфалерит содержит широкий спектр примесей, содержания которых достигают первых процентов (табл. 2). Различный характер распределений содержаний этих примесей, вероятно, обусловлен разными формами их нахождения в сфалерите — изоморфной или в виде микровключений собственных минеральных фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сфалерит, широко распространенный минерал в рудах месторождений различных генетических типов, начиная с второй половины прошлого века привлекает к себе внимание исследователей в связи с установлением в его составе высоких содержаний индия – высокотехнологичного металла (Boorman, Abbott, 1967; Ohta, 1980, 1989; Johan, 1988; Patrick et al., 1993; Sinclair et al., 2006; Cook et al., 2009; Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019; Torró et al., 2019; Márquez-Zavalía et al., 2020; Xu et al., 2020). Предполагается, что индий изоморфно входит в состав сфалерита по следующим схемам: $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}, Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2(Zn,Fe)^{2+}, In^{3+} + Fe^{3+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}, Cu^+ + Fe^{2+} + In^{3+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}, 2Zn^{2+} \leftrightarrow (Cu,Ag)^+ + (In,Ga)^{3+}, Ag^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. Общепризнанной и наиболее распространенной схемой изоморфного вхождения индия в сфалерит является часто встречающейся, так называемой "халькопиритовой болезнью" (chalcopyrite disease) сфалерита (Barton, Bethke, 1987), отмечающейся и в сфалерите Питкярантских месторождений (рис. 5).

Согласно экспериментальным данным (Craig, Kullerud, 1973; Kojima, Sugaki, 1985; Barton, Bethke, 1987), при температуре 300–500 °С твердый раствор Fe-содержащего



Рис. 6. Корреляционные диаграммы редких примесей в сфалерите из Питкяранских месторождений. **Fig. 6.** Correlation diagrams for trace elements in sphalerite from Pitkäranta deposits.

сфалерита может содержать не более 1-2.4 мас. % CuS, а твердый раствор сфалерита, не содержащего примеси Fe, – не более 0.1%. Следовательно, высокое содержание меди (>2%) в сфалерите ПРР (табл. 2), наиболее вероятно, обусловлено не изоморфным ее вхождением в структуру минерала, а попаданием в область анализа зерен сфалерита микровключений халькопирита. С этим, вероятно, связано отсутствие четкой положительной корреляции между содержаниями Сu и In в целом для сфалерита всех исследованных рудников ПРР (рис. 6, *a*).

Однако для части анализов сфалерита м. Кителя, пр. Кулисмайокского, рудников Герберц-II и Люпикко такая корреляционная зависимость все же наблюдается (рис. 7), а отрицательная зависимость между содержанием Zn и суммой содержаний Cu + In для всех анализов сфалерита из скарновых руд ПРР (рис. 6, δ) отражает изоморфное замещение Cu⁺ + In³⁺ \leftrightarrow 2Zn²⁺.

Частично попаданием в анализируемую область зерен сфалерита микровключений халькопирита могут объясняться и высокие содержания Fe в сфалерите м. Кителя (до 19%), р. Герберц-I и Герберц-II, Люпикко (до 15 мас. %). Это содержание не превышает предел растворимости FeS в твердом растворе сфалерита, составляющий по экспери-



Рис. 7. Корреляционные диаграммы In-Си для сфалерита м. Кителя, пр. Кулисмайокского, рудников Герберц-II и Люпикко.

Fig. 7. Correlations In versus Cu for sphalerite from the Kitelä deposit, Kulismajoiki ore occurrence, Herbertz-II and Liupikko mines.



Рис. 8. Корреляционные диаграммы In–Co для сфалерита м. Кителя и пр. Кулисмайокское. **Fig. 8.** Correlations In versus Co for sphalerite from the Kitelä deposit and the Kulismajoki ore occurrence.

ментальным данным до 52–56% (Vaughan, Craig, 1978; Lepetit et al., 2003). Максимальное содержание In в сфалерите характерно для сфалерита с содержанием Fe 3–6 мас. % (0.05–0.1 к.ф.) (рис. 6, d) и невысокими концентрациями Mn (до 300–400 г/т) (рис. 6, e), что согласуется с данными по сфалериту из других месторождений мира (Cook et al., 2009).

Весь изученный сфалерит, за исключением сфалерита, ассоциированного с рокезитом (Мышьяковая Шахта), характеризуется высоким содержанием Со (табл. 2). Максимальная концентрация этого элемента в сфалерите составляет 3598 г/т (м. Кителя). Высокая концентрация кобальта в сфалерите объясняется близостью ионных радиу-



Рис. 9. Корреляционные диаграммы In–Au для сфалеритов пр. Кулисмайокское и Мышьяковая Шахта. **Fig. 9.** Correlations In versus Au for sphalerite from the Kulismajoki ore occurrence and Arsenic Mine.

сов Co²⁺ и Fe²⁺. На фазовой диаграмме (Becker, Lutz, 1978) существует обширная область твердого раствора CoS–ZnS с фазой промежуточного состава $Zn_{30}Co_{20}S_{50}$ (40 мол. % CoS) и структурой сфалерита. В природе такая фаза до сих не обнаружена. Считается (Lockington et al., 2014), что содержание Со, аналогичное установленному в сфалерите ПРР, служит признаком его высокотемпературного образования.

Для изученного сфалерита установлена положительная корреляция содержаний Со и In (рис. 6, *e*), особенно четко выраженная на Кулисмайокском проявлении и м. Кителя (рис. 8). Эта корреляция отражает присутствие в рудах этих объектов двух и трех генераций сфалерита соответственно (Иващенко, 1987). Другим объяснением выступает изоморфное вхождение Со и In в кристаллическую решетку сфалерита по схеме $Cu^+ + Co^{2+} + In^{3+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}$.

Содержание Сd в изученном сфалерите повышено (табл. 2) и достигает 5.7 мас. % в сфалерите из пр. Кулисмайокское. Эта закономерность хорошо согласуется с представлениями о повышенном содержании Cd в сфалерите из скарновых месторождений по сравнению со сфалеритом из месторождений других генетических типов: наиболее высокое содержание в сфалерите из скарнов составляет 13.2% (Cook et al., 2009). Допускается изоморфное вхождение кадмия в кристаллическую решетку сфалерита по схеме $Cd^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$. Особенности иона Cd^{2+} определяют существование так называемого "индиевого окна" – интервала содержаний Cd в сфалерите, наиболее благоприятного для вхождения In в кристаллическую решетку сфалерита (Dill et al., 2013; и др.). Установленные в ряде работ параметры "индиевого окна" – Cd 0.2–0.6 мас. % или 0.2–0.41 мас. % (Dill et al., 2013; Li et al., 2015; и др.) подтверждаются и для сфалерита скарновых руд ПРР, хотя с некоторыми отличиями по содержаниям Cd: 0.6–1.2% (0.005–0.011 к.ф.); в то же время здесь можно предполагать существование второго "индиевого окна" в области более высоких концентраций Cd – 3.5–5% (0.03–0.045 к.ф. (рис. 6, *в*).

Содержания Ga, Ge, Tl, т.е. элементов, которые, как показано в работе (Cook et al., 2009), изоморфно входят в структуру сфалерита, в изученном сфалерите исключительно низкие. Существенные вариации содержаний Ag (0.9–2598 г/т), Sn (2–6012 г/т), As (1–18510 г/т), которые также способны к изоморфным замещениям в сфалерите (Cook et al., 2009), свидетельствуют о наличии в нем микровключений собственных минералов этих элементов (рис. 4, δ , δ). Сказанное относится также к Pb (1–28460 г/т) и Bi (0.01–3571 г/т), возможность изоморфного вхождения которых в структуру сфалерита исключается (Cook et al., 2009). Содержания Sb и Te в сфалерите в основном ниже предела обнаружения этих элементов методом лазерной абляции. В изученном сфалерите установлена примесь Au со средним содержанием по отдельным рудникам 0.19–1.58 г/т (табл. 2) и максимальным – 26.2 г/т (м. Кителя). Между содержаниями Au и In в сфалерите некоторых рудников отмечается положительная корреляция (рис. 9), подтверждающая экспериментальные данные о том, что высокая концентрация In в сфалерите способствует вхождению Au в его кристаллическую структуру по схемам: Au⁺ + In³⁺ \leftrightarrow 2 Zn²⁺ или Au⁺ + Fe³⁺ \leftrightarrow 2 Zn²⁺ (Тонкачеев и др., 2019).

Рокезит в скарнах ПРР образовался, вероятно, за счет индия, который высвобождался при распаде твердых растворов халькопирита, сфалерита и, предположительно, галенита. О возможности изоморфного вхождения In в галенит свидетельствуют экспериментальные данные (Kissin, 1972) и результаты исследований In-содержащей полиметаллической минерализации в грейзенах Куми, Южная Финляндия (Al-Ani et al., 2018). Именно при распаде твердого раствора галенита образовался рокезит в срастании с галенитом в пропилитизированных скарнах м. Кителя. Сфалерит, ассоциирующий с этим рокезитом, содержит In в количестве 2209–6534 г/т, что выше среднего содержания (1927 г/т) для сфалерита из скарнов ПРР. Сфалерит, ассоциирующий с рокезитом из грейзенизированных скарнов, содержит In в количестве 260–867 г/т, что существенно ниже среднего содержания.

Таким образом, в распределении рокезита и In в рудах и сфалерите из скарнов ПРР намечаются некоторые закономерности. По данным ICP-MS и LA-ICP-MS анализов наиболее высокие средние содержания In в руде (~500 г/т) и в сфалерите (~3200 г/т) характерны для не содержащих рокезит пропилитизированных скарнов с Fe-Zn-Sn оруденением проявления Кулисмайоки, находящегося на значительном удалении от ареала распространения Li-F гранитов (рис. 1). Рокезит же преимущественно распространен на участках, близко расположенных к Li-F гранитам, в грейзенизированных скарнах с Cu-Zn-Sn-As-Bi оруденением и средним содержанием In в руде ~300 и ~500 г/т в сфалерите. Рокезит слагает совместные со станноидитом микропрожилки в халькопирите, претерпевшем распад твердого раствора с выделением станнина, и зерна на границе сфалерита, халькопирита и флюорита (рис. 2). Такой характер выделений рокезита свидетельствуют о его позднем, синхронном с кристаллизацией флюорита образовании за счет индия, высвобождавшегося при распаде In-содержащих твердых растворов сфалерита (Cu⁺¹ In⁺³) \leftrightarrow (Zn⁺², Fe⁺²) и халькопирита In⁺³ \leftrightarrow Fe⁺³ и $2Fe^{+3} \leftrightarrow (Fe^{+2}, Zn^{+2})$ Sn⁺⁴. Существование подобных твердых растворов показано в ряде исследований (Johan, 1988; Ohta, 1989; Cook et al., 2009; и др.). Наиболее вероятно, что распад In-содержащих твердых растворов сфалерита и халькопирита с образованием рокезита происходил на этапе внедрения литий-фтористых гранитов, завершающих становление многофазного Салминского батолита. Температура образования рокезита в ассоциации с халькопиритом, сфалеритом, станнином и станноидитом, определенная по станнин-сфалеритовому геотермометру (Shimizu, Shikazono, 1985), варьирует в пределах 270-320 °C. В то же время единичные находки сростов рокезита с гесситом и галенитом могут свидетельствовать о его образовании и в более низкотемпературных условиях при невысокой концентрации Zn во флюидах.

выводы

Главным минералом-концентратором индия на скарновых месторождениях ПРР является сфалерит (среднее содержание In 1927 г/т). Наиболее высокие содержания индия в сфалерите (до 1.5 мас. %) характерны для рудных минеральных ассоциаций, не содержащих халькопирита. Однако собственно индиевый минерал – рокезит – часто ассоциирует со сфалеритом и халькопиритом. Сфалерит в этой ассоциации отличается невысоким содержанием индия (260–657 г/т), значительно уступающим среднему для сфалерита всех месторождений Питкярантской группы. Отношение содержаний In в сфалерите и халькопирите (In_{Zn}/In_{Cu}) в рокезитсодержащих ассоциациях варьирует в пределах 2–4, а в не содержащих рокезит обычно во много раз выше (10–215).

Обогащенный индием сфалерит характеризуется содержанием Fe 3–6 мас. %, невысоким содержанием Mn (300–400 г/т) и высоким – Co (0.1–0.2 мас. %). Параметры "индиевого окна" по содержанию Cd (0.2–0.6 мас. %), благоприятные для вхождения максимальных количеств индия в решетку сфалерита, установленные рядом исследователей (Dill et al., 2013; и др.) на Питкярантских месторождениях, находят свое подтверждение с некоторыми отличиями (Cd 0.6–1.2 мас. %); также в изученном сфалерите может существовать второе "индиевое окно" в области более высоких содержаний Cd (3.5–5 мас. %).

Невысокие значения In [ppm]/Zn [мас. %] отношения (6–51) в рокезитсодержащей руде Шахты Мышьяковой существенно меньше значений 50–100, предложенных Н. Куком и соавторами (Cook et al., 2011), как минимальных для образования собственных индиевых минералов. Это обстоятельство, а также морфология выделений рокезита (микропрожилки совместно со станноидитом в халькопирите с экссолюционными выделениями станнина; зерна на границе зерен сфалерита, халькопирита, флюорита) свидетельствуют о его образования за счет индия, высвобождавшегося при распаде твердых растворов In-содержащих сфалерита (Cu⁺¹ In⁺³) \leftrightarrow (Zn⁺², Fe⁺²) и халькопирита In⁺³ \leftrightarrow Fe⁺³, 2Fe⁺³ \leftrightarrow (Fe⁺²,Zn⁺²) + Sn⁴⁺ на этапе внедрения литий-фтористых гранитов, завершающих становление многофазного Салминского батолита.

Между содержаниями Au и In в сфалерите из некоторых рудников ПРР отмечается положительная корреляция, подтверждающая экспериментальные данные о том, что высокая концентрация In в сфалерите способствует вхождению Au в его кристаллическую структуру по схемам: Au⁺ + In³⁺ \leftrightarrow 2 Zn²⁺ или Au⁺ + Fe³⁺ \leftrightarrow 2 Zn²⁺ (Тонкачеев и др., 2019). Среднее содержание Au в сфалерите по отдельным рудникам составляет 0.19–1.58 г/т, максимальное – 26.2 г/т (м. Кителя).

Особенности распределения индия в сфалерите с повышенными содержаниями Cd, Ag, Au свидетельствуют о наибольшей перспективности на индий и эти металлы не содержащих рокезит пропилитизированных скарнов с Sn–Zn–Fe оруденением на участках относительно крутого (40°–50°) погружения кровли Салминского массива рапакиви без проявлений Li–F гранитов (м. Кителя, р. Кулисмайоки, р. Хопунлампи).

Исследование финансировалось за счет средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН 121040600173-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров С.М., Тронева М.Л. Состав и генезис эндогенных боратов Питкярантского рудного поля, Карелия // Геохимия. 2009. № 9. С. 972–987.

Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре // Извест. Императ. АН. сер. VI. **1910**. Т. IV. № 14. С. 1129–1148.

Иващенко В.И. Скарновое оруденение олова и вольфрама южной части Балтийского щита (минералогия, петрография, генезис). Л.: Наука, **1987**. 240 с.

Иващенко В.И. Минералого-геохимические признаки рудной специализации скарнов Питкярантского рудного района (Южная Карелия, Россия) на редкие и благородные металлы // 3РМО. **2016**. № 2. С. 74–95.

Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района // Геол. рудн. месторож. **1991**. № 6. С. 15–33.

Минерально-сырьевая база Республики Карелия. кн. 1 / Ред. В.П. Михайлов, В.Н. Аминов. Петрозаводск: Карелия, **2005**. 278 с.

Нефедов Е.И. Берборит, новый минерал // Докл. АН СССР. **1967**. Т. 174. № 1. С. 189–192. *Нефедов Е.И.* Минералогия месторождения Питкяранта: металлоносность и минералогия

скарноидов юга Карелии и запада Кольского полуострова. Л.: ВСЕГЕИ, **1973**. 326 с.

Пеков И.В., Власов Е.А., Герасимова Е.И. Питкярантская учебная минералогическая практика. М.: МАКС ПРЕСС, **2008**. 60 с.

Пеков И.В., Герасимова Е.И., Чуканов Н.В. и др. Гидроксилхондродит Mg₅(SiO₄)₂(OH)₂ – новый минерал группы гумита и его кристаллическая структура // Докл. РАН. **2011**. Т. 436. № 4. С. 521–527.

Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю. и др. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Тр. КарНЦ РАН. **2015**. № 7. С. 54–73.

Тонкачеев Д.Е., Чареев Д.А., Абрамова В.Д. Е. В. Ковальчук, И. В. Викентьев, Б. Р. Тагиров. Механизм вхождения Au в In-, Fe- и In-Fe-содержащие синтетические кристаллы сфалерита по данным РСМА и ЛА-ИСП-МС // Литосфера. **2019**. Т. 19. № 1. С. 148–161.

Indium Distribution in Sphalerites from Pitkäranta Mining District (South Karelia, Russia)

V. I. Ivashchenko*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Russia *e-mail: ivashche@krc.karelia.ru

The high-precision analytical study of sphalerites from Pitkäranta ore deposits used microprobe and La-ICP-MS analyses. Average concentrations of minor (Fe, Cu, Mn, Cd) and trace elements (In, Co, Ni, Ga, Ge, As, Ag, Sn, Sb, Te, Au, Tl, Pb, Bi) in sphalerite were calculated from 169 analyses. It is shown that most of analyzed elements are present in sphalerite as isomorphic components. The average content of In in sphalerite is 1927 ppm, and its maximum content is 1.5 wt %. The In-enriched sphalerite displays medium concentrations of Fe (3-6 wt % Fe), low Mn contents (300-400 ppm), but high Co ones (0.1-0.2 wt %). Parameters of the "indium window", favorable for penetration of the maximum entering of indium into the sphalerite crystalline lattice, according to the scheme $Cu^+ + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$, correspond to 0.6-1.2% Cd. The highest contents of In in sphalerite are characteristic for chalcopyrite-free ore-bearing mineral associations. However, for the properly indium mineral – roquesite, the sphalerite-chalcopyrite association is typical. Sphalerite in this association is distinguished by low content of In (260–657 ppm). Ratio of In contents in sphalerite and chalcopyrite (In_{Zn}/In_{Cu}) in roquesite-bearing associations varies from 2 to 4, while in roquesite-free assemblages it is much higher (from 10 to 215). In distribution in studed sphalerite, having also an elevated contents of Cd, Ag and Au, indicate that roquesite-free propylitized skarns with Sn–Zn–Fe mineralization in sites with relatively abrupt $(40^\circ-50^\circ)$ dipping of the Salmi rapakivi massif roof, and without Li-F granites, are most perspective for indium and those other metals (Kitelä deposit, Kuolismajoki and Hopunlampi ore occurrences).

Keywords: sphalerite, indium, roquesite, skarns, granite rapakivi, Pitkäranta Mining District

REFERENCES

Al-Ani T., Ahtola T., Kuusela J., Al-Ansari N. Mineralogical and petrographic characteristics of indium and REE-bearing accessory phases in the Kymi Granite Stock, Southern Finland. *Natural Resources.* **2018**. N 9. P. 23–41.

Aleksandrov S.M., Troneva M.L. Composition and genesis of endogenous borates from the Pitkäranta Ore Field, Karelia. Geochem. Int. 2009. Vol. 47. N 9. P. 914–929.

Barton P.B., Bethke Jr.P.M. Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. Amer. Miner. 1987. Vol. 72. P. 451–467.

Bauer M.E., Seifert T., Burisch M., Krause J., Richter N., Gutzmer J. Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: Evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite. *Miner. Deposita.* **2019**. Vol. 54. P. 175–192.

Becker W., Lutz H.D. Phase studies in the systems CoS-MnS, CoS-MnS, and CoS-CdS. Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 907-911.

Boorman R.S., Abbott D. Indium in co-existing minerals from the Mount Pleasant tin deposit. Canad. Miner. 1967. Vol. 9. P. 166–179.

Britvin S.N., Antonov A.A., Krivovichev S.V., Armbruster T., Burns P., Chukanov N.V. Fluorvesuvianite, $Ca_{19}(Al,Mg,Fe^{2^+})_{13}[SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4O(F,OH)_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 1371–1380.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukatg B., Melcherh F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. Geochim. Cosmochim. Acta. **2009**. Vol. 73. P. 4761–4791.

Cook N.J., Sundblad K., Valkama M., Nygård R., Ciobanu C.L., Danyushevsky L. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chem. Geol.* **2011**. Vol. 28. P. 62–73.

Craig J.R., Kullerud G. The Cu-Zn-S system. Miner. Deposita. 1973. Vol. 8. P. 81-91.

Dill H.G, Garrido M.M., Melcher F. et al. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au–Cu–Zn–Pb–Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina) – with special reference to the "indium window" in zinc sulfide. *Ore Geol. Reviews.* **2013**. N 51. P. 103–128.

Erämetsä O. Über die Verbreitung des Indiums in Finnischen Mineralen und über seine Trennung von anderen Metallen, Helsinki. *Ann. Acad. Scie. Fenn.* **1938**. A 51. 91 p.

Feitzinger G., Paar W. Gangförmige Gold-Silber-Vererzungen in der Sonnblickgruppe (Hohe Tauern, Karnten). Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.–A. Band. 13. **1991**. S. 17–50.

Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type – A meta-analysis. *Ore Geol. Reviews.* **2016.** Vol. 76. P. 52–78.

Ivashchenko V.I. Skarn mineralization of tin and tungsten in the southern Baltic Shield: mineralogy, petrography and genesis. *Leningrad: Nauka*, **1987.** 240 p. (*in Russian*).

Ivashchenko V.I. Mineralogo-geochemical signs of the ore specialization of skarns from the Pitkäranta Ore Province (South Karelia, Russia) for rareand noble metals. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc). 2016. N 2. P. 74–95 (in Russian).

Ivashchenko V.I. Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta Mining District, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*. **2021.** Vol. 11. 124. P. 1–28.

Ivashchenko V.I., Valkama M., Sundblad K., Golubev A. I., Alekseev V. Yu. New data on mineralogy and metallogeny of scarns in the Pitkyaranta Ore Region. Dokl. Earth Sci. 2011. Vol. 440. Part 1. P. 1307–1311.

Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: an example of coupled substitution with copper. *Miner. Petrol.* **1988**. N 39. P. 211–229.

Kojima S., Sugaki A. Phase relations in the Cu–Fe–Zn–S system between 500 degrees and 300 degrees C under hydrothermal conditions. *Econ. Geol.* **1985**. Vol. 80. N 1. P. 158–171.

Larin A.M.; Amelin Yu.V., Neymark L.A. Age and genesis of complex skarn ores in the Pitkäranta Ore Province. Geol. Ore Deposits. **1991.** N 6. P. 15–33 (*in Russian*).

Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites. Phys. Chem. Miner. 2003. Vol. 30. P. 185–191.

Li Y., Tao Y., Zhu F., Liao M., Xiong F., Deng X. Distribution and existing state of indium in the Gejiu Tin polymetallic deposit, Yunnan Province, SW China. *Chin. J. Geochem.* **2015**. Vol. 34. N 4. P. 469–483.

Lockington J.A., Cook N.J., Ciobanu C.L. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Miner. Petrol.* **2014**. Vol. 108. P. 873–890.

Márquez-Zavalía M.F., Vymazalová A., Galliski M.A., Watanabe Y., Murakami H. Indium-bearing paragenesis from the Nueva Esperanza and Restauradora veins, Capillitas mine, Argentina. *J. Geosci.* **2020.** Vol. 65. P. 97–109.

Moh G.H. Phase relations and mineral assemblages in the Cu–Fe–Zn–Sn–S system. *Chemie der Erde.* **1975**. Vol. 34. P. 1–61.

Nefedov E.I. Berborite: a new mineral. Dokl. USSR Acad. Sci. 1967. Vol. 174. N 1. P. 189–192 (in Russian).

Nefedov E.I. Mineralogy of the Pitkäranta deposit: metal potential and mineralogy of skarnoids in South Karelia and in the western Kola Peninsula. Leningrad: VSEGEI, **1973.** 326 p. (*in Russian*).

Ohta E. Mineralization of Izumo and Sorachi veins of the Toyoha mine, Hokkaido, Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan.* **1980**. Vol. 31. P. 585–597.

Ohta E. Occurrence and chemistry of indium-containing minerals from the Toyoha Mine, Hokkaido, Japan. *Mining Geol.* **1989**. Vol. 39. N 6. P. 355–372.

Palmunen M.K. Pitkäranta: vv. 1934–1938 suoritettujen vuoriteknillisten tutkimustenvalossa. Geologinen toimikunta. Geoteknillisiä julkaisuja. 1939. N 44. 154 p.

Pattrick R.A.D., Dorling M., Polya D.A. TEM study of indium and copper-bearing growth-banded sphalerite. *Canad. Miner.* **1993.** Vol. 31. P. 105–117.

Pekov I.V., Vlasov E.A., Gerasimova E.I. Pitkäranta practical mineralogy course. Moscow: MAX PRESS, **2008.** 60 p. (*in Russian*).

Pekov I.V., Gerasimova E.I., Chukanov N.V. et al. Mg₅(SiO₄)₂(OH)₂: A new mineral of the humite group and its crystal structure. *Dokl. Earth Sci.* **2011.** Vol. 436. P. 230–235.

Republic of Karelia's mineral potential. Vol. 1. Eds. V.P. Mikhailov, V.N. Aminov. Petrozavodsk: Karelia, 2005. 278 p. (in Russian).

Saksela M. Zur Mineralogie und Entstehung der Pitkäranta-Erze. Bull. Comm. Géol. Finl., 1951. Vol. 154. P. 182–230.

Shimizu M., Shikazono N. Iron and zinc partitioning between coexisting stannite and sphalerite: A possible indicator of temperature and sulfur fugacity. *Miner. Deposita.* **1985.** Vol. 20. P. 314–320.

Sinclair W.D., Kooiman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. Ore Geol. Reviews. 2006. Vol. 28. P. 123–145.

Svetov S.A., Stepanova A.V., Chazhengina S.Yu. et al. Precise ICP-MS and LA-ICP-MS analysis of rock and mineral composition: Technique application and assessment of accuracy of the obtained results on the example of Early Precambrian mafic complexes. *Proc. Karelian Res. Center RAS.* **2015.** N 7. P. 54–73 (*in Russian*).

Tonkacheyev D.E., Chareyev D.A., Abramova V.D., Kovalchuk E.V., Vikentyev I.V., Tagirov B.P. Mechanism of penetration of Au into In-, Fe- and In-Fe-bearing synthetic sphalerite crystals, as indicated by PCMA and LA-ICP-MS. Lithosthere. **2019**. Vol. 19. N 1. P. 148–161 (*in Russian*).

Torró L., Melgarejo J.C., Gemmrich L. Mollinedo D., Cazorla M., Martínez A., Pujol-Solà N., Farréde-Pablo J., Camprubí A., Artiaga D., Torres B., Alfonso P., Arce O. Spatial and temporal controls on the distribution of indium in xenothermal vein-deposits: The Huari Huari District, Potosí, Bolivia. Minerals. **2019.** Vol. 9. 304. P. 1–38.

Trüstedt O. Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladoga-See. Helsingfors, Frenckellska tryckeriaktiebolaget. Bull. Com. Geol. Finl. 1907. N 19. 333 p.

Valkama M. An ore petrological and geochemical study of the polymetallic skarn ores at Pitkäranta. Geology and mineralogy. Master's Graduate Thesis. University of Turku, **2009**. 85 p.

Valkama M., Sundblad K., Cook N.J., Ivashchenko V.I. Geochemistry and petrology of the indiumbearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Miner. Deposita.* **2016**. Vol. 51. N 6. P. 823–839.

Vaughan D.J., Craig J.R. The mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge: Cambridge University Press, **1978**. 493 p.

Vernadsky V. Notes on the distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Bull. Acad. Imp. Sci. Saint-Petersbourg. VI Series.* **1910.** Vol. IV. N 14. P. 1129–1148 (*in Russian*).

Xu J., Cook N.J., Ciobanu C.L., Li X., Kontonikas-Charos A., Gilbert S., Lv Y. Indium distribution in sphalerite from sulfide–oxide–silicate skarn assemblages: a case study of the Dulong Zn–Sn–In deposit, Southwest China. *Miner. Deposita.* **2020**.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ —

СТРОНАДЕЛЬФИТ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД КОНДЁРСКОГО МАССИВА (ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)

© 2021 г. А. С. Осипов^{1, *}, А. А. Антонов^{2, **}, В. Н. Бочаров^{1, ***}, Н. С. Власенко^{1, ****}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санк-Петербург, 199164 Россия ²Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний просп., 74, Санкт-Петербург, 199106 Россия *e-mail: osipov.anst@yandex.ru **e-mail: anthonov@yandex.ru.

e-mail: w.bocharow@spbu.ru. *e-mail: lv17@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.2021 г. После доработки 16.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

В работе представлена характеристика стронадельфита $Sr_5(PO_4)_3F$, обнаруженного в эвдиалит-эгирин-альбитовых породах Кондёрского щелочно-ультраосновного массива (Хабаровский край). Минерал формирует индивиды размером до 400 × 150 мкм, ассоциирующие с эвдиалитом, лампрофиллитом, баритолампрофиллитом, микроклином, титанитом, нефелином, обогащенным стронцием фторапатитом и другими акцессорными минералами. Кристаллы стронадельфита бесцветные, полупрозрачные. Химическая формула в пересчете на 25 единиц заряда имеет вид: $(Sr_{4.21}Ca_{0.61}Ba_{0.07}Na_{0.07}Fe_{0.05})_{5.01}(P_{3.01}O_{11.93})F_{1.14}$. Минерал близок по химическому составу стронадельфиту из щелочных пород Кольского полуострова. Рамановский спектр исследуемого стронадельфита в целом совпадает со спектром синтетического аналога. Диагностика минерала подтверждена методом дифракции обратно-рассенных электронов. Сделано предположение о кристаллизации минерала в процессе низкотемпературного гидротермального преобразования щелочных пород.

Ключевые слова: стронадельфит, высокостронциевый фторапатит, щелочные породы, Кондёрский массив, щелочно-ультраосновные комплексы **DOI:** 10.31857/S0869605521030072

ВВЕДЕНИЕ

Стронций является распространенной примесью в составе фосфатов надгруппы апатита. Обычно данный элемент присутствует в небольших концентрациях, однако в щелочных комплексах апатитоподобные минералы нередко содержат стронций в качестве видообразующего компонента (Pasero et al., 2010). Одним из таких минералов является стронциевый аналог фторапатита – стронадельфит Sr₅(PO₄)₃F.

Впервые минерал с близким к стронадельфиту химическим составом был обнаружен С.Н. Бритвиным в породах Ловозерского щелочного массива на г. Карнасурт (Пеков, 2000). Позже аналогичный фосфат, названный "стронциевым апатитом", был диагностирован в том же массиве на г. Аллуайв (Chakhmouradian et al., 2002). Наконец, в 2010 г. на материале из Хибинского щелочного массива (г. Кукисвумчорр) этот фосфат был детально изучен, и Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА утвердила его как новый минеральный вид под названием стронадельфит (Pekov et al., 2010). В Хибинах стронадельфит был установлен в качестве акцессорного минерала в высокощелочной пегматитовой жиле, секущей нефелиновый сиенит. Главными минералами этой жилы являются калиевый полевой шпат, нефелин, пироксен эгирин-диопсидового ряда, эвдиалит и лампрофиллит. Стронадельфит встречается в натролитовых гнездах в ассоциации с пектолитом, беловитом-(Ce), беловитом-(La), гейдоннеитом, ненадкевичитом, комаровитом и другими акцессорными минералами.

Позднее стронадельфит отмечался в другом месте Хибинского массива – в натролитсодержащем уртите на г. Китчепахк (Yakovenchuk et al., 2010), а также в Японии – в ассоциации с жадеитом из региона Итоигава (Miyajima, 2014) и Бразилии – в щелочных породах комплекса Посус-ди-Калдас, штат Минас-Жейрас (Azzi et al., 2018). Однако каких-либо характеристик стронадельфита из данных объектов в перечисленных публикациях не приводится.

Нами стронадельфит обнаружен в щелочных породах Кондёрского массива (Хабаровский край). Это седьмая находка данного минерала в природе и четвертая на территории России, причем первая за пределами Кольской щелочной провинции. Настоящая статья посвящена минералогической характеристике кондёрского стронадельфита.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Кондёрский щелочно-ультраосновный массив находится в 800 км к северу от Хабаровска в междуречье р. Омня и р. Маймакан – левых притоков р. Мая. Массив известен прежде всего как одно из крупнейших месторождений платины. Первые данные о коренной платиноносности ультраосновных пород интрузива были получены в 1957 г. С 1979 г. начинается детальное изучение массива, а с 1984 г. – промышленная отработка россыпной платины р. Кондёр, которая продолжается до настоящего времени. За этот период было подготовлено большое количество публикаций, посвященных геологическому строению (Гурович и др., 1994; Петрология..., 1994), генезису (Орлова, 1991) и платиноидам (Лазаренков и др., 1992; Малич, 1999; Мочалов, 2019) Кондёрского массива. Однако щелочным породам массива, особенно их минералогии, уделялось значительно меньшее внимание (Гурович и др., 1994; Петрология..., 1994)

Кондёрский массив расположен на северном склоне Батомгского выступа Алданского щита, на пересечении двух глубинных разломов. На уровне современного эрозионного среза структура имеет в плане форму кольца диаметром до 8.5 км. Вмещающие породы (рис. 1) представлены нижнеархейскими скарнированными мраморами, кристаллическими сланцами и кварцитами, а также среднерифейскими терригенными породами (аргиллитами, алевролитами и песчаниками).

Интрузивные образования Кондёрского комплекса представлены двумя группами пород различного состава и возраста. Большую часть площади массива слагают раннепротерозойские мафит-ультрамафитовые породы. К ним относятся дуниты, формирующие шток в центральной части интрузии, клинопироксениты, образующие кольцевую оторочку мощностью 50—750 м вокруг дунитового ядра, а также габбро и косьвиты, представленные крупными дуговыми телами на периферии клинопироксенитового кольца и многочисленными разноориентированными дайками в дунитах и клинопироксенитах. Менее распространены в пределах массива породы щелочной серии и их пегматиты. Они формируют маломощные жильные тела, секущие раннепротерозойские дуниты и клинопироксениты преимущественно в краевой части массива. Предшественниками (Гурович и др., 1994; Петрология..., 1994) среди щелочных пород установлены сиениты (и их пегматиты), фельдшпатоидные сиениты (и их пегматиты), а также щелочные граниты. Нами отобраны и изучены пегматиты нефелин-сиенито-



Рис. 1. Схематическая геологическая карта Кондёрского массива (составили: Г.В. Андреев, А.А. Ельянов, А.Н. Мильто). *1* – рыхлые четвертичные отложения; *2*, *3* – песчаники, алевролиты и аргиллиты ороговикованные; *4* – высокоглиноземистые и гиперстенсодержащие гнейсы, кварциты, мраморы; *5* – позднеархейские пегматоидные граниты; *6* – щелочные пегматиты, *7* – диориты, диорит–сиениты, *8* – меланократовые габброиды, *9* – косьвиты, *10* – пироксениты, *11* – дуниты; *12* – разрывные нарушения; *13* – поле интенсивного развития в дунитах жильных и дайковых тел косьвитов в центре массива.

Fig. 1. Schematic geological map of the Konder massif (by G.V. Andreev, A.A. Elyanov, A.N. Milto). 1 - unconsolidated Quaternary sediments; 2, 3 - sandstones, siltstones and mudstones hornstoned; 4 - hypersthene-containing and high-alumina gneisses, quartzites, marbles; 5 - late Archean pegmatoid granites; 6 - alkaline pegmatites, 7 - diorites, diorite–syenites, 8 - melanocratic gabbroids, 9 - kosvites, 10 - pyroxenites, 11 - dunites; 12 - faults; 13 - field of intense development of kosvites in the dunite veins and dike bodies in the center of the massif.

		Массив										
		Koutëperuti ¹				Хибинский			Ловозерский			
Компонент	Теор. состав		N	ондерск	ии		(г. Ку	кисвумч	(opp) ²	(г. Карг	насурт)3	(г. Аллуайв) ⁴
		<i>n</i> = 4					<i>n</i> = 6		n =	= 2	n = 1	
		1	2	3	4	\overline{X}	\overline{X}	Min	Max	Min	Max	n-1
P ₂ O ₅	28.69	30.43	30.34	27.52	31.14	29.86	29.02	28.70	29.60	28.10	29.50	27.86
SiO ₂												0.39
ThO ₂							0.28	0.20	0.60			
La ₂ O ₃							0.34	0.20	0.40			0.74
Ce ₂ O ₃							0.22		0.30			0.71
Nd ₂ O ₃												0.23
SrO	69.83	61.20	60.43	59.54	62.38	60.89	62.72	62.40	62.90	61.30	63.90	62.86
CaO		5.33	5.62	3.80	4.22	4.74	2.49	2.40	2.60	4.80	7.20	2.59
BaO		0.79	1.15	2.38	1.32	1.41	2.40	1.90	2.60	0.50	1.60	
FeO		0.43	0.52			0.48						
PbO										0.00	0.40	
Na ₂ O				0.36	0.22	0.29	0.10	0.06	0.12			0.21
F	2.56	3.33	3.51	2.96	2.33	3.03	1.45	1.30	1.50		3.32	2.42
Н ₂ О (расч.)					0.18		0.54					0.05
$-O=F_2$	-1.08	-1.40	-1.48	-1.25	-0.98	-1.28	-0.61				-1.40	-1.02
Total	100.00	100.11	100.09	95.32	100.82	99.04	98.95			100.00	100.80	97.04
		Коэфф	ициенты	в крист	аллохими	ческой ф	ормуле,	рассчита	анные на	25 зарядо	ов	•
Р	3.00	3.03	3.02	2.97	3.07	3.01	3.01			2.87	2.93	2.95
Si												0.05
Th							0.01					
La							0.02					0.03
Ce							0.01					0.03
Nd												0.01
Sr	5.00	4.17	4.13	4.40	4.21	4.21	4.46			4.26	4.38	4.55
Ca		0.67	0.71	0.52	0.53	0.61	0.33			0.63	0.89	0.35
Ba		0.04	0.05	0.12	0.06	0.07	0.12			0.02	0.07	
Fe		0.04	0.05			0.05						
Pb										0.00	0.01	
Na				0.09	0.05	0.07	0.02					0.05
F	1.00	1.24	1.31	1.19	0.86	1.14	0.56			1.21	1.29	0.96
ОН					0.14		0.44					0.04
0	12.00	11.88	11.85	11.90	12.00	11.93	12.00			11.71	11.79	12.00

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и коэффициенты в эмпирической формуле стронадельфита **Table 1.** Chemical composition (wt %) and formula coefficients of stronadelphite

Примечания к таблице: ¹ – наши данные (1, 2, 3, 4 – исходные анализы), ^{2,3} – данные Pekov et al, 2010; ⁴ – данные Chakhmouradian et al., 2002; пустые ячейки – содержания элемента ниже порога обнаружения; *n* – число анализов для каждого источника; \overline{X} , Min, Max – среднее, миңимальное и максимальное содержание для группы анализов; для анализов стронадельфита из Ловозерского³ массива использован авторский пересчет на 13 анионов О₁₂(F,OH) (Pekov et al., 2010).

вого, сиенитового и ийолит-уртитового состава, а также вишневитовые и эвдиалитэгирин-альбитовые породы (Осипов и др., 2017). В последних был диагностирован стронадельфит.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для исследования были отобраны в 2013 г. в северной эндоконтактовой части Кондёрского массива из жилы щелочных эвдиалит-эгирин-альбитовых пород. Жила имеет субширотное простирание, видимую протяженность 7–9 м, мощность – 3–5 м. Вмещающие породы представлены пироксенитами.

Исследования выполнялись в аншлифах на оборудовании ресурсного центра СПбГУ "Геомодель". Изучение морфологии, химического состава и дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой Oxford Instruments X-Max 20 и детектором Oxford Instruments Nordlys-HKLEBSD. Условия ЭДС-анализа: ускоряющее напряжение 20 кв, ток 1.7 нА, рабочее расстояние 10 мм. Аналитики – Н.С. Власенко и В.В. Шиловских. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кв, ток 1.5 нА, режим сфокусированного пучка с наклоном ступени 70°. Аналитическое программное обеспечение для сопоставления картин EBSP – Oxford Instruments AZtec HKL. Полированные срезы исследуемой породы предварительно подвергались реактивному ионному травлению (RIE) ионами Ar⁺ с использованием прибора Oxford Instruments IonFab-300, работавшего при ускоряющем напряжении 500 В и токе потока 2.4 мА. Рамановская (KP) спектроскопия проводилась с использованием спектрометра Horiba LabRam HR 800, оснащенного Ar⁺ лазером 514 нм мощностью 20 мВт и микроскопом Olympus BX-41 с объективами 10× и 50×, градуировка по кремниевому эталону. Аналитик – В.Н. Бочаров.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральная ассоциация. Основной объем эвдиалит-эгирин-альбитовых пород слагают два главных минерала – эгирин и альбит, формирующие плотную мелкокристаллическую матрицу, в которой наблюдаются второстепенные эвдиалит, лампрофиллит, баритолампрофиллит и микроклин. Эгирин представлен тонкими иголками длиной до 3-5 мм травяно-зеленого цвета, часто формирующими спутанно-волокнистые округлые или веретеновидные агрегаты размером до 1 см. Свободное пространство между ними выполнено мелкими (2–4 мм) серовато-белыми сахаровидными кристаллами альбита. Золотисто-бурые кристаллы лампрофиллита с вростками (до 500 мкм) баритолампрофиллита и белые агрегаты микроклина достигают 2 см. На общем фоне резко выделяется гидратированный карбонатсодержащий аналог манганоэвдиалита, формирующий крупные (0.5–5 см) зональные субидиоморфные кристаллы и их сегрегации (рис. 2, *a*). Зональность индивидов эвдиалита обусловлена процессами низкотемпературной гидротермальной переработки, в ходе которых происходило изменение химического состава и частичное разрушение минерала (Осипов и др., 2017).

В эвдиалит-эгирин-альбитовых породах диагностирован 21 акцессорный минерал. Часть минералов не имеет ясно выраженной закономерности в распределении. К ним относятся реликтовые зерна нефелина до 2-3 мм (рис. $2, \delta$) с прорастаниями анальцима и мусковита, а также датолит, фторапатит, пирофанит, монацит-(Ce), монацит-(Nd) и ксенотим-(Y). Размеры зерен последних минералов не превышают 300 мкм.

Большинство акцессорных минералов пространственно связаны с индивидами эвдиалита (рис. 2, *в*). Так, кальциокатаплеит формирует частые псевдоморфозы по эвдиалиту. В то же время, эльпидит, стилуэллит-(Се), кайнозит-(Ү) и перклевеит-(Се) выполняют мелкие (50–250 мкм) пустоты в эвдиалите и скорее всего являются продуктами химического разложения этого минерала (Осипов и др., 2017). Вблизи кристаллов эвдиалита установлены ксеноморфные выделения сепиолита и нчванингита размером до 700–800 мкм, а также высокостронциевый фторапатит (фторкафит?), кальцит и гальгенбергит-(Се). Карбонаты выполняют микротрещины и формируют каймы вокруг зерен альбита.





Фотографии: *a* – образца, *б*–*г* – аншлифов в обратно-отраженных электронах.

a — общий вид породы, участок с сегрегацией индивидов эвдиалита (Eud) в массе эгирина (Aeg) и альбита (Ab); δ — взаимоотношения между эгирином (Aeg), альбитом (Ab), лампрофиллитом (Lph), нефелином (Nph) и развивающимися по нему анальцимом (Na-zeo) и мусковитом (Ms); e — центральная часть зерна эвдиалита (Eud) с проявленной концентрической зональностью, обусловленной включениями альбита (Ab), эгирина (Aeg), вторичных акцессорных минералов (Sec) (кайнозита-(Y), стилвеллита-(Ce)), а также замещением его кальциокатаплеитом (Cat); e — ксеноморфный кристалл стронадельфита (Std), выполняющий пространство между зернами эгирина (Aeg), альбита (Ab) и лампрофиллита (Lph).

Fig. 2. Stronadelphite-containing eudialyte-aegirine-albite rocks of the Konder massif.

Pictures of: a - rock sample, $\delta - e - \text{polished sections in back-scattered electons}$.

a – general view of the rock, the site with segregation of eudialyte individuals; δ – relationships between aegirine (Aeg), albite (Ab), lamprophyllite (Lph) and nepheline (Nph) partially altered to analcime (Na-zeo) and muscovite (Ms); e – eudialyte grain central part with concentric zoning caused by the inclusions of albite (Ab), aegirine (Aeg), secondary accessory minerals (Sec) (kainosite-(Y), stillwellite-(Ce)) and calciocatapleiite (Cat); e – a xenomorphic stronadelphite (Std) crystal that fills the space between grains of aegirine (Aeg), albite (Ab), and lamprophyllite (Lph).

Другие акцессорные минералы устойчиво ассоциируют с лампрофиллитом. Это титанит и стронадельфит.

Морфология и окраска. Зерна стронадельфита встречаются рядом с кристаллами лампрофиллита в эгирин-альбитовой массе. Стронадельфит (рис. 2, *г*) выполняет пространство между иголками эгирина и зернами альбита, формируя ксеноморфные кристаллы, вытянутые согласно удлинению игольчатых выделений эгирина. Размеры ин-
дивидов стронадельфита — до 400 мкм по удлинению и 150 мкм по ширине. Минерал полупрозрачен, бесцветен.

Химический состав. Химический состав стронадельфита достаточно постоянен (табл. 1). Содержания главных элементов варьируют в следующих пределах (мас. %): SrO 59.54– 62.38 (в среднем 60.89), P_2O_5 27.52–31.14 (в среднем 29.86), F 2.33–3.51 (в среднем 3.03). Главным примесным элементом является кальций, в меньших количествах присутствуют барий, железо и натрий (мас. %): CaO 3.80–5.62 (в среднем 4.74), BaO 0.79–2.38 (в среднем 1.41), FeO 0–0.52 (в среднем 0.48), Na₂O 0–0.36 (в среднем 0.29). Рассчитанная по средним содержаниям элементов на 25 зарядов эмпирическая формула минерала имеет вид: (Sr_{4.21}Ca_{0.61}Ba_{0.07}Na_{0.07}Fe_{0.05})_{5.01}(P_{3.01}O_{11.93})F_{1.14}. Полученные данные в целом хорошо согласуются со стехиометрией стронадельфита, за исключением несколько более высоких, относительно теоретического состава, содержаний фтора. Вероятнее всего, это обусловлено погрешностью химического анализа. Подобная ситуация ранее отмечалась в составе стронадельфита с г. Карнасурт (Пеков, 2000).

По химическому составу стронадельфит Кондёрского массива мало отличается от материала предыдущих находок данного минерала. На тройной диаграмме системы фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ – стронадельфит $Sr_5(PO_4)_3F$ – гипотетический конечный член состава $Na_{2.5}LREE_{2.5}(PO_4)_3F$ (рис. 3) все известные составы стронадельфита образуют единое поле. Наиболее существенное различие заключается в отсутствии (концентрация ниже предела обнаружения) в изученных нами образцах примеси редкоземельных элементов, которые установлены в составе стронадельфита из Хибинского и Ловозерского массивов.

Интересно отметить, что помимо стронадельфита в эвдиалит-эгирин-альбитовых породах Кондёрского массива нами обнаружен еще один обогащенный стронцием минерал надгруппы апатита — высокостронциевый фторапатит, часть анализов которого по соотношению катионов отвечает фторкафиту $SrCaCa_3(PO_4)_3F$. Однако отсутствие данных по упорядоченности стронция и кальция в структуре этого минерала не позволяет однозначно диагностировать его как фторкафит. Другие фосфаты, содержащие промежуточные количества стронция и кальция между стронадельфитом и фторкафитом (?) нами не установлены (см. рис. 3), что может косвенно свидетельствовать об ограниченности изоморфизма между этими элементами в эвдиалит-эгирин-альбитовых породах Кондёрского массива.

Рамановская (КР) спектроскопия. Рамановский спектр (рис. 4) исследуемого образца стронадельфита был получен при длине волны лазера 514 нм и нормальных условиях среды в области 70-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin.

Ввиду изоструктурности апатита и стронадельфита, схожести их колебательных спектров, а также малого числа опубликованных материалов по спектроскопии последнего при расшифровке полученного нами КР-спектра использовались данные по фтор- и гидроксилапатиту (Penel et al., 1997; Frezzotti et al., 2012; Xue et al., 2018). Дальнейшее отождествление полос выполнено на основании работы по спектроскопии синтезированного образца стронадельфита (Zhai et al., 2015).

Согласно факторному групповому анализу, рамановский спектр стронадельфита содержит 54 моды, из которых 15 приходятся на внутренние колебания $[PO_4]^{3-}$ и остальные решеточные колебания (Zhai et al., 2015). Так, симметричное валентное колебание $[PO_4]^{3-}$ группы v_1 имеет наибольшую интенсивность и находится в пределах 960–965 см⁻¹ для апатита (Frezzotti et al., 2012) и 953 см⁻¹ для стронадельфита (Zhai et al., 2015). На полученном нами спектре v_1 имеет две компоненты – интенсивную линию на 950 см⁻¹ и в 5 раз более слабую на 970 см⁻¹. Асимметричное валентное колебание v_3 группы $[PO_4]^{3-}$ имеет две полосы на 1025 и 1044 см⁻¹. Симметричные деформа-



Рис. 3. Система фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$ – стронадельфит $Sr_5(PO_4)_3F$ – гипотетический конечный член состава $Na_{2.5}LREE_{2.5}(PO_4)_3F$.

Fig. 3. Fluorapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ – stronadelphite $Sr_5(PO_4)_3F$ – hypothetical end member $Na_{2.5}LREE_{2.5}(PO_4)_3F$ system.

ционные колебания v_2 группы $[PO_4]^{3-}$ находятся на 391, 420, 442 и 483 см⁻¹, ассиметричные деформационные колебания v_4 — на 545, 560, 572, 581 и 594 см⁻¹. В то же время, для синтезированного образца (Zhai et al., 2015) колебания v_2 отмечены на 423 и 445 см⁻¹, v_3 — на 1029, 1042, 1055 см⁻¹, v_4 — на 574, 582, 595 и 603 см⁻¹.

Ниже 370 см⁻¹ расположены решеточные колебания при 100, 137, 188, 215, 241, 305, 346 и 369 см⁻¹. На спектре синтетического стронадельфита выделены лишь самые интенсивные из них – 208, 242 и 305 см⁻¹.

В КР-спектре Кондёрского стронадельфита присутствуют неидентифицированные широкие малоинтенсивные полосы с максимумами на 675, 860 и 1115 см⁻¹. Полоса на 3552 см⁻¹ соответствует валентным ОН колебаниям. Это отвечает полученным данным по химическому составу исследуемого минерала, где в части анализов отмечен дефицит фтора, компенсируемый (OH)⁻ компонентой.

75



Рис. 4. Рамановский спектр стронадельфита в областях 75–1250 и 3200–3775 см⁻¹. **Fig. 4.** Stronadelphite Raman spectra in the range of 75–1250 and 3200–3775 см⁻¹.

Дифракция обратного рассеяния электронов. Диагностика стронадельфита была дополнена дифракцией обратного рассеяния электронов (EBSD), которая применяется как локальный метод фазовой диагностики минералов. Правильность идентификации определяется величиной среднего углового отклонения (MAD) между картиной Кикучи, рассчитанной по модельной кристаллической структуре, и картиной обратного рассеяния электронов (EBSP), полученной с изучаемой фазы. Значения MAD ниже 1 град. считаются надежными для подтверждения минералов. Структурная идентификация стронадельфита проводилась путем сопоставления результатов EBSD с эталонной структурой, за основу которой были приняты параметры, приведенные в публикации (Pekov et al., 2010).

При сравнении картин Кикучи исследуемого кристалла стронадельфита с рассчитанными значениями был получен MAD 0.39° по 11 полосам совпадения (рис. 5, *б*), что показывает совпадение структуры исследуемого минерала с теоретически рассчитанной и подтверждает корректность диагностики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на очевидные различия в геологическом строении Кондёрского, Хибинского и Ловозерского массивов, в составе каждого из них присутствуют высокощелочные магматические породы, обогащенные редкими элементами, в частности — стронцием. Именно с такими породами связаны известные находки стронадельфита. При этом все известные образцы данного минерала близки по своей минеральной ассоциации и химическому составу. Это дает основание ожидать находки стронадельфита в



Рис. 5. *а* — точка съемки EBSD картины с кристалла стронадельфита (рис. 2, *г*). *б* — картина полос Кикучи исследуемого стронадельфита с наложением теоретических линий, соответствующих параметрам структуры Pekov et al., 2010.

Fig. 5. a – the EBSD-picture receiving point of the stronadelphite crystal (Fig. 2, d). b – a picture of the Kikuchi bands of the studied stronadelphite with the superposition of theoretical lines corresponding to the structure parameters Pekov et al., 2010.

других щелочно-ультраосновных массивах, например, в Ковдоре, Палаборе и Инагли. Считается (Хомяков и др., 1997; Chakhmouradian et al., 2005; Pekov et al., 2010), что обогащенные стронцием минералы надгруппы апатита кристаллизуются на поздних, относительно низкотемпературных этапах гидротермального преобразования щелочных горных пород. Морфология и минеральная ассоциация стронадельфита из эвдиалитэгирин-альбитовых пород Кондёрского массива отвечает данному предположению. Стронадельфит формирует ксеноморфные выделения, выполняя пространство между индивидами других минералов. Кроме того, обращает на себя внимание примесь бария, привнос которого, вероятно, связан с процессами гидротермального преобразования вмещающих пород (Осипов и др., 2017). В то же время, в составе Кондёрского стронадельфита отсутствует примесь редкоземельных элементов, характерная для образцов из Хибинского и Ловозерского массива.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-35-90067. Исследования проведены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета "Геомодель", "Рентгенодифракционные методы исследования".

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры минералогии СПбГУ, в частности проф. А.И. Брусницыну за ценные рекомендации и комментарии к данной работе, а также сотруднику РЦ СПбГУ "Геомодель" В.В. Шиловских за помощь в анализе химических составов минералов. Особую благодарность выражаем рецензентам, исправления замечаний которых способствовали существенному улучшению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов СПб.: изд-во С.-Петерб. ун-та, **2014**. 133 с.

Гурович В.Г., Емельяненко Е.П., Землянухин В.Н., Каретников А.С., Квасов А.И., Лазаренков В.Г., Малич К.Н., Мочалов А.Г., Приходько В.С., Степашко А.А. Геология, петрология и рудоносность Кондерского массива. М.: Наука, **1994**. 176 с.

Лазаренков В.Г., Малич К.Н., Сахьянов Л.О. Платинометальная минерализация зональных ультраосновных и коматиитовых массивов. Л.: Недра, **1992**. 217 с.

Малич К.Н. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). СПб.: ВСЕГЕИ, **1999**. 296 с. *Мочалов А.Г.* Замечательные минералы платины массива Кондёр (Хабаровский край) // Минералогический Альманах. **2019**. Т. 23. № 3. 128 с.

Орлова М.П. Геологическое строение и генезис Кондёрского ультрамафитового массива // Тихоокеанская геология. **1991**. № 1. С. 80–88.

Осипов А.С., Антонов А.А., Паникоровский Т.Л., Золотарёв-мл. А.А. Гидратированный карбонатсодержащий аналог манганоэвдиалита из щелочных пород Кондёрского массива, Хабаровский край // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 4. С. 78–93.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, **2000.** 464 с.

Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов / Ред. И.Я. Некрасов и Н.П. Лаверов. М.: Наука, **1994**. 381 с.

Хомяков А.П., Куликова И.М., Расцветаева Р.К. Фторкафит Ca(Sr,Na,Ca)(Ca,Sr,Ce)₃(PO₄)₃F – новый минерал со структурным мотивом апатита // 3PMO. **1997**. Т. 126. № 3. С. 87–97.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 326 с.

Stronadelphite from the Alkaline Rocks of the Konder Massif (Khabarovsk krai)

A. S. Osipov^{*a*,*}, A. A. Antonov^{*b*,**}, V. N. Bocharov^{*a*,***}, and N. S. Vlasenko^{*a*,****}

^aSaint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia ^bRussian Geological Research Institute (VSEGEI), Saint Petersburg, Russia *e-mail: osipov.anst@yandex.ru **e-mail: anthonov@yandex.ru. ***e-mail: w.bocharow@spbu.ru. ****e-mail: ly17@mail.ru

This paper presents the mineralogical characteristics of stronadelphite $Sr_5(PO_4)_3F$ found in the eudialyte-aegirine-albite rocks of the Konder alkaline-ultrabasic massif (Khabarovsk krai). The mineral forms xenomorphic individuals up to 400 × 150 micrometers. It is associated with eudialyte, lamprophyllite, barytolmaprophyllite, microcline, titanite, nepheline, strontium-rich fluorapatite and other accessory minerals. Stronadelphite crystals are colourless and translucent. The chemical composition (formula is calulated based on 25 charge units) is ($Sr_{4.21}Ca_{0.61}Ba_{0.07}Na_{0.07}Fe_{0.05})_{5.01}(P_{3.01}O_{11.93})F_{1.14}$. In chemical composition, the mineral is similar to stronadelphite from alkaline complexes of Kola Peninsula. The mineral identification was confirmed by the electron backscattered diffraction (EBSD) method. The crystallization of the mineral during the low-temperature hydrothermal alteration of alkaline rocks is assumed.

Keywords: stronadelphite, Sr-bearing fluorapatite, alkaline rocks, Konder massif, alkalineultrabasic complex

REFERENCES

Azzi A., Atencio D., Andrade M., Contreira R. Crystal-chemistry of Y-poor hainite-(Y) from Poços de Caldas alkaline complex, Minas Gerais, Brazil. In: *Abs. of the 22nd IMA Meeting Melbourne.* **2018**. P. 226.

Azarova Yu.V. Genesis and typochemism of lamprophyllite-barytolamprophyllite seriesminerals from lujavrite-malignite complex of Khibiny massif. *New Data on Minerals.* **2004**. Vol. 39. P. 65–70.

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*).

Chakhmouradian A.R., Reguir E.P., Mitchell R.H. Strontium-apatite: new occurrences, and the extent of Sr-for-Ca substitution in apatite-group minerals. *Canad. Miner.* **2002.** Vol. 40. P. 121–136.

Chakhmouradian A.R., Huges J.M., Rakovan J. Fluorcaphite, a second occurrence and detailed structural analysis: simultaneous accommodation of Ca, Sr, Na, and LRee in the apatite atomic arrangement. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 735–746.

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

Gurovich V.G., Emelyanenko E.P., Zemlyanukhin V.N., Karetnikov A.S., Kvasov A.I., Lazarenkov V.G., Malich K.N., Mochalov A.G., Prikhodko V.S., Stepashko A.A. Geology, petrology and ore mineral resources of the Konder massif. Moscow: Nauka, **1994**. 176 p. (*in Russian*).

Khomyakov A.P., Kulikova I.M., Rastsvetaeva R.K. Fluorcaphite Ca(Sr,Na,Ca)(Ca,Sr,Ce)₃(PO4)₃F – a new mineral with an apatite-like structural motif. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1997.** Vol. 126. N 3. P. 87–97 (in Russian).

Kropáč K., Dolníček Z., Uher P., Urubek T. Fluorcaphite from hydrothermally altered teschenite at Tichá, Outer Western Carpathians, Czech Republic: compositional variations and origin. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. N 6. P. 1485–1501.

Lazarenkov V.G., Malich K.N., Sakhyanov L.O. Platinum ore mineralization of zonal ultrabasic and komatiite massifs. Leningrad: Nedra, **1992**. 217 p. (*in Russian*).

Malich K.N. Platinoids of clinopyroxenite-dunite massifs of Eastern Siberia (geochemistry, mineralogy, genesis). St. Petersburg: VSEGEI, **1999**. 296 p. (*in Russian*).

Mochalov A.G. Remarkable Platinum Minerals of the Konder Massif (Khabarovsk Krai, Russia). Mineralogical Almanac. 2019. Vol. 23. N 3. P. 128 (in Russian).

Miyajima H. Jadeitite from Itoigawa, Niigata Prefecture, central Japan. In: Abs. of the 21nd IMA Meeting Johannesburg. 2014. 200 p.

Nekrasov I.Ya., Lennikov A.M., Oktyabrsky R.A. Petrology and platinum-bearing properties of ring alkaline-ultrabasic complexes. Moscow: Nauka, **1994**. 381 p.

Orlova M.P. Geological structure and genesis of the Konder ultramafic massif. *Pacific Geol.* **1991**. Vol. 1. P. 80–88 (*in Russian*).

Osipov A.S., Antonov A.A., Panikorovskii T.L., Zolotarev-jr. A.A. Hydrated CO₃-bearing analog of manganoeudialyte from alkali pegmatites of the Konder Pluton, Khabarovsk Krai. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 126. N 4. P. 78–93 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. 2018. Vol. 60. N.8. P. 1–10).

Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. Eur. J. Miner. 2010. Vol. 22. P. 163–179.

Pekov I.V. Lovozero massif: history, pegmatites, minerals. Moscow: Ocean Pictures Ltd., **2000**. 480 p. (*in Russian*).

Pekov I.V., Britvin S.N., Zubkova N.V., PushcharovskyD.Yu., Pasero M., Merlino S. Stronadelphite, Sr₅(PO₄)₃F, a new apatite-group mineral. Eur. J. Miner. **2010**. Vol. 22. P. 869–874.

Penel G., Leroy G., Rey C., Sombret B., Huvenne J.P., Bres E. Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatire powders. J. materials sci.: materials in medicine. **1997**. Vol. 8. P. 271–276.

Petrology and platinum-bearing properties of circular alkaline-ultrabasic complexes. Eds. I.Ya. Nekrasov, N.P. Laverov Moscow: Nauka, **1994**. 381 p. (*in Russian*).

Xue W., Zhai K., Lin C., Zhai S. Effect of temperature on the Raman spectra of Ca₅(PO₄)₃F fluorapatite. Eur. J. Miner. **2018**. Vol. 30. P. 951–956.

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Y.P. Minerals of the Khibiny Massif. Moscow: Zemlya, **1999**. 326 p. (*in Russian*).

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Korchak Ju.A., Nikolaev A.P. Strontiofluorite, SrF₂, a new mineral species from the Khibiny massif, Kola Peninsula, Russia. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. P. 1487–1492.

Zhai S., Shieh S.R., Xue W., Xie T. Raman spectra of stronadelphite Sr₅(PO₄)₃F at high pressures. *Phys. Chem. Miner.* **2015**. Vol. 24. P. 579–585.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

МОНТИЧЕЛЛИТ-СПУРРИТОВЫЕ СИМПЛЕКТИТЫ: СВИДЕТЕЛЬСТВА РЕГРЕССИВНОГО ЭТАПА РАЗВИТИЯ КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА КОЧУМДЕКСКОГО ТРАППА (КРАСНОЯРСКИЙ КРАЙ)

© 2021 г. А. С. Девятиярова^{1, *}, Э. В. Сокол¹, С. Н. Кох¹, П. В. Хворов²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317 Россия

*e-mail: devyatiyarova@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 16.12.2020 г. После доработки 04.04.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

Охарактеризованы мервинит и продукты его ретроградного распада (монтичеллит и спуррит) из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек. При снижении температуры до 820–880 °С (при $P_{\rm oful} \approx 0.2$ кбар и $f_{\rm CO_2} \gg f_{\rm H_2O}$) мервинит псевдоморфно замещался монтичеллит-спурритовыми симплектитами. Рассчитан баланс реакции разложения мервинита. Большинство компонентов (Ca, Mg, Mn, Fe и C) участвуют в ней как подвижные; инертным является Si, распределение которого в мраморах контролирует процесс замещения. Более поздний процесс ограниченного развития монтичеллит-куспидиновых симплектитов требовал привноса фтора, вероятным источником которого был остывающий трапп.

Ключевые слова: монтичеллит, мервинит, спуррит, куспидин, симплектиты, псевдоморфозы, контактовый метаморфизм, мраморы, Кочумдек

DOI: 10.31857/S0869605521030035

введение

Взаимодействие метаморфических пород и флюидов наиболее очевидно при анализе пород контактовых ореолов, где определенной изограде отвечает конкретная реакция дегидратации, декарбонатизации или, чаще, их комбинация (Ревердатто, 1970; Перцев, 1977; Reverdatto et al., 1979; Grapes, 2011). Обычно петрологи, опираясь на экспериментально изученные реакции последовательной потери флюидных компонентов различными протолитами, восстанавливают именно прогрессивные тренды метаморфизма. Ретроградные тренды пород контактовых ореолов, ксенолитов, пирогенных пород спуррит-мервинитового уровня метаморфизма сложнее и реже поддаются воссозданию. В значительной мере это обусловлено их уничтожением в процессах гидратации. Большинство индекс-минералов высокотемпературных ассоциаций: Са и Са-Мg силикаты, Са алюминаты и алюминато-сульфаты, обладая высокой гидратационной активностью, быстро преобразуются в гидросиликаты Са или Mg, цеолиты, скаполиты, водные сульфаты, а позднее, во вторичные карбонаты и проч. при взаимодействии с любыми флюидами, содержащими H₂O и CO₂ (Gross, 1970; Wallmach et al., 1995; Sokol et al., 2019а).

Источниками информации о режимах остывания пород контактовых ореолов и интрузивов, с которыми они генетически связаны, являются псевдоморфозы по высокотемпературным фазам. Среди них большое значение имеют симплектиты, представляющие собой микрозернистые срастания двух или более фаз ламеллярной или червеобразной морфологии, замещающих фазу-предшественник в ее границах (Азимов, 2006; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011; Gaidies et al., 2017). Движущей силой образования симплектитов является снижение давления и/или температуры, а также изменение состава флюида. При изменении любого из этих параметров исходная фаза становится метастабильной по сравнению со стабильной в новых условиях ассоциацией фаз, слагающих симплектиты. Процесс образования симплектитов может быть как изохимическим, так и неизохимическим и сопровождается привносом вещества в объем замещаемого зерна (Азимов, 2006; Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011; Gaidies et al., 2017; Remmert et al., 2018).

Симплектиты часто возникают на стадии охлаждения метаморфических пород при распаде высокотемпературных силикатов (Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011). В метакарбонатных породах они встречаются реже и наиболее характерны для богатых Mg мраморов. В частности, описаны диопсид-монтичеллит-куспидиновые симплектиты (\pm гроссуляр, серпентин) по акерманиту в ксенолитах мраморов (T до 875 °C) из кровли базитового интрузива Киглапайт, Канада (Owens, Kremser, 2010) и Бушвельдского комплекса, ЮАР (Buick et al., 2000).

В данной работе охарактеризованы монтичеллит-спурритовые симплектиты по мервиниту из мраморов Кочумдекского контактового ореола (T = 750-900 °C). Цели статьи: (i) охарактеризовать распространенность, локализацию, фазовый и валовый химический состав продуктов ретроградного распада мервинита; (ii) охарактеризовать морфологию симплектитов; (iii) изучить составы слагающих симплектиты минералов и сопоставить их с составами первичных мервинита, спуррита и монтичеллита; (iv) рассчитать баланс вещества в реакциях образования симплектитов; (v) дать заключение о флюидном режиме на ранней стадии остывания мраморов контактового ореола.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЧУМДЕКСКОГО КОНТАКТОВОГО ОРЕОЛА

Кочумдекский ореол расположен на правом притоке р. Подкаменная Тунгуска (62°27'54.59" N, 91°55'42.99" Е). Он приурочен к верхнему контакту дифференцированного траппа (оливинового габбро-долерита) кузьмовского комплекса ($\nu\beta T_1 kz$) и мергелистых известняков нижнекочумдекской подсвиты ($S_1 k \check{c} + rs$). Суммарная мощность осадочной толщи $(S-T_1)$, залегавшей над Кочумдекским траппом в момент его внедрения в раннем триасе, составляла около 700 м, что соответствует давлению около 200 бар. Температура магмы в момент внедрения составляла не менее 1200 °С. Высокотемпературные мраморы прослеживаются в виде узкой (до 4 м) полосы вдоль контакта. Непосредственно на контакте с силлом развита прерывистая зона скарнирования (зона 1) мощностью до 3 см. Пиковые температуры достигались в зоне 2 спуррит-геленит-мервинитовых мраморов (±ранкинит, бредигит, монтичеллит) $(T \ge 900 \,^{\circ}\text{C})$, расстояние от контакта 0.3–0.5 м). В спуррит-монтичеллитовых мраморах зоны 3 сохранились только реликты и включения мервинита ($T \ge 750$ °C; расстояние от контакта 1.0-1.5 м). Зону 4 слагают волластонит-тиллеит-мелилитовые (Gh_{<44}) мраморы ($T \ge 700$ °C; расстояние от контакта 1.5–2.6 м) (Ревердатто, 1964; Перцев, 1977; Сокол и др., 2019б; Sokol et al., 2021).

Мраморы свежие, грубополосчатые (1–3 см), размер зерен достигает 6–8 мм. Кальцитовые прослои (43–67% кальцита в валовом составе пород) содержат мелкие выделения мелилита и перовскита. Силикатные прослои состоят из спуррита (до 49%), мелилита геленит-акерманитового ряда (до 22%), мервинита (до 17%) и монтичеллита (до 10%) (табл. 1). Будучи продуктами метаморфизма одного протолита, мраморы

Габлица 1. Минеральные ассоциации высокотемпературных мраморов контактового ореола на
р. Кочумдек, по данным количественного рентгенофазового анализа (мас. %) и сканирующей
электронной микроскопии

Table 1. Mine	eral assemblages	of high-temperature	marbles in the Ko	ochumdek contact	t marbles, accord-
ing to qualitati	ive XRD (wt %)	and SEM data			

Минерал	Cal	Spu	MII	Mto	Mw	Мад	Con				
Образец	Cai	Spu	WIII	Ivite	IVIW	Mag	Csp				
	Зона 3 —	спуррит-л	лонтичелли	товые мра	моры						
PT-91a	46	31	19	4	*	*					
PT-92	61	22	8	8	*	*					
PT-94	49	27	15	6	*	1	*				
PT-97	60	21	14	5	*	*					
PT-105**	19	49	21	10		1					
Зона 2 — спуррит-геленит-мервинитовые мраморы											
PT-93**	32	39	22	4	3	*	*				
PT-98	54	21	15	*	10	*					
PT-99	62	15	12	3	7	1					
PT-100	54	23	12	5	5	1					
PT-102**	23	46	18	8	5	*	*				
PT-104	46	32	15	7	1	*	*				
PT-106	54	7	14	8	17	*					
PT-107	65	17	8	3	7	*					
PT-109	58	21	11	3	5	2					
PT-116	67	15	12		6	*	*				
PT-117	43	31	18		7	1	*				
PT-122	56	23	17		4	1	*				

Примечание. * Фазы обнаружены посредством сканирующей электронной микроскопии.

** Силикатные прослои в мраморах.

имеют однотипный химический состав, вариации которого определяет соотношение силикатных и карбонатных прослоев в мергелистых известняках (мас. %): CaO 50.72–53.67, SiO₂ 7.62–21.18, Al₂O₃ 2.45–5.79, Fe₂O_{3общ} 1.29–3.45, MgO 1.17–2.63, CO₂ 11.15–28.47. Прочие компоненты являются примесными (мас. %): K₂O до 0.50, MnO и Na₂O до 0.20. Содержание P₂O₅ в исходных известняках не превышает 0.20 мас. %; метаморфические породы также бедны фосфором (0.05–0.18 мас. % P₂O₅) и в большинстве своем содержат ≤0.03 мас. % F (Сокол и др., 2019б). Только в отдельных образцах мраморов концентрация F возрастает до 0.07–0.10 мас. %, не коррелируя при этом с количеством фосфора.

Остывание высокотемпературных мраморов Кочумдекского ореола сопровождалось разложением мервинита с образованием монтичеллит-спурритовых или (редко) монтичеллит-куспидиновых симплектитов (Перцев, 1977; Девятиярова, 2018; Сокол и др., 2019б). При этом породы не испытали низкотемпературных ретроградных изменений, в них отсутствуют иные псевдоморфозы или секущие прожилки (за исключением спорадического развития расвумита, джерфишерита или гидросиликатов Са по тончайшим трещинам) (Golovin et al., 2017; Сокол и др., 2019в; Sokol et al., 2021).

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучено 17 образцов спурритовых мраморов из Кочумдекского контактового ореола (табл. 1). Основной объем работ выполнен в лабораториях ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН (г. Новосибирск).

Изучение микроморфологии минералов и их химического состава проведено электронно-зондовым методом на сканирующем микроскопе MIRA3-LMU (TESCAN ORSAY Holding) с системой микроанализа AZtec Energy Xmax-50+. Параметры съем-ки: ускоряющее напряжение 10 кВ, ток пучка 2 нА, глубина вакуума в камере ~0.01 Па. Диаметр пучка при этих параметрах составлял 1–2 мкм. Время набора спектра обычно составляло ~20 с. Валовые составы симплектитов определялись на основании характеристических спектров рентгеновского излучения, полученных с площадей (от ≈4000 до ≈25000 мкм²) с равномерным распределением ламелей выдержанных размеров. В грубых симплектитовых агрегатах исходные пропорции между слагающими их фазами искажены, что препятствует получению корректных данных о их среднем составе.

Определение состава минералов было выполнено на микроанализаторах JXA-8100 и JXA-8230. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток поглощенных электронов 20 нА, время счета 10 с на каждой аналитической линии, диаметр зонда 2 мкм при глубине вакуума в камере ≤ 0.001 Па. Эталоны: диопсид (Si, Ca, Mg), ортоклаз "O-359-1" (Al, K), гранат "O-145" (Fe), гранат "IGEM" (Mn), альбит (Na), фторапатит (P), флогопит (F). Пределы обнаружения (по критерию 3 σ , мас. %): P₂O₅ 0.02; SiO₂, Al₂O₃, K₂O, CaO 0.03; MgO 0.04; FeO, MnO 0.06; Na₂O 0.07; F 0.32. Количественный рентгенофазовый анализ пород выполнен на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Расчет количества кристаллических фаз проведен методом Ритвельда с помощью программы SIROQUANT V4. Детали методик изложены в ранее опубликованных работах (Sokol et al., 2019а; 2021).

В тексте использованы сокращения названий минералов по (Whitney, Evans, 2010): Cal – кальцит, Csp – куспидин, Gh – геленит, Mag – магнетит, Mll – мелилит, Mtc – монтичеллит, Mw – мервинит, Po – пирротин, Prv – перовскит, Rasv – расвумит, Spu – спуррит, Wur – вюртцит.

МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИМПЛЕКТИТОВ

Все первичные парагенезисы мраморов 2 и 3 приконтактовых зон исходно содержали мервинит, обычно сосредоточенный в середине силикатных прослоев. В зоне 2 преобладают мраморы состава Mw–Spu–Gh–Mtc–Cal–Prv–Po–Mag. Большинство зерен мервинита сохраняется здесь неизмененными, а его валовое содержание достигает 17%. Монтичеллит обнаружен как в составе Mtc–Spu симплектитов, так и в виде мелких включений в мелилите и мервините, его содержание варьирует от следовых до 8%.

Мервинит, образующий крупные изометричные и груботаблитчатые пойкилитовые зерна (размером до 600 мкм) часто с полисинтетическими двойниками по {110} (угол пересечения 43°), не претерпевает распада. Его границы с зернами спуррита, кальцита или геленита обычно ровные, без признаков реакционных взаимодействий. Признаки коррозии также отсутствуют на: (i) границах двойников; (ii) контактах пойкилокристаллов мервинита с включениями спуррита и кальцита; (iii) границах включений мервинита и матрицы спуррита или кальцита. Мервинит и кальцит регулярно находятся в непосредственном контакте, реже их разделяют тонкие (5–15 мкм) спурритовые оторочки (более характерные для пород из зоны 3). В образцах, где мервинит окружают плотные спурритовые, магнетитовые или куспидиновые каймы обрастания, симплектиты отсутствуют (рис. 1, a-d).

В мраморах 2 зоны Mtc—Spu симплектиты обычно целиком замещают ксеноморфный мервинит, располагающийся между идиоморфными индивидами прочих минералов. Этот процесс наиболее характерен для самых высокотемпературных парагенезисов (с ранкинитом и бредигитом) из зоны непосредственного контакта с траппом. Содержание мервинита в них снижается до 1-5%, а монтичеллита достигает 7-8%. В этих же породах обнаружены редкие Mtc—Csp симплектиты, частично замещающие мервинит (рис. 2, *a*–*e*).

В мраморах 3 зоны широко распространены полные псевдоморфозы Mtc–Spu симплектитов по мервиниту. При этом мервинит сохраняется в виде включений (размером до 300 мкм) в спуррите или, редко, в кальците, а также как реликтовый в составе неполных псевдоморфоз (рис. 1, *ж*–*и*; рис. 2, *ж*). Количество мервинита в этих породах падает до следовых (<0.5%), а монтичеллита составляет 4–10%.

Ориентировка индивидов монтичеллита и спуррита в симплектитах подчиняется правилу "нормальности", что позволяет определить исходное положение фронта замещения (Obata, 2011). Индивиды ориентированы перпендикулярно к фазовой границе, на которой началась реакция (или вдоль направления фронта замещения). Во всех случаях разрастание Mtc—Spu симплектитов шло от контактов мервинита с кальцитом или спурритом. В зернах сложной конфигурации, целиком замещенных Mtc—Spu симплектитами, выделяются блоки с различной ориентировкой индивидов (рис. 2, *e*). В одних блоках индивиды ориентированы перпендикулярно к видимым контактам с кальцитом; в других плоскость шлифа сечет эти индивиды поперек, что указывает на расположение исходного фронта замещения выше или ниже наблюдаемого среза. Индивиды, слагающие Mtc—Spu симплектиты, неизменно "утыкаются" в кристаллы мелилита или субпараллельны их границам.

РАЗМЕР СИМПЛЕКТИТОВЫХ АГРЕГАТОВ

В большинстве Mtc–Spu и Mtc–Csp симплектитов интервал λ , характеризующий пространственную периодичность чередования ламелей (Gaidies et al., 2017), непостоянен. Минимальные размеры индивидов (~3–5 мкм) зафиксированы на фронте замещения мервинита Mtc—Csp симплектитами; в тылу фронта замещения величина λ достигает $\approx 10-15$ мкм (рис. 2, *a*-*e*). В неполных Mtc-Spu псевдоморфозах ламели минимальной толщины ($\lambda \approx 5-10$ мкм) располагаются на границе замещения мервинита симплектитовым агрегатом (на закаленном фронте замещения). Максимальной толщины (≈ 20 мкм) они достигают на границе с кальцитом, от которой стартовал фронт замещения (рис. 3, a-e). В мраморах зоны 3 большинство симплектитов в результате собирательной перекристаллизации приобретают грубозернистую структуру. В наиболее грубых агрегатах исчезает закономерный рисунок расположения ламелей, нарушается и затем исчезает периодичность чередования ламелей и искажаются исходные пропорции между фазами. Сегрегации монтичеллита, размер которых достигает 100 × 40 мкм, тяготеют к центру псевдоморфоз или к контактам с мелилитом. Спуррит образует мономинеральные участки (размером до 100 × 30 мкм) на контакте симплектитов с кальцитом, где его индивиды достигают размера 40 × 15 мкм. Их расположение перестает быть упорядоченным, что наглядно выявляют направления полисинтетических двойников (рис. 3, r-u).

СОСТАВЫ МИНЕРАЛОВ И СИМПЛЕКТИТОВ

Составы породообразующих минералов из кочумдекских мраморов приведены в табл. 2–4. Состав спуррита близок к теоретическому $Ca_{4.9-5.0}Na_{0-0.1}[Si_{1.9-2.0}P_{0-0.1}O_8](CO_3)$, отличаясь от него лишь присутствием примесей Na_2O (до 0.50 мас. %) и P_2O_5 (до 0.95 мас. %).



Рис. 1. Морфологические особенности мервинита из спурритовых мраморов Кочумдекского ореола. a-e – пойкилитовое зерно свежего мервинита, окруженное плотной спурритовой каймой обрастания; e – ксеноморфное зерно мервинита с полисинтетическими двойниками, окруженное тонкой куспидиной каймой обрастания; d – зерна неизмененного мервинита и мелилита, окруженные плотной магнетитовой каймой обрастания; e – магнетит, образующий кайму обрастания вокруг пирротина и заполняющий межзерновые промежутки; w-u – реликты мервинита в грубозернистом Mtc–Spu симплектите с укрупнением индивидов спуррита и монтичеллита на периферии. Куспидин располагается на границе зерен мервинита и монтичеллита. a, e, d, e, w - PЭM-фото в отраженных электронах. $\delta, e, s, u - PЭM$ -фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 1. Grain morphology of merwinite from spurrite marbles, Kochumdek aureole. a-e – poikilite grain of fresh merwinite overgrown with a dense spurrite rim; e – xenomorphic merwinite grain with polysynthetic twins overgrown with a thin cuspidine rim; ∂ – grains of fresh merwinite and melilite overgrown with a dense magnetite rim; e – magnetite growing over pyrrhotite and filling interstitial space; m-u – relict merwinite in coarse Mtc–Spu symplectite with spurrite and monticellite coarsening toward grain periphery. Cuspidine occurs on the periphery of merwinite and monticellite. a, e, ∂, e, m – BSE images; δ, e, x, u – SEM images in characteristic radiation of elements.



				Зона	a 3				Зона 2							
	Инди	видуалн	ьные зер	на	Mtc-S	Mtc–Spu симплектиты Индивидуал			видуаль	ные зер	ные зерна Mtc–Spu симплектиты					
Элемент	среднее (n = 61)	S	min	max	среднее (n = 21)	S	min	max	среднее (<i>n</i> = 93)	S	min	max	среднее (n = 41)	S	min	max
Массовые %																
SiO_2	26.87	0.24	26.21	27.29	27.02	0.15	26.72	27.28	26.89	0.26	26.24	27.35	26.99	0.30	26.21	27.34
CaO	62.88	0.26	62.25	63.41	62.99	0.37	62.19	63.71	62.91	0.28	62.25	63.50	62.88	0.32	62.17	63.60
Na ₂ O	0.29	0.09	0.19	0.50	0.16	0.04	0.14	0.19	0.27	0.07	0.13	0.40	0.24	0.06	0.18	0.39
P_2O_5	0.42	0.20	0.03	0.94	0.36	0.12	0.23	0.53	0.43	0.20	0.05	0.95	0.40	0.29	0.05	0.92
Сумма	90.45				90.53				90.51				90.51			
		•		Φα	рмульные	коэффи	щиенть	я, рассч	итанные на	17 кати	онов	•			•	•
Si	1.977				1.988				1.978				1.985			
Ca	4.956				4.966				4.957				4.956			
Na	0.041				0.023				0.039				0.034			
Р	0.026				0.022				0.027				0.025			

Таблица 2. Химический состав спуррита из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек **Table 2.** Mineral chemistry of spurrite from Kochumdek contact marbles

Примечание. Статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. s – стандартное отклонение, n – число анализов, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание. Содержание Al_2O_3 ниже предела обнаружения (<0.03 мас. %).

Рис. 2. Морфологическое и фазовое разнообразие симплектитовых структур из спурритовых мраморов Кочумдекского ореола. a-e – частичное замещение ксеноморфного зерна мервинита Mtc—Csp симплектитом. На фронте замещения размеры индивидов минимальны (3–5 мкм); на границе со спурритом – максимальны (10–15 мкм). Граница между мервинитом и продуктами его замещения является классической коррозионной, для нее характерен зазубренный край, "заливы" и разная глубина распространения внутрь замещаемой фазы. Коррозионное поражение на фазовой границе претерпевает только мервинит (замещаемая фаза); e – полное замещение ксеноморфного зерна мервинита равномернозернистым Mtc—Spu симплектитом; d – полное замещение мервинита грубозернистым Mtc—Spu симплектитом с крупными сегрегациями спуррита и монтичеллита; e – блочный Mtc—Spu симплектит: I – равномернозернистый, с единичными сегрегациями спуррита на контакте с кальцитом (поперечное сечение). II – грубозернистый, с единичными сегрегациями спуррита (продольное сечение); III – грубозернистый, с крупными сегрегациями монтичеллита (продольное сечение); w – частичная псевдоморфоза Mtc—Spu симплектитов во всех случаях прекращается на границе Mtc—Spu или Mtc—Csp агрегатов со спурритом, кальцитом, мелилитом. a, e-w – PЭМ-фото в отраженных электронах. $\delta-e$ – РЭМ-фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 2. Morphological and phase diversity of symplectite structures from the Kochumdek aureole. a-e – xenomorphic merwinite grain partially replaced by Mtc–Csp symplectite; grain sizes are the smallest $(3-5 \mu m)$ at the replacement front and the largest $(10-15 \mu m)$ at the boundary with spurite. Merwinite and its decomposition products are separated by corrosion boundary. Intergranular corrosion boundary is characterised by a jagged edge, "gulfs" and different depths of propagation into the replaced phase. Merwinite was undergone to corrosion damage at the phase boundary, whereas reactants remained unaltered; e – xenomorphic merwinite grain fully replaced by equigranular Mtc–Csp symplectite; ∂ – xenomorphic merwinite grain fully replaced by coarse Mtc–Csp symplectite with coarse spurite and monticellite; e – blocky Mtc–Spu symplectite: I – equigranular, with few spurite inclusions at the boundary with calcite (transversal section); II – coarse, with large spurite inclusions (longitudinal section); ω – partial Mtc–Csp symplectite pseudomorph after merwinite. Grain sizes are the smallest (3–5 μ m) at the replacement front. a, $e-\omega$ – BSE images; $\delta-e$ – SEM images in characteristic radiation of elements.



Рис. 3. Различные стадии развития Mtc–Spu симплектитов в спурритовых мраморах Кочумдекского ореола. a-e – частичное замещение крупного ксеноморфного зерна мервинита Mtc–Spu симплектитом. На фронте замещения размеры индивидов минимальны (~5–7 мкм); на границе с кальцитом образуются сегрегации спуррита; e-e – полная грубозернистая псевдоморфоза Mtc–Spu симплектитов по мервиниту. На контакте с кальцитом спуррит образует индивиды с полисинтетическими двойниками; w-u – полное замещение ксеноморфного зерна мервинита Mtc–Spu симплектитом. На контакте с кальцитом формируются спурритовые оторочки, в центральной части симплектита – монтичеллитовые сегрегации. a, e, w – PЭM-фото в отраженных электронах. $\delta, e, d, e, s, u – PЭM$ -фото в характеристическом излучении элементов.

Fig. 3. Evolution stages of Mtc–Spu symplectites in spurrite marbles of the Kochumdek aureole. a-e – partial replacement of a coarse xenomorphic merwinite grain by Mtc–Csp symplectite; grain sizes are the smallest (5–7 µm) at the replacement front; spurrite inclusions form at the boundary with calcite; e-e – full replacement of a merwinite grain by coarse Mtc–Csp symplectite; spurrite grains with polysynthetic twins at the boundary with calcite; $\mathcal{H}-u$ – full replacement of a xenomorphic merwinite grain by Mtc–Csp symplectite; spurrite selvages at the boundary with calcite; and monticellite inclusions in the core of symplectite. a, e, \mathcal{H} – BSE images; $\delta, e, \partial, e, 3, u$ – SEM images in characteristic radiation of elements.

Таблица 3. Химический состав мервинита из мраморов контактового ореола на р. Кочумдек (представительные анализы и средние составы)

			Зон	на 3			Зона 2						
Образец	PT-97	PT-97	среднее (<i>n</i> = 29)	S	min	max	PT-109	PT-122	среднее (<i>n</i> = 122)	S	min	max	
	Массовые %												
SiO ₂	36.14	35.94	36.26	0.36	35.71	36.90	36.19	36.01	36.25	0.33	35.14	37.22	
CaO	50.27	50.18	50.39	0.63	49.21	51.25	49.52	49.59	50.30	0.50	48.96	51.24	
MgO	10.33	10.27	10.53	0.34	9.87	11.19	9.94	10.54	10.27	0.34	9.68	11.14	
FeO	2.38	2.61	2.30	0.50	1.44	3.72	2.85	2.44	2.71	0.48	1.42	3.65	
MnO	0.58	0.58	0.45	0.12	0.21	0.62	0.51	0.46	0.43	0.08	0.21	0.58	
Na ₂ O	0.16	0.27	0.22	0.05	0.16	0.37	0.21	0.46	0.22	0.10	0.10	0.66	
P_2O_5	0.14	< 0.02	0.06	0.09	< 0.02	0.26	0.18	0.12	0.15	0.09	< 0.02	0.39	
Сумма	100.00	99.85	100.20				99.39	99.62	100.33				
			•	Фор	мульные	коэффиц	иенты (О	= 8)	•				
Si	2.001	1.999	2.003				2.016	2.001	2.002				
Ca	2.983	2.990	2.982				2.955	2.952	2.977				
Mg	0.852	0.850	0.866				0.825	0.872	0.844				
Fe	0.110	0.121	0.106				0.133	0.113	0.125				
Mn	0.027	0.027	0.021				0.024	0.022	0.020				
Na	0.017	0.029	0.023				0.022	0.050	0.024				
Р	0.007	0.000	0.003				0.008	0.006	0.007				
#Mg	0.86	0.85	0.87	0.02	0.82	0.91	0.84	0.87	0.85	0.02	0.81	0.92	

 Table 3. Mineral chemistry of merwinite from Kochumdek contact marbles (representative analyses and average compositions).

Примечание. Индивидуальные анализы по данным рентгеноспектрального микроанализа, статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. s – стандартное отклонение, n – число анализов, min – минимальное содержание, mx - maccumanshoe содержание. #Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn).

Статистически значимых отличий между составами крупнозернистого спуррита и его индивидами из симплектитов не обнаружено.

Состав мервинита варьирует в узких пределах (мас. %): SiO₂ 35.14–37.22, CaO 48.96– 51.25, MgO 9.68–11.19, FeO 1.42–3.72, MnO 0.21–0.62, Na₂O до 0.66, P₂O₅ до 0.39. Общий диапазон магнезиальности мервинита #Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn) в зоне 3 составляет 0.82–0.91 (#Mg_{cp} 0.87, n = 29), в зоне 2 – 0.81–0.92 (#Mg_{cp} 0.85, n = 122). В мрамо-



Рис. 4. Составы монтичеллита из мраморов контактового ореола р. Кочумдек в координатах CaMgSiO₄– CaMnSiO₄–CaFeSiO₄ (мол. %). Данные рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. I – самостоятельные зерна; 2 – индивиды из Mtc–Spu и Mtc–Csp симплектитов. **Fig. 4.** Monticellite (mol. %) from the Kochumdek aureole marbles in the CaMgSiO₄–CaMnSiO₄–CaFeSiO₄ diagram. XRD and SEM data. I – separate grains, 2 – grains from Mtc–Spu and Mtc–Csp symplectites.

		Зона 3							Зона 2							
	инди	видуалы	ные зері	на	Mtc-	Spu сиз	мплекти	ты	инди	видуалн	ьные зер	на	Mtc-Spu симплектиты			
Элемент	среднее (n = 10)	s	min	max	среднее (<i>n</i> = 36)	s	min	max	среднее (n = 7)	s	min	max	среднее (<i>n</i> = 60)	s	min	max
	Массовые %															
SiO ₂	36.24	0.47	35.80	37.36	36.60	0.36	35.94	37.16	37.01	0.49	36.48	37.87	36.80	0.39	35.81	37.72
CaO	34.19	0.28	33.84	34.70	34.50	0.38	33.85	35.35	34.62	0.53	33.81	35.29	34.41	0.29	33.11	34.94
MgO	16.69	1.37	15.19	19.75	18.04	1.21	16.26	19.91	19.38	2.35	16.35	23.27	18.50	0.90	16.49	20.63
FeO	9.79	1.77	5.54	11.49	8.31	1.67	5.63	11.49	6.72	2.73	1.69	9.40	8.13	1.04	5.78	10.45
MnO	2.63	0.36	2.05	3.14	2.30	0.61	1.29	3.44	2.03	1.03	1.10	3.98	1.92	0.46	1.11	3.19
Сумма	99.55				99.74				99.77				99.76			
	Формульные коэффициенты (O = 4)															
Si	1.001				1.002				1.006				1.006			
Ca	1.010				1.010				1.006				1.006			
Mg	0.702				0.743				0.783				0.752			
Fe	0.225				0.190				0.152				0.185			
Mn	0.061				0.053				0.047				0.044			
$CaMgSiO_4$	71.00	4.82	65.41	81.53	75.35	4.45	68.79	82.37	79.74	8.45	68.47	93.67	76.59	3.03	70.22	83.30
CaFeSiO ₄	22.80	4.44	12.82	27.74	19.25	4.05	13.07	27.21	15.51	6.46	3.81	22.07	18.88	2.57	13.25	24.97
$CaMnSiO_4$	6.21	0.92	4.85	7.45	5.40	1.45	3.08	8.23	4.75	2.48	2.51	9.46	4.52	1.11	2.56	7.61
#Mg	0.71	0.05	0.65	0.82	0.75	0.04	0.69	0.82	0.78	0.08	0.68	0.94	0.77	0.03	0.70	0.83

Таблица 4. Химический состав монтичеллита из мраморов контактового ореола на р. І	Кочумдек
Table 4. Mineral chemistry of monticellite from Kochumdek contact marbles.	

Примечание. Статистические характеристики рассчитаны на основании данных рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. s – стандартное отклонение, n – число анализов, min – минимальное содержание, max – максимальное содержание. Mg = Mg/(Mg + Fe + Mn).

рах 3-й зоны 62% составов мервинита укладывается в диапазон #Mg 0.85–0.88; во 2-й зоне 64% составов попадает в диапазон #Mg 0.83–0.87. Зональность выражена слабо, в сравнении с каймами, ядра богаче FeO + MnO на 0.5–1.8 мас. %. Преобладают зерна с прогрессивным типом зональности (\approx 80%).

Среди Ca–Mg силикатов монтичеллит обладает наиболее вариативным составом (рис. 4). Его редкие самостоятельные зерна и включения однородны, содержат (мас. %): MgO 15.19–23.27, FeO 1.69–11.49, MnO 1.10–3.98. В мраморах 3 зоны такой монтичеллит характеризуется магнезиальностью #Mg 0.65–0.82 (#Mg_{cp} 0.71, n = 10); индивиды из симплектитов в среднем беднее Fe и Mn (#Mg 0.69–0.82, #Mg_{cp} 0.75, n = 36). Во второй зоне магнезиальность одинакова для зерен монтичеллита и симплектитов (#Mg_{cp} 0.77), при этом диапазон вариаций #Mg индивидуальных зерен шире (0.68–0.94, n = 7 и #Mg 0.70–0.83, n = 60 соответственно).

Валовые содержания Fe и Mn в проанализированных симплектитовых агрегатах превышают их концентрации в исходном мервините, тогда как концентрация Mg ниже, чем в протофазе (табл. 5). В анализах регулярных Mtc—Spu агрегатов дефицит суммы, обусловленный наличием (CO₃)-групп в спуррите, составил \approx 5.4 мас. % (среднее по 13 определениям). С учетом плотностей спуррита (3.03 г/см³) и монтичеллита состава Ca(Mg_{0.8}Fe_{0.2})[SiO₄] (3.26 г/см³), объемные отношения Spu:Mtc в агрегате составляют 1.03 : 1.0.

Таблица 5. Химический состав мервинита, валовые составы монтичеллит-спурритовых симплектитов и индивидов монтичеллита из них (мраморы контактового ореола на р. Кочумдек) (по данным сканирующей электронной микроскопии)

РЭМ-фото в отраженных электронах	Химический состав (мас. %)									
			Образец	PT-97 (3	она 3)					
Spu	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма			
4 5	Mw (1)	35.92	50.71	10.07	2.68	0.61	99.99			
MII	Mtc (2)	36.75	35.04	19.01	7.10	2.05	99.95			
MI	Sym (3)	33.66	48.06	9.09	2.65	0.97	94.43			
2 Mtc	Sym (4)	33.80	48.61	9.52	3.18	1.05	96.16			
<i>Мw</i> 1 100 мкм	Sym (5)	33.71	48.33	8.92	3.83	1.07	95.86			
	Sym среднее	33.72	48.33	9.18	3.22	1.03	95.48			
		(Образец	PT-104 (зона 2)					
	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма			
Spu Z	Mw*	36.43	49.32	10.30	2.79	0.40	99.24			
	Mtc (1)	37.27	34.81	19.09	7.04	1.79	100.00			
Mtc 3	Sym (2)	33.11	47.18	9.18	3.76	0.79	94.02			
MII 4	Sym (3)	32.86	47.41	9.35	3.43	0.68	93.73			
Cal	Sym (4)	32.78	46.46	8.95	4.44	1.20	93.83			
	Sym среднее	32.92	47.02	9.16	3.88	0.89	93.86			
		(Образец	PT-106 (зона 2)					
Spu Spu	Фаза	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Сумма			
	Mw*	35.49	50.08	10.30	3.00	0.48	99.35			
$4 \qquad 3 \qquad Mtc$	Mtc (1)	37.39	34.71	20.45	6.33	1.11	99.99			
	Sym (2)	33.91	48.23	10.43	3.27	0.56	96.40			
	Sym (3)	33.24	48.25	10.15	3.07	0.56	95.27			
	Sym (4)	34.15	47.91	9.88	3.32	0.66	95.92			
50 MKM	Sym среднее	33.77	48.13	10.15	3.22	0.59	95.86			

 Table 5. Mineral chemistry of merwinite and bulk chemistry of monticellite-spurrite symplectites and monticellite crystals from Kochumdek aureole marbles (SEM data)

Примечание. * Представительные анализы мервинита из соответствующих образцов. Sym — монтичеллит-спурритовый симплектит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции образования симплектитов. Симплектиты в метаморфических породах возникают в результате твердофазных превращений минералов сложного состава в ответ на снижение давления и/или температуры. Это особый тип реакций псевдоморфного замещения, который реализуется в твердой среде при крайне затрудненном или подавленном растворении первичных фаз и ограниченном массопереносе, масштаб которого сопоставим с размерами индивидов, слагающих симплектиты. Необходимым условием формирования таких псевдоморфоз является малая подвижность одного из компонентов, входящего в исходные и новообразованные фазы (Азимов, 2006; Сибелев, 2010; Obata, 2011).

Формирование симплектитов может быть изохимическим процессом (например, альбит-диопсидовые симплектиты по омфациту), однако в общем случае оно сопряжено с перераспределением компонентов. Простейшая схема реакции: $A + \alpha \rightarrow B + \beta$, где A и B – минералы, а α и β – подвижные компоненты, возникающие или расходующиеся на фронте реакции. Доминирование диффузионного массопереноса по границам минеральных индивидов над объемной диффузией обеспечивает формирование псевдоморфоз по зернам только одной протофазы при сохранении неизменными всех прочих минералов высокотемпературного парагенезиса. Компоненты α и β (и их количества) можно определить, составив масс баланс, учитывающий реальные составы сосуществующих минералов (Сибелев, 2010; Owens, Kremser, 2010; Obata, 2011). Для кочумдекских мраморов баланс реакции ретроградного разложения мервинита выглядит следующим образом.

РТ-106 (зона 2):

$$\begin{split} & 2\text{Ca}_{2.99}(\text{Mg}_{0.84}\text{Fe}_{0.14}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma1.00}[\text{Si}_{1.98}\text{O}_8] + \text{Ca}\text{CO}_3 + 0.04[\text{Fe}^{2+}]^{\Phi\pi} + 0.06[\text{Mn}^{2+}]^{\Phi\pi} \rightarrow \\ & \rightarrow 2\text{Ca}_{1.0}(\text{Mg}_{0.78}\text{Fe}_{0.16}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma0.99}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4] + \text{Ca}_{5.0}[\text{Si}_{2.0}\text{O}_8](\text{CO}_3) + 0.12[\text{Mg}^{2+}]^{\Phi\pi}. \\ & \text{PT-104 (30\text{Ha} 2):} \end{split}$$

$$\begin{split} &2Ca_{3.01}(Mg_{0.86}Fe_{0.12}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.00}[Si_{2.02}O_8]+CaCO_3+0.10[Fe^{2+}]^{\varphi_{\pi}}+0.04[Mn^{2+}]^{\varphi_{\pi}}\rightarrow \\ &\rightarrow 2Ca_{1.0}(Mg_{0.77}Fe_{0.17}Mn_{0.04})_{\Sigma 0.99}[Si_{1.01}O_4]+Ca_{5.0}[Si_{2.0}O_8](CO_3)+0.18[Mg^{2+}]^{\varphi_{\pi}}.\\ &PT\text{-97 (30Ha 3):} \end{split}$$

$$\begin{split} &2Ca_{3.01}(Mg_{0.87}Fe_{0.10}Mn_{0.02})_{\Sigma 0.99}[Si_{2.02}O_8]+CaCO_3+0.14[Fe^{2+}]^{\Phi\pi}+0.08[Mn^{2+}]^{\Phi\pi}\rightarrow\\ &\rightarrow 2Ca_{1.01}(Mg_{0.75}Fe_{0.17}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.99}[Si_{1.0}O_4]+Ca_{5.0}[Si_{2.0}O_8](CO_3)+0.24[Mg^{2+}]^{\Phi\pi}. \end{split}$$

Большинство компонентов (Ca, Mg, Mn, Fe и C) участвуют в этой реакции как подвижные; инертным является Si. В кочумдекских мраморах мервинит и монтичеллит обладают максимальным и практически равным средним содержанием SiO₂ (мас. %): Mw 36.3, Mtc (зерна) 36.6, Mtc (симплектиты) 36.7. Прочие минералы беднее SiO₂ (мас. %): Spu \approx 27.5; Gh \approx 26–30. Поэтому именно распределение SiO₂ в мраморах контролирует процесс замещения и определяет его локальность. Без дополнительного привноса SiO₂ развитие ретроградного замещения в объеме всей породы было бы невозможно, что и наблюдается в действительности. Во всех образцах симплектиты (равно как и грубозернистые агрегаты их перекристаллизации) ограничены пределами зерен исходного мервинита, образуя по нему полные или частичные псевдоморфозы. За исключением симплектитов, кочумдекские мраморы отличает исключительно высокая степень сохранности минералов, возникших на пике метаморфизма (Перцев, 1977; Сокол и др., 20196; Sokol et al., 2021).

Монтичеллит (и, как следствие, симплектиты в целом) обогащены Fe и Mn и обеднены Mg относительно протофазы (табл. 5). При этом только 20% свежих зерен мервинита окружены регрессивными каймами (#Mg_{ядро} > #Mg_{кайма}), тогда как 80% зерен закалены с сохранением прогрессивного типа зональности (#Mg_{ядро} < #Mg_{кайма}). Наряду с регрессивными ростовыми каймами зерна мервинита регулярно окружают спурритовые, куспидиновые или магнетитовые каймы обрастания (рис. 1, e-d). Фазами-контейнерами для его включений служат спуррит и кальцит. Все типы оболочек предотвращают замещение мервинита. Эти факты означают, что обменные реакции с участием Fe²⁺, Mn²⁺ и Mg²⁺ осуществлялись в породах ореола, начиная с самых ранних стадий его остывания, но были локальными и контролировались редкой сетью проницаемых межзерновых границ. Иные нарушения сплошности в породах ореола отсутствуют (Sokol et al., 2021).

В породах Кочумдекского ореола циркулировали высокотемпературные флюиды, обогащенные Fe и Mn. На это указывает собирательная перекристаллизация обильных сульфидов [FeS, MnS и (Zn,Fe,Mn)S] в матриксе пород (Sokol et al., 2021) и появление вокруг пирротина и силикатов кайм Mn-содержащего магнетита (MnO 3.19–5.13 мас. %) (рис. 1, e). Обогащение магнетита магнием (MgO 2.97–5.85 мас. %) мы рассматриваем как следствие связывания им избыточного Mg, высвобождавшегося при замещении мервинита. Ранее исследователи (Owens, Kremser, 2010) обнаружили аналогичную особенность реакции ретроградного разложения акерманита из мета-карбонатных ксенолитов в базитах массива Киглапайт и предположили формирование полифазных симплектитов при участии синметаморфических флюидов, обогащенных Fe и Mg.

Формирование симплектитовых структур. Формирование симплектитовых структур требует поддержания в течение достаточно продолжительного времени некоего устойчивого состояния, в котором концентрации реагентов на фронте замещения не меняются, а различия в составах исходной фазы и продуктов ее замещения компенсируются диффузионным транспортом вещества на фронт реакции. Одновременно на фронте реакции происходит диффузионное перераспределение компонентов, вследствие которого структура протофазы уничтожается, а на ее месте возникает агрегат с закономерным чередованием доменов двух новых фаз. Условием развития симплектитового агрегата в геометрических границах гомогенной протофазы является затрудненный массоперенос (Gaidies et al., 2017).

Процесс распространения симплектитов в глубь протофазы может лимитировать как диффузия на фронте, так и реакции на поверхности, а итоговые структуры определяет равнодействующая этих процессов. Расстояние между ламелями (или период λ) минимизируется при диффузионном контроле реакции. С ростом величины λ растет и дистанция, на которую должны перемещаться компоненты. Поэтому диффузионный вклад в развитие грубых симплектитовых структур резко снижается, и процесс лимитируют реакции на поверхности. На размер индивидов в составе симплектитов существенное влияние оказывают три фактора: температура, время и содержание воды в системе. Высокотемпературные симплектиты всегда крупнее, чем низкотемпературные, росшие в диффузионном режиме. При сохранении высокой температуры и достаточной скорости массопереноса грубые симплектиты через промежуточные стадии могут трансформироваться в зональные реакционные каймы (Obata, 2011; Gaidies et al., 2017; Remmert et al., 2018).

В кочумдекских мраморах обильные Mtc—Spu и редкие Mtc—Csp симплектиты относятся к разряду грубозернистых ($\lambda \ge 1$ мкм). Наиболее крупные из них можно рассматривать как переходные к многослойным агрегатам (рис. 2, ∂ , \mathcal{W} ; рис. 3, z-e). Общий баланс вещества в объеме рекристаллизованного симплектита сохраняется, тогда как локальный уже нарушен. Симплектиты всегда псевдоморфно замещают зерна мервинита, не выходя за их границы, что указывает на ограниченный массоперенос на стадии ретроградных изменений мраморов (Азимов, 2006). Ширина ламелей в развивающихся симплектитах растет от фронта реакции к тыловым зонам. В нашем случае эта закономерность присуща Mtc—Csp симплектитам (различия до 10 крат), тогда как в Mtc—Spu агрегатах отмечается редко, а различия не превышают 3-кратных (рис. 2, a-e; рис. 3, a-e). Согласно (Gaidies et al., 2017), это указывает на более низкие температуры образования Mtc—Csp симплектитов в сравнении с Mtc—Spu. Вероятно, процесс формирования последних был также и более длительным, поскольку и ширина ламелей, и мощность зоны замещения линейно растут со временем.

Недавно было установлено (Remmert et al., 2018) что в продуктах распада нестехиометричного монтичеллита Ca_{0.88}Mg_{1.12}SiO₄ при 1000 °C тончайшие симплектиты (монтичеллит + форстерит или мервинит + форстерит) возникают только в системах с минимальным содержанием воды (0.2 мас. % в загрузке). Уже при содержании H₂O 0.5 мас. % формируются грубозернистые агрегаты. Близость составов сопоставляемых систем подтверждает наш вывод о низком содержании воды во флюидах на начальном этапе ретроградных изменений мраморов р. Кочумдек. Ранее было установлено, что в этом контактовом ореоле прогрессивный метаморфизм (750–900 °C) известняков также осуществлялся при $f_{CO_2} \gg f_{H_2O}$ и не сопровождался транспортом водных флюидов из габброидов через зону контакта. Главными причинами этого являются низкая флюидонасыщенность траппов кузьмовского комплекса и малая проницаемость самой карбонатной пачки, выступившей флюидоупором в процессе контактового метаморфизма (Сокол и др., 20196; Sokol et al., 2021).

Процесс замещения мервинита Mtc-Spu агрегатом относится к разряду реакций рекарбонатизации и реализуется только при сохранении высокой фугитивности СО2 во флюиде. Н.Н. Перцев (1977), основываясь на анализе десятков природных объектов, делает заключение о том, что смена парагенезиса $Mw + Cal \rightarrow Mtc + Spu чрезвы$ чайно характерна для начальной стадии остывания малоглубинных карбонатных пород спуррит-мервинитовой фации. На многих объектах ассоциация Mtc + Spu развивается исключительно как ретроградная. Поскольку положение линии реакции $Mw + Cal \rightarrow$ → Mtc + Spu не зависит от давления, она может быть использована как минеральный термометр ($T \approx 820^{\circ}$ С для стехиометричных соединений) (Перцев, 1977). Анализ морфологии и характера распространения Mtc—Spu симплектитов по мервиниту в мраморах Кочумдекского ореола позволил выявить ряд дополнительных факторов, необходимых для образования таких агрегатов. Наряду с высокой температурой к их числу относятся: (і) малопроницаемая среда и ограниченный массоперенос, (іі) преобладание диффузионного массопереноса по границам минеральных индивидов над объемной диффузией, (iii) инертное поведение Si в сочетании с подвижным поведением Ca, Mg, Mn, Fe и C.

В кочумдекских мраморах вблизи их контакта с траппом наряду с широко распространенными Mtc–Spu симплектитами по мервиниту иногда обнаруживаются и Mtc– Csp симплектиты. Здесь же тонкие куспидиновые каймы иногда оконтуривают породообразующие минералы (рис. 1, e-d). Согласно экспериментальным данным, среди F-содержащих кальциевых фаз куспидин обладает самым широким полем устойчивости в высокотемпературной области. Действительно, он является самым распространенным минералом фтора в метаморфогенных и скарновых ассоциациях Ca и Ca-Mg силикатов (Перцев, 1977; Sharygin et al., 1996; Jamtveit et al., 1997; Henry, 1999; Buick et al., 2000). Тем не менее, несмотря на высокую термическую устойчивость фазы Ca₄. Si₂O₇F₂, куспидин не характерен для парагенезисов прогрессивного этапа метаморфизма и/или скарнообразования, поскольку теряет стабильность в средах с высокой фугитивностью CO₂. Его образование связано исключительно с ретроградной стадией преобразования метакарбонатных пород, поскольку требует синхронного снижения температуры и f_{CO_2} во флюиде (Перцев, 1977). Тем не менее, верхняя температурная граница стабильности куспидина может располагаться достаточно высоко, что определяется соотношением между общим давлением и активностями CO₂, H₂O и F. Для некоторых куспидин–мелилитовых ассоциаций реконструированы температуры, достигающие 770–790 °C (при 0.5–1 кбар; Кандил, Ирак), 850–885 °C (при 0.3–0.4 кбар; Тажеран, Забайкалье) и 820–870 °C (рифт Осло, Норвегия) (Sharygin et al., 1996; Jamtveit et al., 1997). Однако обычно он образуется при $T \le 650$ °C (Henry, 1999).

Петрологические данные свидетельствуют о том, что источником фтора для образования куспидина, а также более редкого бултфонтейнита Ca₂SiO₂(OH,F)₄ на контактах с интрузивами, зачастую являются магматогенные флюиды (Перцев, 1977; Henry, 1999; Buick et al., 2000). В тех редких случаях, когда источником фтора выступает фосфоритовая компонента карбонатного протолита, в мраморах появляются минералы группы апатита (Jamtveit et al., 1997; Sokol et al., 2019а, 2020). В таких биопродуктивных осадках валовое содержание P_2O_5 составляет 1.5–11.5 мас. %, а главным концентратором фтора выступает биогенный карбонат-фторапатит (франколит) (Sokol et al., 2019а, 2020). Их характерными геохимическими "метками" также являются Cd, U, V, Mo, Se. Нижнекочумдекские известняки не принадлежат к фациям высокой продуктивности, обеднены всеми вышеназванными элементами и обычно содержат <0.10 мас. % P₂O₅ и ≤0.03 мас. % F. Эти же особенности наследуют мраморы. При этом в габброидах из кровли Кочумдекского траппа сосредоточена разнообразная фторсодержащая минерализация (слюды, хлорит, апатит, амфибол) (Сокол и др., 20196; Sokol et al., 2021). Такие особенности макро- и микроэлементного состава пород ореола заставляют отдать предпочтение внешнему (магматогенному) источнику фтора, задействованному в образовании фазы $Ca_4Si_2O_7F_2$ в мраморах. Появление куспидина произошло вслед за формированием ретроградной ассоциации Mtc-Spu, поскольку его стабильность обеспечивается падением не только температуры, но и фугитивности СО₂ (Перцев, 1977). О механизме образования Mtc-Csp симплектитов пока сложно дать однозначное заключение. Вслед за Н.Н. Перцевым (1977) мы склонны предполагать, что куспидин избирательно замещает спуррит в пределах отдельных симплектитовых агрегатов, а его распределение главным образом контролировалось проницаемостью среды на промежуточном этапе остывания пород ореола. Аналогичные фазовые взаимоотношения со спурритом характерны также и для рустумита ($Ca_4Si_2O_7(Cl,OH)_2$) – СІ содержащего аналога куспидина (Перцев, 1977). Малое количество куспидина в кочумдекских мраморах является показателем общей низкой активности F во флюиде. Тем не менее, преимущественное фракционирование F из флюида в структуры (OH,F)-содержащих минералов (Henry, 1999) обеспечило образование фазы $Ca_4Si_2O_7F_2$ с отношением Ca: F = 2: 1. Согласно расчетам (Перцев, 1977), по мере падения температуры $f_{\rm CO_2}$ снижается быстрее, чем фугитивность кислорода, что, вероятно, воспрепятствовало кристаллизации бултфонтейнита (Ca₂SiO₂(OH,F)₄; Ca : F = 1 : 2). Низкая концентрация MgO (1.5-2.5 мас. %) в мраморах Кочумдека оказалась неблагоприятным фактором и для возникновения минералов группы гумита. Высокая фугитивность фтора, необходимая для образования ассоциации флюорит + кальцит (Перцев, 1977), в данном случае, очевидно, не достигалась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мраморы Кочумдекского ореола отличает исключительно высокая степень сохранности первичных парагенезисов, фактическое отсутствие скарнов и поздних жил, что крайне необычно для пород спуррит-мервинитового метаморфизма. Главными свидетельствами ретроградных изменений этих пород являются Mtc—Spu и Mtc—Csp симплектиты, спорадически образующие псевдоморфозы по мервиниту. По имеющимся оценкам (Перцев, 1977; Сокол и др., 2019б), в Кочумдекском ореоле (при $P_{\rm oful} \approx 0.2$ кбар) процесс распада мервинита происходил при температуре 820—880 °C, которая поддерживалась от 5 до 35 лет в зонах 2 и 3 (на расстоянии до 0.3 и до 1.5 м от контакта с траппом мощностью от 20 до 60 м).

Морфология симплектитов свидетельствуют об ограниченном массопереносе на ранней стадии ретроградных изменений мраморов при участии флюидов, обогащенных Fe, Mn и бедных H₂O. Наряду со снижением температуры ключевым условием развития симплектитов явилось наличие в породах микронеоднородностей, обеспечивших доступ флюидной фазы к отдельным зернам мервинита. Оба типа симплектитов (Mtc–Spu и Mtc–Csp) являются продуктами неизохимических реакций. Образование Mtc–Spu arperatoв по мервиниту осуществлялось за счет собственного ресурса метакарбонатных пород. Более поздний процесс развития Mtc–Csp симплектитов требовал привноса фтора в зону реакции: $2Ca_3Mg[Si_2O_8] + 2F^- \rightarrow 2CaMg[SiO_4] + Ca_4[Si_2O_7]F_2 + ½O_2$. Его вероятным источником был остывающий трапп (Сокол и др., 20196; Sokol et al., 2021). Флюид, циркулировавший в породах зоны 3, сохраняя преимущественный CO₂ состав, был несколько богаче водой. На это указывает: (i) собирательная перекристаллизация симплектитов; (ii) формирование в пределах псевдоморфоз спурритовых и монтичеллитовых сегрегаций; (iii) образование куспидиновых кайм; (iv) обилие Mn и Mg-содержащего магнетита в каймах и интерстициях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою искреннюю признательность акад. В.В. Ревердатто и к. г.-м. н. В.Ю. Колобову за предоставленную коллекцию образцов и консультации. Авторы благодарны анонимному рецензенту за доброжелательный анализ рукописи и конструктивные предложения по ее улучшению. Мы также признательны секретарю редколлегии журнала "Записки Российского минералогического общества" к. г.-м. н. Д.А. Петрову за помощь и координацию действий. Авторы благодарны сотрудникам аналитического центра ИГМ СО РАН к.г.-м. н. Е.Н. Нигматулиной и М.В. Хлестову за аналитическое сопровождение работ. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Азимов П.Я. Особенности роста кристаллов в сплошных средах (метаморфических и метасоматических породах) / Тез. докл. Федоровской сессии. СПб, 29–30 мая 2006 г. СПб, **2006**. С. 53–57.

Девятиярова А.С. Мервинит из высокотемпературных мраморов контактового ореола на р. Кочумдек // Вопросы естествознания. **2018**. Т. 1. № 15. С. 70–77.

Перцев Н.Н. Высокотемпературный метаморфизм и метасоматоз карбонатных пород. М.: Наука, **1977**. 256 с.

Ревердатто В.В. Проявления высокотемпературного контактового метаморфизма известняков в бассейне р. Подкаменной Тунгуски // Доклады АН СССР. **1964**. Т. 155. № 1. С. 104–107.

Ревердатто В.В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 271 с.

Сибелев О.С. Декомпрессионные симплектиты в апоэклогитах гридинской зоны меланжа (Беломорский подвижный пояс) // Геология и полезные ископаемые Карелии. **2010.** Т. 13. С. 66–72.

Сокол Э.В., Полянский О.П., Семенов А.Н., Ревердатто В.В., Кох С.Н., Девятиярова А.С., Колобов В.Ю., Хворов П.В., Бабичев А.В. Контактовый метаморфизм на р. Кочумдек (бассейн р. Подкаменной Тунгуски): свидетельства существования течения расплава // Геология и геофизика. **20196**. Т. 60. № 4. С. 456–471.

Сокол Э.В., Девятиярова А.С., Кох С.Н., Ревердатто В.В., Артемьев Д.А., Колобов В.Ю. Сульфидная минерализация мраморов спуррит-мервинитовой фации (р. Кочумдек, В. Сибирь) // Докл. РАН. 2019в. Т. 489. № 2. С. 174–178.

Monticellite-Spurrite Symplectites: Evidence for a Regressive Stage of the Kochumdek Trap Contact Aureole (Krasnoyarsk Region)

A. S. Deviatiyarova^{*a*,*}, E. V. Sokol^{*a*}, S. N. Kokh^{*a*}, and P. V. Khvorov^{*b*}

^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch RAS, Novosibirsk, Russia ^bSouth Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch RAS, Miass, Russia *e-mail: devvatiyarova@igm.nsc.ru

We study merwinite and products of its retrograde exsolution (monticellite and spurrite) from marbles of a contact metamorphic aureole in the Kochumdek River area (East Siberia). Cooling to 820–880 °C (at $P \approx 0.2$ kbar and $f_{CO_2} \gg f_{H_2O}$) has led to pseudomorphic replacement of merwinite by monticellite-spurrite symplectites. Calculations show that most of the components (Ca, Mg, Mn, Fe, and C) are mobile in the reaction of merwinite exsolution while Si is inert. The inert behavior of silicon controls the process of replacement and restricts it to a few local sites. The formation of the monticellite-spurrite symplectites was maintained by the own resources of metacarbonates. Later, limited amounts of the monticellite-spurrite symplectites formed due to fluorine inputs, possibly, from the cooling intrusion.

Keywords: monticellite, merwinite, spurrite, cuspidine, symplectites, pseudomorphs, contact metamorphism, marbles, Kochumdek

REFERENCES

Azimov P.Ya. Crystal growth in continuum (metamorphic and metasomatic rocks). Proc. Fedorov Conference, Saint Petersburg, 29–30 May 2006. Saint Peresburg, 2006. P. 53–57 (in Russian).

Buick I.S., Gibson R., Wallmach T., Metz J. The occurrence of cuspidine, foshagite and hillebrandite in calc-silicate xenoliths from the Bushveld Complex, South Africa. S. Afr. J. Geol. 2000. Vol. 103. P. 249–254.

Devyatiyarova A.S. Merwinite from high-temperature marbles of contact aureole on the Kochumdek River. Natural science issues. 2018. Vol. 1. N 15. P. 70–77 (in Russian).

Gaidies F., Milke R., Heinrich W., Abart, R., Heinrich W. Metamorphic mineral reactions: Porphyroblast, corona and symplectite growth. *EMU Notes in Mineralogy*. **2017.** Vol. 16. N 14. P. 469–540.

Golovin A.V., Goryainov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko, S.V., Kokh K.A., Devyatiyarova A.S., Sokol E.V. The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. J. Raman Spectrosc. 2017. Vol. 48. N 11. P. 1574–1582.

Grapes R. Pyrometamorphism. Berlin: Springer, 2011. 365 p.

Gross Sh. The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel. Geol. Surv. Isr. Bull. 1970. Vol. 70. P. 1–80.

Henry D.A. Cuspidine-bearing skarn form Chesney Vale, Victoria. Austral. J. Earth Sci. 1999. Vol. 46. P. 251–260.

Jamtveit B., Dahlgren S., Austrheim H. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from the Oslo Rift, southern Norway. Amer. Miner. 1997. Vol. 82. P. 1241–1254.

Obata M. Kelyphite and symplectite: textural and mineralogical diversities and universality, and a new dynamic view of their structural formation. In: *New frontiers in tectonic research – general problems, sedimentary basins and island arcs. InTech.* **2011.** P. 93–122.

Owens B.E., Kremser D.T. Åkermanite breakdown to a cuspidine-bearing symplectite in a calc-silicate xenolith, Kiglapait intrusion, Labrador, Canada. *Canad. Miner.* **2010.** Vol. 48. N 4. P. 809–819.

Pertsev N.N. High-temperature metamorphism and metasomatism of carbonate rocks. Moscow: Nauka, **1977.** 256 p. (*in Russian*).

Remmert P., Heinrich W., Wunder B., Morales L., Wirth R., Rhede D., Abart R. Synthesis of monticellite-forsterite and merwinite-forsterite symplectites in the CaO-MgO-SiO₂ model system: influence of temperature and water content on microstructure evolution. *Contrib. Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 173. N 1. P. 5.

Reverdatto V.V. High-temperature contact metamorphism of limestone in the Podkamennaya Tunguska basin. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1964.** Vol. 155. N 1. P. 104–107 (*in Russian*).

Reverdatio V.V. Facies of contact metamorphism. Moscow: Nedra, 1970. 271 p. (in Russian).

Reverdatto V.V., Pertsev N.N., Korolyuk V.N. P_{CO_2} -T evolution and origin of zoning in melilite during the regressive stage of contact metamorphism in carbonate-bearing rocks. *Contrib. Miner. Petrol.* **1979.** Vol. 70. N 2. P. 203–208.

Sibelev O.S. Decompression symplectites in apoeclogites of the Grida mélange zone (Belomor orogen). Geol. Miner. Res. Karelia. 2010. Vol. 13. P. 66–72 (in Russian).

Sharygin V.V., Stoppa F., Kolesov B.A. Cuspidine in melilitolites of San Venanzo, Italy. Dokl. Earth Sci. **1996**. Vol. 349. N 5. P. 747–751 (*in Russian*).

Sokol E.V., Kokh S.N., Sharygin V.V., Danilovsky V.A., Seryotkin Yu.V., Liferovich R., Deviatiiarova A.S., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S. Mineralogical diversity of Ca₂SiO₄-bearing combustion metamorphic rocks in the Hatrurim Basin: Implications for storage and partitioning of elements in Oil Shale Clinkering. *Minerals.* **2019a**. Vol. 9. N 8. P. 465.

Sokol E.V., Polyansky O.P., Semenov A.N., Reverdatto V.V., Kokh S.N., Devyatiyarova A.S., Kolobov V.Y., Khvorov P.V., Babichev A.V. High-grade contact metamorphism in the Kochumdek River valley (Podkamennaya Tunguska basin, East Siberia): evidence for magma flow. Russian Geol. Geophys. 2019b. Vol. 60. N 4. P. 386–399.

Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reverdatto V.V., Artemyev D.A., Kolobov V.Yu. Sulfide mineralization hosted by spurrite-mervinite marbles (Kochumdek River, East Siberia). Dokl. Earth Sci. **2019c.** Vol. 489. N 2. P. 1326–1329.

Sokol E.V., Kokh S.N., Seryotkin Y.V., Deviatiiarova A.S., Goryainov S.V., Sharygin V.V., Khoury H.N., Karmanov N.S., Danilovsky V.A., Artemyev D.A. Ultrahigh-temperature sphalerite from Zn–Cd–Se-rich combustion metamorphic marbles, Daba complex, Central Jordan: paragenesis, chemistry, and structure. Minerals. **2020.** Vol. 10. N 9. P. 822.

Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. Sulfide minerals as potential tracers of isochemical processes in contact metamorphism: case study of the Kochumdek aureole, East Siberia. *Minerals.* **2021.** Vol. 11. N 1. P. 17.

Wallmach T., Hatton C.J., De Waal S.A., Gibson R.L. Retrogressive hydration of calc-silicate xenoliths in the eastern Bushveld Complex: evidence for late magmatic fluid movement. *J. Afr. Earth Sci.* **1995.** Vol. 21. N 4. P. 633–646.

Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **2010.** Vol. 95. N 1. P. 185–187.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ —

ОБРАЗОВАНИЕ НАТРОЛИТА ЗА СЧЕТ МЕЗОЛИТА МЕХАНИЗМОМ ИОННОГО ОБМЕНА В МЕТАБАЗАЛЬТАХ (СПИЛИТАХ) КАРАДАГА В ГОРНОМ КРЫМУ

© 2021 г. поч. чл. Э. М. Спиридонов*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воробьевы Горы, 1, Москва ГСП-1, 119991 Россия *e-mail: ernstspiridon@gmail.com

> Поступила в редакцию 11.01.2021 г. После доработки 01.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

Вулканиты Карадагского массива, как и иные допозднеюрские образования киммерид Горного Крыма, захвачены региональным низкоградным метаморфизмом погружения трех стадий. Реликты образований 1-й стадии в условиях цеолитовой фации — халцедон, анальцим, ломонтит; реликты образований 2-й стадии в условиях начала пренит-пумпеллиитовой фации — псевдоморфозы пренита по ломонтиту. Знаменитая цеолитовая минерализация Карадага возникла в процессе 3-й стадии в условиях от высоко- до самой низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Последовательность формирования цеолитов: 1) ломонтит, 2) гейландит-Са, 3) сколецит, 4) мезолит, 5) натролит, 6) анальцим. Мезолит, натролит и анальцим ассоциируют с кальцитом. В метабазальтах на западе Карадагского массива мезолит развит в миндалинах и в кальцит-цеолитовых жилах, где слагает сферолиты и более поздние открытые сферолиты. Состав мезолита миндалин — Na_{1.97}-

2.01^{Ca}_{1.96-1.98}[Al_{5.87-6.01}Fe³⁺_{0-0.02}Si_{9.04-9.11}O₃₀] · *n*(H₂O). Мезолит сферолитов низкокальциевый – Na_{1.96}K_{0.01}Ca_{1.93}[Al_{5.93}Si_{9.09}O₃₀] · *n*(H₂O). Мезолит открытых сферолитов беден натрием – Na_{1.87-1.89}Ca_{1.94-1.95}[Al_{6.03-6.07}Si_{9.00-9.04}O₃₀] · *n*(H₂O). Более поздние натролит и анальцим сконцентрированы в кальцит-цеолитовых жилах. Натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена Na → Ca. Возникли разнообразные по типу и степени замещения псевдоморфозы натролита по мезолиту, в том числе пятнистые. Вероятная реакция замещения мезолита натролитом: Na₂Ca₂[Al₆Si₉O₃₀] · *n*(H₂O) + 2Na₂[CO₃]_{p-p} → → Na₆[Al₆Si₉O₃₀] · *n*(H₂O) + 2Ca[CO₃]. Состав натролита псевдоморфоз изменчив – Na_{5.84-6.01}Ca_{0.02-0.06}[Al_{5.92-5.98}Si_{9.00-9.07}O₃₀] · *n*(H₂O). Средний состав анальцима близок к теоретическому – Na_{1.97}Ca_{0.02}[Al_{2.01}Si_{3.99}O₁₂] · 2(H₂O).

Ключевые слова: цеолиты, ионный обмен, мезолит, натролит, анальцим, спилиты, альбит, ортоклаз, титанит, клинопироксен, вулканический массив Карадаг, Горный Крым

DOI: 10.31857/S0869605521030114

введение

Цеолиты — своеобразная группа богатых водой алюмосиликатов. Их структуры характеризуются наличием многочисленных полостей, в которых размещены молекулы воды и катионы Na, K, Ca... (Natural..., 2001). Многие области применения цеолитов основаны на их способности к катионному обмену (Баррер, 1985; Wüst, Armbruster, 1999; Natural..., 2001). Цеолиты с близкими кристаллическими структурами — сколецит $Ca_3[Al_6Si_9O_{30}] \cdot 9(H_2O)$, мезолит $Na_2Ca_2[Al_6Si_9O_{30}] \cdot 8(H_2O)$ и натролит $Na_6[Al_6Si_9O_{30}] \cdot 6(H_2O)$ — часто образуют эпитаксические срастания (Tschernich, 1992). Ниже на примере Карадага в Горном Крыму показано, что помимо эпитаксического нарастания на мезолит, натролит образуется и путем замещения мезолита механизмом катионного обмена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена обширная коллекция тектонизированных метабазальтов (спилитов) с массой миндалин, гнезд и жил мезолита, натролита, кальцита, анальцима, сколецита из проявления цеолитовой минерализации Кузьмичев Камень на западе Карадагского вулканического массива в Горном Крыму. Образцы изучены оптическими методами и методами электронной микроскопии. Состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV (лаборатория локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ). Методика измерений стандартная (Рид, 2008). Фотографии в режиме отраженных электронов и микрозондовые анализы минералов выполнила аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева.

КАРАДАГСКИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИЙ МАССИВ ГОРНОГО КРЫМА

Горный Крым – мезозойское покровно-складчатое сооружение, состоящее из северной Лозовской и южной Горно-Крымской тектонических зон (Милеев и др., 2004). Крупнейший и наиболее сложный из вулканических массивов киммерид Горного Крыма — Карадагский — расположен в Горно-Крымской зоне на стыке среднеюрских вулканических дуг – субширотной Южнокрымской и Кавказской северо-западного простирания. Карадагский массив как палеовулкан впервые был описан А.А. Прозоровским-Голицыным в 1891 г. Различные типы вулканитов – туфы, лавы, лавовые брекчии, гиалокластиты, породы субвулканических тел, тефроиды, туффиты, туфопесчаники – описаны в работах А.Е. Лагорио (Lagorio, 1897), А.Ф. Слудского (1911), П.Н. Чирвинского (1919), В.Ф. Пчелинцева (1927), Ф.Ю. Левинсон-Лессинга (1933), С.П. Попова (1938), В.И. Лебединского и А.И. Шалимова (1967), М.В. Муратова (1973), В.И. Лебединского и И.В. Соловьева (1988), Ю.М. Довгаля с соавторами (1991), Э.М. Спиридонова с соавторами (1990, 2014, 2018, 2019), М.Дж.М. Мейджерс (Meijiers, 2010). А.Ф. Слудский обнаружил морскую фауну в известняковом цементе туфов Карадага, т.е. доказал субмаринное происхождение вулканитов. В.Ф. Пчелинцев определил Ј₂ позднебайосский возраст морской фауны из цемента туфов и гиалокластитов. Особое место среди исследований Карадагского вулканического массива занимает классическая монография Франца Юльевича Левинсона-Лессинга (Левинсон-Лессинг, Дьяконова-Савельева, 1933). После этой работы карадагскую вулканическую серию выделяли как раннегеосинклинальную спилит-кератофировую формацию (Лебединский, Шалимов, 1967; Муратов, 1973; Лебединский, Соловьев, 1988; Довгаль и др., 1991). Е.Е. Милановский и Н.В. Короновский рассматривали вулканические толщи Горного Крыма как орогенные, т.е. поздне- или послегеосинклинальные (Милановский, Короновский, 1973). Автором установлено, что карадагская серия по петрогеохимическим признакам – островодужная (Спиридонов и др., 1990), что подтверждено геохимическими исследованиями (Meijers, 2010).

Значительную часть складчатого комплекса Горного Крыма слагают терригенные флишевые толщи T₂-J₁ таврической и эскиордынской серий, сложно дислоцированные и несогласно перекрытые J₂ угленосными конгломерато-песчано-глинистыми толщами, которые заметно дислоцированы. Более древние толщи слагают ядра антиклинальных структур — Качинского, Южнобережного и Туакского поднятий (Муратов, 1973). Терригенные толщи пересечены и контактово метаморфизованы раннебайосскими островодужными габброидами и иными породами первомайско-аюдагского интрузивного комплекса (Спиридонов и др., 1990). Интрузивы этого комплекса пересечены жерловинами и дайками базальтов, андезитов и пикритов позднебайосской островодужной карадагской вулканический серии (Спиридонов и др., 1990). Позднебайосская островная дуга, в значительной части субмаринная, в виде цепочки вулканических массивов и субвулканических тел протягивается от Балаклавы на западе до Карадага на востоке Крыма. Вулканиты карадагской серии запада Крыма наименее щелочные, близки к толеитовым. Вероятно, они возникли во внешней "приокеанической" зоне островной дуги. Вулканиты Карадага наиболее щелочные и калийные по составу, среди них немало шошонитов—латитов. Вероятно, они возникли в тыловой, "приконтинентальной" зоне вулканической островной дуги (Спиридонов и др., 1990).

Карадагский вулканический массив расположен на восточном склоне Туакского поднятия (Муратов, 1973; Милеев и др., 2004). По данным работ (Слудский, 1911; Муратов, 1973; Лебединский, Соловьев, 1988; Довгаль и др., 1991; Милеев и др., 2004), Карадагский вулканический массив размещен среди осадочных толщ Ј₂. Нами установлено, что вулканическая постройка Карадага возникла на дислоцированной толще флиша таврической серии Т₂–Ј₁, небольшие выходы которой примыкают к вулканическому массиву с запада, юга и юго-востока (Спиридонов и др., 2019). На западе вулканический массив ограничен крупным разломом СЗ простирания, на севере и северо-востоке – перекрыт терригенными толщами келловея – оксфорда. Размер обнаженной части вулканического массива ~6 × 1 км. Большую часть Карадага слагают переслаивающиеся туфы, агломератовые туфы и туфобрекчии, лавы и лавовые брекчии, гиалокластиты, туффиты, тефроиды, туфо-известняковые породы андезитового, базальтового, трахиандезитового, трахибазальтового, дацитового, риолитового состава карадагской свиты. Видимая мощность свиты не менее 700 м. Лавово-туфовая толща пересечена множеством субвулканических тел и даек карадагского субвулканического комплекса: 1 фаза – базальты, долериты, трахиандезито-дациты, оливиновые базальты, трахибазальты, тефриты; 2 фаза – трахиандезито-дациты, андезиты, дациты, риодациты, трахириолиты, базальты; 3 фаза – флюидальные риолиты, лавовые брекчии риолитов.

Карадагский вулканический массив интенсивно тектонизирован, "поставлен на голову" (Левинсон-Лессинг и др., 1933; и др.). По нашим наблюдениям, Карадагская вулканическая постройка разорвана на три субширотно ориентированных блока: южный опущен на дно Черного моря, средний — это вулканический массив Большого Карадага, северный — это вулканический массив Малого Карадага и Святой горы. Большой и Малый Карадаг разделены тектоническими пластинами осадочных толщ J_2 , которые надвинуты на Большой Карадаг. Все наблюдаемые контакты вулканитов с подстилающими и перекрывающими вулкан Карадаг терригенными толщами — тектонические. Вулканические массивы Большого и Малого Карадага разбиты несколькими системами разломов, вдоль которых вулканиты пропитаны селадонитом и гейландитом, окрашенным включениями лепидокрокита или гематита (Спиридонов и др., 2019).

РЕГИОНАЛЬНЫЙ НИЗКОГРАДНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ В КИММЕРИДАХ ГОРНОГО КРЫМА

В процессе накопления многокилометровых карбонатных и терригенных толщ позднеюрского возраста и тектонического скучивания этих толщ более древние образования киммерид Горного Крыма были погружены на глубину не менее 5–7 км и за-

хвачены процессами регионального низкоградного метаморфизма погружения (Spiridonov, 1998; Спиридонов и др., 2014, 2018; Спиридонов, 2018). С этими данными согласуются Ј₃ Аг/Аг датировки многих среднеюрских магматических пород Горного Крыма (Meijers et al., 2010). Процессы низкоградного метаморфизма примерно однотипны на всей территории Горного Крыма, наложены на дислоцированные толщи флиша $T_2 - J_1$, угленосные толщи J_2 , островодужные интрузивные породы раннего байоса и вулканиты позднего байоса. Первая стадия – погружение, нагрев, метаморфизм в условиях цеолитовой фации, вплоть до ее высокотемпературной ломонтитовой субфации по (Miyashiro, Shida, 1970). Вторая стадия — дальнейшее погружение, нагрев и метаморфизм в условиях начала пренит-пумпеллиитовой фации, образование псевдоморфоз пренита по ломонтиту и анальциму, альбита, пренита, пумпеллиита, клиноцоизита – по плагиоклазу, стильпномелана – по биотиту, титанита, псевдобрукита и рутила — по титаномагнетиту, ильмениту и армолколиту (Спиридонов, 2018). В метапесчаниках таврической серии на всей территории Горного Крыма развиты трещины гидроразрыва, выполненные жильным кварцем (±хлорит, кальцит, рутил). Температура гомогенизации газо-жидких включений в жильном кварце 330-310... 290-260 °C, что отвечает глубинам погружения не менее 7-10 км. В полостях выщелачивания среди метабазитов выросли корки сферокристаллов пренита и пумпеллиита, среди метапесчаников – кристаллы дымчатого горного хрусталя. Третья стадия – воздымание и метаморфизм в условиях от высокотемпературных до самых низкотемпературных субфаций цеолитовой фации с образованием знаменитых цеолитов, агатов и яшмо-агатов Карадага и Альмы. Кристаллы цеолитов наросли на тектонизированные метавулканиты, т.е. возникли на поздней стадии низкоградного метаморфизма. Окатанные обломки зеленокаменных метавулканитов входят в состав конгломератов терминальной юры (титон) – раннего мела (берриас) (Муратов, 1973).

ЦЕОЛИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРАДАГСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА

Карадагский вулканический массив славится обилием и разнообразием цеолитов (Ферсман, 1911; Бринкен, 1914; Двойченко, 1914; Чирвинский, 1919; Левинсон-Лессинг, 1933; Попов, 1938; Шкабара, 1940; Ивкин, 1955; Логвиненко, 1964; Супрычев, 1968; Tschernich, 1992; Спиридонов и др., 2014; Тищенко, 2015). Детальные исследования цеолитов Карадага выполнил В.И. Степанов (Матросова и др., 1997). Цеолитовая минерализация развита в метавулканитах, изредка – в прилегающих метаграувакках. Разрыв между временем формирования свежих вулканитов и мандельштейнов с цеолитами – не менее 10–15 млн лет (Спиридонов, 2018).

Наиболее интересная цеолитовая минерализация в метавулканитах Карадагского вулканического массива возникла при процессах регионального низкоградного метаморфизма на этапе воздымания. По наблюдениям А.И. Тищенко (2015), в полостях метавулканитов на псевдоморфозы пренита по ломонтиту нарос ломонтит новообразованный. По нашим данным, новообразованный ломонтит широко распространен и в матрице метавулканитов в псевдоморфозах по плагиоклазу. Более позднее образование – широко и повсеместно распространенный на Карадаге гейландит-Са. При этом, значительное количество натрия поступило в метаморфизующие растворы, что в дальнейшем способствовало образованию существенно натровых цеолитов. Еще более поздние цеолиты, по составу в начале – кальциевые, а затем – все более натровые, обильны в метабазальтах (спилитах) на западе Карадага; это – сколецит, далее – мезолит, затем – натролит, наконец – анальцим. Вероятно, этот тренд был обусловлен ростом фугитивности CO_2 в ходе поздней стадии низкоградного метаморфизма на фоне снижения температуры от высоко- до средне-, далее до низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Углекислота все в большей степени связывала кальций в кальците, способствуя формированию все более натровых по составу цеолитов. Данные, полученные по Карадагу, согласуются с существующими представлениями (Thompson, 1971). На удалении от контактов с метаморфизованными осадочными породами цеолиты в метавулканитах Карадага часто содержат микровключения лепидокрокита или гематита и окрашены в розовый или красный цвет. Вблизи контактов с метаморфизованными осадочными породами цеолиты в метавулканитах бесцветные или молочно-белые, поскольку в этих участках реакционноспособное железо связано в пирите, так как сера при метаморфизме легко мобилизуется и переносится флюидами.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЦЕОЛИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КУЗЬМИЧЕВ КАМЕНЬ НА ЗАПАДЕ КАРАДАГСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА

Протолит спилитов. Проявление Кузьмичев Камень расположено у подножия хребта Караагач, среди туфов, гиалокластитов, тефроидов андезитового и базальтового состава, прорванных цепочкой субвулканических тел трахибазальтов. Вулканиты в дальнейшем были существенно тектонизированы. Обильная цеолитовая минерализация размещена среди брекчированных трахибазальтов, превращенных в спилиты (рис. 1), недалеко от тектонического контакта с терригенным флишем таврической серии, породы которой богаты сидеритом и пиритом. Реликтовый минерал трахибазальтов – редкий клинопироксен вкрапленников; ядра его кристаллов слагает глиноземистый эндиопсид – авгит Ca_{45.0}Mg_{47.6}Fe_{9.4} с заметным содержанием Cr, основной объем – глиноземистый магнезиальный авгит Ca₄₂₁Mg₄₃₃Fe₁₄₆ с заметным содержанием Ті; их состав, мас. %, анализы 1 и 2: SiO₂ 49.65 и 48.98: Cr₂O₃ 0.93 и 0.17; ТіО₂ 0.86 и 1.34; V₂O₃ 0 и 0.11; Al₂O₃ 5.40 и 4.82; Fe₂O₃ 1.01 и 0; FeO 4.69 и 8.70; MnO 0.13 и 0.26; MgO 16.04 и 14.90; CaO 20.78 и 20.09; сумма 99.29 и 99.37; количество Fe₂O₃ и FeO рассчитано по балансу зарядов; формулы: анализ 1 – $(Ca_{0.822}Mg_{0.884}Fe_{0.145}^{2+}Al_{0.068}Fe_{0.028}^{3+}Cr_{0.027}Ti_{0.022}Mn_{0.004})_2[(Si_{1.833}Al_{0.167})_2O_6],$ анализ 2 – $(Ca_{0.804}Mg_{0.829}Fe_{0.272}^{2+}Al_{0.041}Ti_{0.038}Mn_{0.008}Cr_{0.005}V_{0.003})_2[(Si_{1.829}Al_{0.171})_2O_6].$

Спилиты — интенсивно метаморфизованные трахибазальты с реликтовой микроофитовой структурой (рис. 2). Спилиты сложены псевдоморфозами альбита $Na_{0.976-0.985}Ca_{0.025-0.013}K_{0-0.002}$ (табл. 1, ан. 3, 4) по плагиоклазу, а также Al—Fe—Mg хлоритом с железистостью 38–43, скоплениями альбита $Na_{0.995}Ca_{0.005}$ (ан. 5), ортоклаза $K_{0.966-0.972}Ba_{0-0.002}Na_{0.021-0.024}Ca_{0.005-0.009}$ (табл. 1, ан. 6, 7), титанита и кальцита, заместившими авгит, титаномагнетит и вулканическое стекло. Состав альбита и ортоклаза спилитов соответствует условиям низкоградного метаморфизма. Состав метаморфогенного титанита, мас. %, анализ 8: SiO₂ 31.27: TiO₂ 29.98; ZrO₂ 0.23; V_2O_3 0.49; Al_2O_3 5.89; Fe₂O₃ 1.56; CaO 28.86; Na_2O 0.12; K_2O 0.11; F 1.30; сумма – O—F₂ 99.36; формула титанита – ($Ca_{0.989}Na_{0.008}K_{0.005}$)_{1.002}($Ti_{0.721}Al_{0.222}Fe^{3+}_{0.037}Zr_{0.005}V_{0.003}$)_{0.998}[SiO₄]($O_{1.711}OH_{0.158}F_{0.131}$)₁. Как видно, титанит обогащен Al и F, содержит примеси Fe, V и Zr.

Миндалины в спилитах заполнены агрегатами расщепленных игольчатых кристаллов мезолита (рис. 3, *a*) или мезолита и кальцита (рис. 3, *б*–*г*). Вокруг миндалин обычно развиты оторочки кальцита, альбита, хлорита. Состав мезолита в миндалинах довольно устойчивый – $Na_{1.97-2.01}Ca_{1.96-1.98}[Al_{5.87-6.01}Fe_{0-0.02}^{3+}Si_{9.04-9.11}O_{30}] \cdot n(H_2O)$ (табл. 2, ан. 9, 11–13) и близок к теоретическому – $Na_2Ca_2[Al_6Si_9O_{30}] \cdot 8(H_2O)$. Кальцит расщепленных кристаллов в миндалинах – беспримесный. Иногда внутри миндалин развит более поздний мезолит, обедненный кальцием (рис. 3, *a*, ан. 10), по составу отвечающий мезолиту сферолитов в кальцит-цеолитовых жилах. В некоторых миндалинах возникли поздние метакристаллы кальцита (рис. 3, *в*, *г*); в центре этих метакристаллов



Рис. 1. Брекчированные метабазальты (спилиты) с массой миндалин, гнезд и жил мезолита, натролита, анальцима, кальцита, сколецита. Участок цеолитовой минерализации Кузьмичев Камень на западе Карадагского вулканического массива. На заднем плане – верхняя часть скалы Ф.Ю. Левинсона-Лессинга. Fig. 1. Brecciated metabasalts (spilites) with a lot of amygdales, nests and veins of mesolite, natrolite, analcime, calcite, scolecite. The zeolite mineralization area named Kuzmichev Stone in west part of the Karadag volcanic massif. The upper part of the Levinson-Lessing cliff – in the background.

кальцит содержит 0.1–0.3 мас. % MnO. В целом, состав кальцита метакристаллов в миндалинах отвечает формуле $(Ca_{0.993-1}Mn_{0-0.005}Fe_{0-0.002})_1[CO_3]$.

Возможно, что такие срастания мезолита и кальцита в миндалинах, как на рис. 4, б, являются продуктом замещения сколецита.

Кальцит-цеолитовые жилы в спилитах. Брекчированные спилиты пронизаны массой жил цеолитов и кальцит-цеолитового состава, крутопадающих и пологих, прямоли-



Рис. 2. Метабазальты (спилиты) с реликтовой микроофитовой структурой. Лейстовый плагиоклаз замещен альбитом. Авгит, титаномагнетит и вулканическое стекло мезостазиса заместили хлорит, альбит (мелкие гнезда серого цвета с ровным рельефом), титанит (белый), ортоклаз. Сверху слева – гнездо кальцита (светлый). В отраженных электронах.

Fig. 2. Metabasalts (spilites) with relict microophitic texture. Lathlike plagioclase is replaced by albite. Augite, titanomagnetite and volcanic glass are replaced by chlorite, albite (small gray nests with smooth relief), titanite (white) and orthoclase. A calcite nest - at left on the top (light). BSE image.

нейных и извилистых. Мощность жил обычно составляет 2–15 см, в редких раздувах – до 30 см; длина от десятков см до 7–9 м. Наиболее распространенный минерал жил – мезолит молочно-белого цвета, слагающий сферолитовые агрегаты расшепленных игольчатых кристаллов, наросшие на спилиты и нередко заполняющие жилы целиком. Поперечник сферолитов мезолита имеет размеры от первых мм до 14 см (рис. 4, 5). Мезолит сферолитов по составу низкокальциевый – Na_{1.96}K_{0.01}Ca_{1.93}[Al_{5.93}Si_{9.09}O₃₀] · $n(H_2O)$ (табл. 2, ан. 14). В основании крупных сферолитов мезолита нередко развит сколецит. Обычно сферолиты мезолита плотного сложения внутрь жил продолжаются открытыми сферолитами, длиннопризматические кристаллы мезолита которых сцементированы кальцитом (рис. 5). Состав мезолита открытых сферолитов заметно беднее Na, чем мезолит ранних зарождений, – Na_{1.87–1.89}Ca_{1.94–1.95}[Al_{6.03–6.07}Si_{9.00–9.04}O₃₀] · $n(H_2O)$ (табл. 2, ан. 15, 16). Крупнокристаллический кальцит, цементирующий открытые сферолиты мезолита, по составу беспримесный. Его светлокоричневая окраска обусловлена микровключениями легких битумоидов.

Количество натролита в кальцит-цеолитовых жилах в несколько раз уступает количеству мезолита. Макроскопические наблюдения срастаний карадагских мезолита и натролита производят отчетливое впечатление эпитаксического нарастания длинно-

Компоненты	3	4	5	6	7						
SiO ₂	68.08	68.28	68.43	64.53	64.29						
Al ₂ O ₃	19.85	19.05	19.45	18.35	18.44						
Fe ₂ O ₃	ldl	0.12	0.10	ldl	0.34						
CaO	0.53	0.28	0.11	0.10	0.19						
Na ₂ O	11.51	11.57	11.72	0.26	0.24						
K ₂ O	ldl	0.05	ldl	16.42	16.32						
BaO	ldl	ldl	ldl	ldl	0.13						
Сумма	99.97	99.88	99.81	99.66	99.95						
Коэффициенты в формулах											
Na	0.976	0.985	0.995	0.024	0.021						
K	—	0.002	—	0.972	0.966						
Ba	_	_	—	—	0.002						
Ca	0.025	0.013	0.005	0.005	0.009						
Al	1.023	1.008	1.003	1.004	1.008						
Fe ³⁺	_	0.004	0.003	—	0.012						
Si	2.976	2.988	2.994	2.995	2.982						
0			8								

Таблица 1. Химический состав (мас. %) альбита (3–5) и ортоклаза (6–7) метабазальтов–спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым **Table 1.** Chemical composition (wt %) of albite (3–5) and orthoclase (6–7) in metabasalts–spilites of Kuzmichev Kamen' occurrence, west part of the Karadag volcanic massif, Crimea

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) мезолита натролит-мезолит-кальцитовых жил среди спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым Table 2. Chemical composition (wt %) of mesolite in zeolite-calcite veins occurring in spilites of Kuzmichev Kamen'

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16				
SiO ₂	46.25	46.44	46.97	46.50	46.81	47.00	46.22	46.68				
Al_2O_3	25.92	26.20	26.23	25.93	25.55	25.98	26.45	26.40				
Fe ₂ O ₃	ldl	0.12	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl				
CaO	9.44	9.17	9.58	9.43	9.45	9.39	9.41	9.32				
Na ₂ O	5.22	5.21	5.37	5.27	5.33	4.92	5.01	4.97				
K ₂ O	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.05	ldl	ldl				
Сумма	86.83	87.14	88.15	87.13	87.14	87.34	87.09	87.37				
Коэффициенты в формулах												
Na	1.97	1.97	2.00	1.99	2.01	1.96	1.89	1.86				
K	-	-	-	-	-	0.01	-	-				
Ca	1.98	1.91	1.975	1.96	1.97	1.93	1.95	1.94				
Al	5.97	6.01	5.95	5.95	5.87	5.93	6.07	6.03				
Fe ³⁺	-	0.02	-	-	-	-	-	-				
Si	9.04	9.03	9.05	9.06	9.11	9.095	9.00	9.04				
0				3	0							

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.



Рис. 3. Миндалины в метабазальтах (спилитах) заполнены агрегатами расшепленных кристаллов мезолита (темно-серый) и кальцита (светлый); θ , e – миндалины с метакристаллами кальцита. В отраженных электронах. Мезолит: a – ан. 9, более темный участок – ан. 10; δ – ан. 11; e – ан. 12; e – ан. 13. **Fig. 3.** Amygdales in metabasalts (spilites) filled with aggregates of split mesolite crystals (dark gray) and calcite (light); a – mesolite (an. 9, a darker area – an. 10); δ – mesolite (an. 11); e – mesolite (an. 12); e – mesolite (an. 13); e, e – amygdales with calcite metacrystals. BSE image.

призматических кристаллов натролита на кристаллы мезолита (рис. 4), также, как это описано в работах (Баррер, 1985; Tschernich, 1992; Natural..., 2001). Однако детальные наблюдения показали, что это не так. Натролит своеобразно замещает кристаллы мезолита, в одних кристаллах снаружи, а часто изнутри по сложной системе микротрещин, вплоть до образования полных псевдоморфоз (рис. 6–8). Длина прозрачных кристаллов натролита до 19 мм. Состав натролита, заместившего мезолит, заметно варьирует – $Na_{5.84-6.01}Ca_{0.02-0.06}[Al_{5.92-5.98}Si_{9.00-9.07}O_{30}] \cdot n(H_2O)$ (табл. 3, ан. 17–20).

Другой распространнный цеолит этих жил — анальцим, который обычно развит в центре жил и особенно в их раздувах. Как правило, это тетрагонтриоктаэдры молочно-белого анальцима, реже прозрачные и бесцветные, размером от долей до 7—12 мм, изредка до 40 мм (в раздувах жил). Одиночные кристаллы анальцима редки, чаще наблюдаются поликристаллические срастания и корки кристаллов, почти всегда с включениями кальцита. Срастания крупных кристаллов анальцима в раздувах кальцит-цеолитовых жил достигают



Рис. 4. Фрагмент жилы цеолитов и кальцита 59 × 48 мм. На стенки жилы наросли агрегаты расщепленных длиннопризматических кристаллов молочно-белого мезолита, на мезолит наросли прозрачные длиннопризматические кристаллы натролита. В центре жилы – крупнокристаллический кальцит коричневатого цвета с включениями прозрачных тетрагонтриоктаэдров анальцима. Образец и фото автора.

Fig. 4. Fragment of zeolites-calcite vein ($59 \times 48 \text{ mm}$), vein's walls are overgrown by aggregates of milky-white split long-columnar mesolite crystals, transparent long-columnar natrolite crystals are overgrowing mesolite. Brownish coarse-grained calcite with inclusions of transparent analcime is in center of the vein. The author's sample and the photo.

18 см в поперечнике. Изредка метакристаллы анальцима вросли в сферолиты мезолита и в миндалины мезолита. Анальцим оптически анизотропный. Состав анальцима Кузьмичева Камня относительно устойчив – Na_{1.93-2.01}Ca_{0-0.04}[Al_{1.99-2.02}Si_{3.98-4.01}O₁₂] · $n(H_2O)$ (n = 6), средний состав – Na_{1.97}Ca_{0.02}[Al_{2.01}Si_{3.99}O₁₂] · $n(H_2O)$ – близок к теоретическому – Na₂[Al₂Si₄O₁₂] · $2(H_2O)$.

ОБРАЗОВАНИЕ НАТРОЛИТА ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ МЕЗОЛИТА МЕХАНИЗМОМ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Детальные наблюдения срастаний натролита и мезолита с помощью оптического и электронного микроскопов показали, что это не эпитаксическое нарастание натролита на мезолит. На рис. 6—8 прекрасно виден неоднородный характер замещения мезолита открытых сферолитов натролитом: в центре кристаллов мезолита вдоль их оси, в центре кристаллов поперек их оси, по периферии кристаллов. При этом степень заме-



Рис. 5. Участок жилы цеолитов и кальцита. Сферолит мезолита (ан. 14), переходящий в открытый сферолит в кальците. В проходящем свете, *a* – при одном николе, *б* – николи скрещены.

Fig. 5. Fragment of zeolites-calcite vein. Spherulite of mesolite (an. 14) transforming into an open spherulite in calcite. In transmitted light: a – without analyzer, δ – with analyzer.



Рис. 6. Центральная часть жилы цеолитов и кальцита. Различные стадии замещения мезолита (почти изотропный) натролитом (отчетливо анизотропный), как с периферии, так и в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В проходящем свете, николи скрещены.

Fig. 6. Central part of a zeolite-calcite vein. Various stages of replacement of mesolite (almost isotropic) by natrolite (distinctly anisotropic) at periphery and in center of mesolite crystals. The matrix is calcite. In transmitted light, with analyzer.


Рис. 7. Край открытого сферолита мезолита. Начальная стадия замещения игл мезолита (серый, ан. 15) – натролитом (темно-серый, ан. 17) в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В отраженных электронах.

Fig. 7. Edge of an open mesolite spherulite. Initial stage of replacement of mesolite needles (gray, an. 15) by natrolite (dark gray, an. 17) in center of mesolite crystals. The matrix is calcite. BSE image

щения варьирует от ничтожной до полных псевдоморфоз. На рис. 6, δ фиксирован пятнистый характер замещения мезолита натролитом, в результате единый кристалл мезолита разбивается на сеть ячеек, полностью замещенных натролитом.

Итак, натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена Са на Na. Вероятная реакция замещения мезолита натролитом – Na₂Ca₂[Al₆Si₉O₃₀] · $n(H_2O)$ + 2Na₂[CO₃]_{p-p} \rightarrow Na₆[Al₆Si₉O₃₀] · $n(H_2O)$ + 2Ca[CO₃].

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вулканиты Карадагского массива, как и иные допозднеюрские образования киммерид Горного Крыма, захвачены региональным низкоградным метаморфизмом погружения трех стадий. Реликты образований 1-й стадии в условиях цеолитовой фации халцедон, анальцим, ломонтит; реликты образований 2-й стадии в условиях начала пренит-пумпеллиитовой фации — псевдоморфозы пренита по ломонтиту. Знаменитая цеолитовая минерализация Карадага возникла в процессе 3-й стадии в условиях от высоко- до самой низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Последовательность формирования цеолитов: 1) ломонтит, 2) гейландит-Са, 3) сколецит, 4) мезолит, 5) натролит, 6) анальцим. Мезолит, натролит и анальцим ассоциируют с кальцитом. В метабазальтах на западе Карадагского массива мезолит развит в миндалинах и в кальцит-цеолитовых жилах, где слагает сферолиты и более поздние открытые сферолиты.

Состав мезолита миндалин — $Na_{1.97-2.01}Ca_{1.96-1.98}[Al_{5.87-6.01}Fe_{0-0.02}^{3+}Si_{9.04-9.11}O_{30}]$ · $n(H_2O)$.



Рис. 8. Центральная часть жилы цеолитов и кальцита. Различные стадии замещения мезолита натролитом, как с периферии, так и в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В отраженных электронах. Мезолит: *б* – ан. 16. Натролит: *а* – ан. 18, *б* – ан. 19, 20.

Fig. 8. Central part of a zeolite-calcite vein. Various stages of replacement of mesolite by natrolite at periphery and in center of mesolite crystals; the matrix is calcite. Mesolite: δ – an. 16. Natrolite: a – an. 18, δ – an. 19, 20. BSE image.

Мезолит сферолитов низкокальциевый – Na_{1.96}K_{0.01}Ca_{1.93}[Al_{5.93}Si_{9.09}O₃₀] · n(H₂O). Мезолит открытых сферолитов беден натрием – $Na_{187-1.89}Ca_{1.94-1.95}[Al_{6.03-6.07}Si_{9.00-9.04}O_{30}] \cdot n(H_2O)$. Натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена Ca на Na. Возникли различные псевдоморфозы натролита по мезолиту, в том числе пятнистые. Состав натролита псевдоморфоз изменчив -Na_{5.84-6.01}Ca_{0.02-0.06}[Al_{5.92-5.98}Si_{9.00-9.07}O₃₀] · *n*(H₂O). Вероятная реакция замещения мезолита натролитом (и кальцитом):

$$Na_{2}Ca_{2}[Al_{6}Si_{9}O_{30}] \cdot n(H_{2}O) + 2Na_{2}[CO_{3}]_{p-p} \rightarrow Na_{6}[Al_{6}Si_{9}O_{30}] \cdot n(H_{2}O) + 2Ca[CO_{3}].$$

Автор благодарен Н.Н. Коротаевой за высокое качество фотографий и химических анализов минералов, полученных с помощью электронного микрозонда.

Компоненты	17	18	19	20				
SiO ₂	46.52	46.64	46.99	46.64				
Al_2O_3	26.26	26.24	26.08	25.94				
Fe ₂ O ₃	ldl	1d1	ldl	1d1				
CaO	0.31	0.12	0.10	0.12				
Na ₂ O	15.84	16.04	15.94	15.50				
Сумма	88.93	89.04	89.11	88.20				
Коэффициенты в формулах								
Na	5.94	6.01	5.96	5.84				
Ca	0.06	0.02	0.02	0.03				
Al	5.98	5.97	5.92	5.94				
Si	9.00	9.01	9.06	9.07				
0		30						

Таблица 3. Химический состав (мас. %) натролита цеолит-кальцитовых жил среди спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым

Table 3. Chemical composition (wt %) of natrolite in zeolite-calcite veins occurring in spilites of Kuzmichev Kamen'

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. 424 с.

Бринкен О.А. О кристаллах натролита с горы Карадаг в Крыму // Изв. Император. АН. СПб., **1914.** С. 479–484.

Двойченко П.А. Минералы Крыма // Записки Крымского общества естествоиспытателей и любителей природы. Симферополь, **1914**. Т. 4. 208 с.

Довгаль Ю.М., Радзивил В.Я., Токовенко В.С., Чернявский С.В., Михаленок Д.К. Вулканы Карадага. Киев: Наукова думка, **1991**. 104 с.

Ивкин Н.М. Об анальциме Карадага // ЗВМО. 1955. Ч. 84. Вып. 2. С. 226-227.

Лебединский В.И., Соловьев И.В. Байосские вулканоструктуры Горного Крыма // Геол. журн. **1988**. № 4. С. 85–93.

Лебединский В.И., Шалимов А.И. Ископаемый лахар на Карадаге и некоторые особенности структуры Кок-Кая (Восточный Крым) // ДАН СССР. **1967**. Т. 172. № 6. С. 1405–1408.

Левинсон-Лессине Ф.Ю., Дьяконова-Савельева Е.Н. Вулканическая группа Карадага в Крыму. Л: Изд. АН СССР, **1933**. 150 с.

Логвиненко Н.В. Мезолит из Карадага в Крыму. В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев: Наукова Думка, **1964**. С. 185–191.

Матросова Т.И., Степанов В.И., Осолодкина Г.А. Апофиллит в собрании крупнейшего музея. В кн.: Среди минералов. М.: ММ РАН им. А.Е.Ферсмана, **1997**. С. 65–75.

Милановский Е.Е., Короновский Н.В. Орогенный вулканизм и тектоника Альпийского пояса Евразии. М.: Наука, **1973**. 279 с.

Милеев С.В., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А. Положение палеовулкана Карадаг в структуре Горного Крыма / Карадаг. История, геология, ботаника, зоология. Книга 1. Симферополь: Сонат, **2004**. С. 68–93.

Муратов М.В. Геология Крымского полуострова. М.: Недра, 1973. 192 с.

Попов С.П. Минералогия Крыма. М.: АН СССР, 1938. 352 с.

Пчелинцев В.Ф. Заметка о фауне туфобрекчии Карадага (в Крыму) // ДАН СССР. 1927. Т. 16.

Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая элекронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, **2008**. 232 с.

Слудский А.Ф. Гора Карадаг в Крыму и ее геологическое прошлое // Зап. Крым. Общества Естествоиспытателей и Любителей Природы. **1911**. Т. І. С. 33–43.

Спиридонов Э.М. Метаморфические образования киммерид Горного Крыма // Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии. М.: Геос, **2018**. Т. II. С. 223–227.

Спиридонов Э.М., Коротаева Н.Н., Ладыеин В.М., Овсянников Г.Н., Путинцева Е.В., Семиколенных Е.С., Фролова Ю.В. Островодужные авгит-битовнит-лабрадоровые дациты Карадага, Горный Крым // Вестн. МГУ. Геология. **2019**. № 5. С. 53–61.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д.Я., Фролова Ю.В., Семиколенных Е.С. Агаты в метавулканитах (геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами) // Спецвыпуск вестника РФФИ. МОЛНЕТ. 2014. 66 с.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Лавров О.Б., Филимонов С.В., Овсянников Г.Н. Петля регионального метаморфизма Л.Л. Перчука: низкоградные варианты / В кильватере большого корабля: современные проблемы магматизма, метаморфизма и геодинамики. Черноголовка: ИЭМ РАН, **2018**. С. 71–72.

Спиридонов Э.М., Федоров Т.О., Ряховский В.М. Магматические образования Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. **1990**. Т. 65. Вып. 4. С. 119–134. Вып. 6. С. 102–112.

Супрычов В.А. Нові дані про гейландит з магматичних порід Криму // Доповіді АН УССР. Сер. Б. **1968**. № 9. С. 800–804.

Тищенко А.И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес Информ. 2015. 304 с.

Ферсман А.Е. Материалы к познанию цеолитов России // Тр. Геол. музея им. Петра Великого Император. АН. СПб., **1911**. Т. VII. Вып. 5. С. 181–204.

Чирвинский П.Н. Цеолиты Карадага // Изв. Донского политехн. ин-та. Новочеркасск, **1919**. Т. VII. С. 168–208.

Шкабара М.Н. О цеолитах Крыма // ДАН СССР. 1940. Т. 26. № 7. С. 667–669.

Forming of Natrolite after Mesolite as a Result of the Ion Exchange Mechanism in Metabasalts (Spilites) of Karadag in the Mountain Crimea

E. M. Spiridonov*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia * e-mail: ernstspiridon@gmail.com

Like other pre-Late-Jurassic formations of the Mountain Crimean kimmerids, volcanites of the Karadag massif are subjected to regional low-grade immersion metamorphism of three stages. Calcedony, analcime and laumontite are relics of the first stage formations developed under conditions of the zeolite facies; pseudomorphs of prehnite over laumontite are relics of formations of the second stage appeared in conditions of the early prehnite-pumpellyite facies. The famous Karadag zeolite mineralization arose in the process of the third stage under conditions of the high-to-low temperature subfacies of zeolite facies. The zeolite-forming sequence is: (1) laumontite, (2) heulandite-(Ca), (3) scolecite, (4) mesolite, (5) natrolite, (6) analcime. Mesolite, natrolite and analcime associate with calcite. In metabasalts of the western Karadag, mesolite developes in amygdales and calcite-zeolite veins, forming spherulites and later open spherulites. Composition of mesolite in amygda-

les is as following: $Na_{1.97-2.01}Ca_{1.96-1.98}[Al_{5.87-6.01}Fe_{0-0.02}^{3+}Si_{9.04-9.11}O_{30}] \cdot n(H_2O)$. Mesolite forming spherulites has low-calc composition: $Na_{1.96}K_{0.01}Ca_{1.93}[Al_{5.93}Si_{9.09}O_{30}] \cdot n(H_2O)$. Mesolite of open spherulites is poor in sodium: $Na_{1.87-1.89}Ca_{1.94-1.95}[Al_{603-607}Si_{9.00-9.04}O_{30}] \cdot n(H_2O)$. Later natrolite and analcime are concentrated in calcite-zeolite veins. Natrolite was formed by replacement of mesolite in open spherulites as a result of $Na \rightarrow Ca$ cationic exchange mechanism. There were formed variable types of natrolite pseudomorphs after mesolite, including spotted ones. The probable reaction of the mesolite replacement by natrolite is: $Na_2Ca_2[Al_6Si_9O_{30}] \cdot n(H_2O) + 2Na_2[CO_3]_{p-p} \rightarrow Na_6[Al_6Si_9O_{30}] \cdot n(H_2O) + 2Ca[CO_3]$. The composition of natrolite pseudomorphs is variable: $Na_{5.84-6.01}Ca_{0.02-0.06}[Al_{5.92-5.98}Si_{9.00-9.07}O_{30}] \cdot n(H_2O)$.

Keywords: zeolites, ion exchange, mesolite, natrolite, analcime, spilites, albite, orthoclase, titanite, clinopyroxene, the Karadag volcanic massif, the Mountain Crimea

REFERENCES

Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. London-N.Y.: Academic Press, 1982. 424 p.

Brinken O.A. About natrolite cristals from Mt. Karadag in Crimea. Proc. Imper. Akad. Sci. Saint Petersburg, **1914**. P. 479–484 (in Russian).

Chirvinsky P.N. Zeolites at Karadag. Izv. Donskogo Polytechnic Institut. Novocherkassk, 1919. Vol. VII. P. 168–208 (in Russian).

Dovgal Yu.M., Radzivil V.Ya., Tokovenko V.S., Chernyavsky S.V., Mihalenok D.K. Volcans of the Karadag. Kiev: Naukova Dumka, 1991. 104 p. (in Russian).

Dvoichenko P.A. Minerals of Crime. Zapiski Crimean Obshchestva Estestvoispytateley and Lyubiteley Prirody. Simferopol, **1914**. Vol. 4. 208 p. (in Russian).

Fersman A.E. Materials for knowledge at zeolites of the Russia. Proc. Geol. Museum Imper. Akad. Sci. SPb.: **1911**. Vol. VII. Pt. 5. P. 181–204 (*in Russian*).

Ivkin N.M. About analcime at Karadag. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1955. Vol. 84. N 2. P. 226–227.

Lagorio A. Itineraire geologique par le Kara-Dagh. Guide des excursion du VII Congres Geologique International. **1897**.

Lebedinsky V.I., Schalimov A.I. The fossilized volcanic mudflow at Karadag, and any especially of Kock-Kaya structure (Eastern Crimea). Doklady USSR Acad. Sci. **1967**. Vol. 172. N 6. P. 1405–1408 (*in Russian*).

Lebedinsky V.I., Soloviov I.V. Bajocian volcanic structure of the Mountain Crimea. Geol. J. 1988. N 4. P. 85–93 (in Russian).

Lewinson-Lessing F.Yu., Diakonova-Savelieva E.N. Volcanic group of Karadag in Crimea. Leningrad: USSR Acad. Sci., **1933**. 150 p. (*in Russian*).

Logvinenko N.V. Mesolite from Karadag in Crimea. In: Chemical composition and iinner structure of minerals. Kiev: Naukova Dumka, **1964**. P. 185–191 (*in Russian*).

Matrosova T.I., Stepanov V.I., Osolodkina G.A. Apophyllite from collections of the giant Museum. In: *Within minerals*. Moscow: Fersman Mineralogical Museum, **1997**. P. 65–75.

Meijers M.J.M., Vrouwe B., van Hinsbergen D.J.J., Kuiper K.F., Wijbrans J., Davies G.R., Stephenson R.A., Kaymakcı N., Matenco L., Saintot A. Jurassic arc volcanism on Crimea (Ukraine): implications for the paleo-subduction zone configuration of the Black Sea region. Lithos. 2010. Vol. 119. P. 412–426.

Milanovsky E.E., Koronovsky N.V. Orogenic volcanism and tectonic Alpian Belt of Euroasia. Moscow: Nauka, **1973**. 279 p. (*in Russian*).

Mileev V.S., Baraboshkin E.Yu., Rozanov S.B., Rogov M.A. Location of paleovolcan Karadag at structure of the Mountain Crimea. In: Karadag. History, geology, botanic, zoology. Vol. 1. Simferopol: Sonat, 2004. P. 68–93 (in Russian).

Miyashiro A., Shido F. Progressive metamorphism in zeolite assemblages. Lithos. 1970. Vol. 3. P. 252-260.

Muratov M.V. Geology at Crimea peninsula. Moscow: Nedra, 1973. 192 p. (in Russian).

Natural zeolites. Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. Rev. Miner. Geochem. Vol. 45. 2001. 654 p.

Pchelintsev V.F. Notes about of faune in tuffo-breccias at Karadag (in Crimea). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1927**. T. 16. (*in Russian*).

Popov S.P. Mineralogy of the Crimea. Moscow: USSR Acad. Sci., 1938. 352 p.

Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge: University Press, 1996.

Schcabara M.N. About zeolites at Crimea. Doklady USSR Acad. Sci. **1940**. Vol. 26. N 7. P. 667–669. Sludsky A.F. Mt. Karadag in Crimea and its geological past. Zapiski Crimean Obshchestva Estestvoispytatelei and Lubitelei Prirody. **1911**. Vol. I. P. 33–43. (in Russian).

Spiridonov E.M. Gemstone deposits of the former Soviet Union. J. Gemmol. 1998. Vol. 26. N 2. P. 111–125.

Spiridonov E.M. Metamorphic rocks at kimmerides of the Mountain Crimea. In: Problems of tectonic and geodynamic Earth core and mantle. Moscow: Geos, **2018**. Vol. II. P. 223–227 (in Russian).

Spiridonov E.M., Fedorov T.O., Ryakhovsky V.M. Magmatism of the Mountain Crimea. Bull. MOIN. Geology. 1990. Vol. 65. N 4. P. 119–134. N 6. P. 102–112 (in Russian).

Spiridonov E.M., Korotaeva N.N., Ladygin V.M., Ovsyannikov G.N., Putintseva E.V., Semikolennykh E.S., Frolova Yu.V. Island-arc avgite-bytownite-labradorite dacites of the Karadag, Mountain Crimea. Mos-

cow University Geol. Bull. 2019. N 5. P. 53–61 (in Russian).

Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya., Frolova Yu.V., Semikolennykh E.S. Agates in metavolcanic rocks (geological situations, parameters and time of transformation fresh volcanic rocks into mandelstone with agates). Spec. Vol. Vestnik RFBR. MOLNET. **2014**. 66 p. (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Putintseva E.V., Lavrov O.B., Filimonov S.V., Ovsyannikov G.N. Loup regional metamorphism at L.L. Perchuk: low-grade variants. In: "In keelwater of the big ship": today problems at magmatism, metamorphism, and geodynamic. Chernogolovka: IEM RAS, 2018. P. 71–72 (in Russian).

Suprychov V.A. New data of the heulandite from magmatic rocks at Crimea. Dokl. Ukraine Acad. Sci. Ser. B. **1968**. N 9. P. 800–804 (*in Ukrainian*).

Thompson A.B. P_{CO2} in low-grade metamorphism: zeolite, carbonate, clay minerals, prehnite relations in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂–H₂O. *Contrib. Miner. Petrol.* **1971**. Vol. 33. N 2. P. 145–161.

Tishchenko A.I. Minerals of the Crimea. Simferopol: Bisnes Inform, **2015**. 304 p. (*in Russian*). *Tschernich R.W.* Zeolites of the World. Phoenix, AZ, **1992**. 563 p.

Wüst T., Armbruster T. Na- and K-exchange experiment on laumontite. Neues Jahrb. Mineral. Monat. 1999. S. 27–34. = МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ =

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТО-РОЖДЕНИЯ БОДОРОНО (ЮЖНАЯ ЯКУТИЯ): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

© 2021 г. д. члены В. Н. Кардашевская^{1, *}, Н. И. Пономарева²

¹Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, просп. Ленина, 39, Якутск, Республика Саха (Якутия), 677980 Россия ²Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: kardashevskaya92@mail.ru

> Поступила в редакцию 07.09.2020 г. После доработки 19.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

В статье приведены оценки параметров среды минералообразования золоторудного месторождения Бодороно (Южная Якутия), выполненные с использованием расчетных методов химической термодинамики. Расчеты произведены для каждой выделенной на месторождении минеральной ассоциации с учетом температур, давлений и состава флюидных включений, полученных в результате термобарогеохимических исследований кварца.

Ключевые слова: золоторудное месторождение, золото-теллур-висмутовая минерализация, кварц, флюидные включения, минеральные равновесия

DOI: 10.31857/S0869605521030059

Месторождение Бодороно расположено в верховьях руч. Алгома в пределах Нерюнгринского района Республики Саха (Якутия) и является новым и малоизученным объектом на территории Алдано-Станового щита. Прогнозные ресурсы месторождения по оценке АО "Якутскгеология" составляют 60 т (P₁ + P₂ + P₃).

Геологическое строение, минералогия руд и условия их образования были охарактеризованы в ранее опубликованных работах (Анисимова, Соколов, 2014; Кардашевская и др., 2020). Проведенные исследования позволили установить, что руды месторождения относятся к убого-сульфидному золото-кварцевому типу с совмещенной теллуридно-висмутовой минерализацией в ассоциации с самородным золотом. Необходимость дальнейшего детального изучения месторождения обусловлена тем, что выявленный тип оруденения является нетрадиционным для Алдано-Станового щита. В предлагаемой статье приводятся новые данные о физико-химических параметрах процессов рудообразования.

Месторождение Бодороно приурочено к стыку Тыркандинской тектонической зоны и зоны Станового разлома (Анисимова, Соколов, 2014). Территория месторождения сложена толщей переслаивания архейских основных кристаллических сланцев, гранито-гнейсов, гнейсов (метабазитов), диопсидовых кальцифиров и гранат-кварцполевошпатовых пород (гранулитов). Толща прорывается раннемеловыми дайками долеритов-диоритовых порфиритов, лампрофиров. В местах наибольшей тектонической подвижности наблюдается милонитизация и рассланцевание вмещающих пород в контакте с вмещающими пучками разлинзованных даек, встречаются хлорит-кварцевые, карбонат-хлорит-кварцевые жилы.

На месторождении выделены три рудные зоны, которые представлены кварцевыми жилами и прожилками и различаются по вещественному составу руд. Во всех трех рудных зонах встречается прожилково-вкрапленная висмут-теллуровая минерализация (тетрадимит, лиллианит, хедлейит). Рудные тела имеют линзовидную форму. Размеры жил составляют 0.1–1.2 м, протяженность – до 2 км.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Изучение текстурно-структурных особенностей, взаимоотношений и пересечений минеральных агрегатов в кварцевых жилах и прожилках позволило выделить три рудные ассоциации: пирит-пирротиновую, золото-полиметаллическую (галенит-сфалерит) и золото-теллур-висмутовую (Кардашевская и др., 2020).

Главный жильный минерал — кварц. В ходе детального петрографического изучения было выделено 3 разновидности этого минерала. Кварц I — рыжевато-белый, крупнозернистый, непрозрачный с налетами гидроокислов железа. С кварцем I связана пирит-пирротиновая ассоциация. Кварц II — серо-белый, крупно-среднезернистый, образует аллотриоморфнозернистые полупрозрачные агрегаты, с ним связана золото-полиметаллическая ассоциация. Кварц III — желтоватый, сахаровидный, местами друзовидный, полупрозрачный. С кварцем III связана золото-теллур-висмутовая ассоциация.

Пирит-пирротиновая ассоциация встречается во всех трех рудных зонах. Основным минералом ассоциации является пирит I. Кроме того, присутствуют пирротин, халькопирит, гематит, в небольшом количестве установлены глаукодот и кобальтин. Пирит I образует в кварце катаклазированные и корродированные кристаллы в ассоциации с идиоморфными выделениями пирротина (рис. 1, *a*). Пирротин представлен скелетными формами выделений и реже срастается с халькопиритом. Гематит образует мелкие выделения в кварце I, иногда замещает пирит.

Золото-полиметаллическая (галенит-сфалеритовая) ассоциация развита в 1-й и 3-й рудных зонах. Минералы данной ассоциации представлены галенитом, сфалеритом, самородным золотом, реже встречаются халькопирит, пирит II. Пирит II наблюдается в виде почковидных агрегатов. Он встречается совместно с халькопиритом, который образует редкие идиоморфные выделения. Галенит в срастании со сфалеритом и реже с пиритом II образуют скопления в кварце. Вокруг галенита отмечены каемки англезита и церуссита. Эти же минералы присутствуют в кварце в качестве минеральных включений. В рудной зоне 1 в кварце II выявлен анкерит. Самородное золото в этой ассоциации образует выделения неправильной формы в галените (рис. 1, *б*). Пробность его находится в интервале 853–861‰.

Золото-теллур-висмутовая ассоциация встречается во всех трех рудных зонах. Она приурочена к кварцу III, который образует прозрачные и полупрозрачные желто-белые сахаровидные кристаллы. Минералы данной ассоциации представлены теллуровисмутитом, висмутином, самородным висмутом, самородным золотом, реже лиллианитом, тетрадимитом, пильзенитом и хедлейитом. Теллуровисмутит встречается в виде идиоморфных выделений в кварце III, местами замещается хедлейитом и смитсонитом, иногда в нем встречаются включения самородного висмута (рис. 1, e). Для тетрадимита характерны ксеноморфные выделения в ассоциации с хедлейитом_, образующим вокруг него каемки. Лиллианит образует совместные срастания с самородным золотом, реже встречается самостоятельно и замещается смитсонитом. Самородное золото чаще всего образует самостоятельные выделения в кварце III (рис. 1, e). Пробность золота варьирует в пределах 663–993‰.



Рис. 1. Характер выделения минералов в рудах месторождения Бодороно.

a – пирит-пирротиновая ассоциация. Метакристалл пирита в срастании со скелетным агрегатом пирротина и халькопирита в кварце I; *б* – золото-полиметаллическая ассоциация. Взаимоотношение галенита, сфалерита и самородного золота в кварце II; *в*, *е* – золото-теллур-висмут-кварцевая ассоциация: замещение теллуровисмутита смитсонитом в кварце III (*в*), пористое самородное золото в кварце III (*г*). Ру – пирит, Ро – пирротин, Сср – халькопирит, Gn – галенит, Sp – сфалерит, Tb – теллуровисмутит, Sm – смитсонит, Au – самородное золото, Qz – кварц.

Fig. 1. Minerals in ores of the Bodorono deposit.

a – pyrite-pyrrhotite association. Metacrystal of pyrite, inter-growing with skeletal pyrrhotite-chalcopyrite aggregate, in quartz I; δ – gold-polymetallic association, relationship of galena, sphalerite and native gold in quartz II; δ , e – gold-tellurium-bismuth-quartz association. Q – quartz, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Gn – galena, Sp – sphalerite, Tb – tellurobismuthite, Tdm – tetradimite, Hed – hedleyite, Plz – pilsenite, Au – native gold.

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ РУД

Результаты исследования флюидных включений. Изучение флюидных включений (ФВ) проводилось на кафедре минералогии СПбГУ в термокамере, установленной на микроскопе ПОЛАМ Р-211, а также в РЦ "Геомодель" на оптическом микроскопе Olympus BX53F в комплекте с термостоликом THMSG-600-ес.

Флюидные включения изучались в кварце из золото-полиметаллической и золототеллур-висмутовой ассоциаций. Поскольку кварц I, к которому приурочена *пиритпирротиновая ассоциация,* непрозрачен, в нем не удалось обнаружить ФВ.

Кварц II из золото-полиметаллической ассоциации содержит флюидные включения, температура гомогенизации которых варьирует в интервале от 270–300 °С. Оценки давления, полученные по углекислотно-водным включениям, составляют 0.8–1 кбар (рис. 2).



Рис. 2. Температуры гомогенизации флюидных включений в кварцах из золотоносных ассоциаций месторождения Бодороно.

Fig. 2. Temperatures of homogenization of fluid inclusions in quartz from gold-bearing associations of the Bodorono deposit.

В кварце III из золото-теллур-висмутовой ассоциации температура гомогенизации ФВ составила 145–200 °С (рис. 2). Давление, оцененное по углекислотно-водным включениям, лежит в интервале 0.4–0.6 кбар.

Состав газовой фазы флюидных включений в кварце из двух продуктивных ассоциаций анализировался на рамановском спектрометре Horiba LabRam Jobin-Yvon HR800 (РЦ СПбГУ "Геомодель", аналитик В.Н. Бочаров). В составе газовой фазы включений в кварце золото-полиметаллической ассоциации определены CH₄ и CO₂, а жидкая фаза представлена H₂O.

Во флюидных включениях в кварце золото-теллур-висмутовой ассоциации в газовой фазе присутствуют CO_2 , N_2 и CH_4 . Идентификация состава газовых фаз производилась по рамановским спектрам, приведенным в работе М. Фрезотти и соавторов (Frezotti at al., 2012).

Анализ минеральных равновесий. Оценка параметров среды минералообразования выполнена на основе расчетных методов химической термодинамики (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968; Говоров, 1977; Булах, Кривовичев, 1985) с помощью оригинальной программы, написанной одним из авторов в Visual Basic for Application.

Оценка кислотности-щелочности и окислительно-восстановительного потенциала минералообразующих растворов проведена для минералов пирит-пирротиновой, золото-полиметаллической и золото-теллур-висмутовой ассоциаций с учетом установленного температурного режима, давления и данных по составу минеральных и флюидных включений.

В литературных источниках приведены расчеты параметров среды минералообразования для аналогичных месторождений (Некрасов, 1991; Бортников и др., 1996; Журавкова и др., 2019; Плотинская и др., 2020), однако они выполнены для реакций с участием газообразного теллура и газообразной серы. Следует отметить, что $Te_{2 (газ)}$ и $S_{2 (газ)}$ не обнаружены в наших исследованиях; они также отсутствуют и в многочисленных анализах флюидных включений в опубликованных работах (Прокофьев и др.,

pH						
Урарнения реакций		Eh, B				
уравнения реакции	0	5.8	6.8	13		
$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0.521	0.237	-0.303	-0.442		
$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.439	0.180	-0.303	-0.428		
$HS^{-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$	0.425	0.169	-0.317	-0.442		
$\operatorname{FeS} + \operatorname{H}_2 \operatorname{S} = \operatorname{FeS}_2 + 2\operatorname{H}^+ + 2\operatorname{e}$	0.192	-0.036	-0.468	-0.579		
$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e$	-0.193	-0.310	-0.523	-0.579		
$2\text{FeS}_2 + 19\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HSO}_4^- + 34\text{H}^+ + 30\text{e}$	0.454	0.197	-0.293	-0.419		
$Fe_2O_3 + 4HS^- + 2H^+ = 2FeS_2 + 3H_2O + 2e$	-1.330	-1.103	-0.671	-0.559		
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e$	0.542	0.254	-0.293	-0.434		
$2\mathrm{FeS} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3 + 4\mathrm{H} + 2\mathrm{HS}^- + 2\mathrm{e}$	0.943	0.489	-0.376	-0.599		
$3\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeFe}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	0.255	0.027	-0.405	-0.516		
$3\text{FeS} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeFe}_2\text{O}_4 + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}$	1.410	0.842	-0.238	-0.517		
$2FeFe_2O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e$	0.009	-0.218	-0.650	-0.762		
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh						
$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	5.8					
$H_2S = HS^- + H^+$	6.8					

Таблица 1. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от pH водного раствора для пирит-пирротиновой ассоциации при 300 °C **Table 1.** Chemical equations and their redox potential (Eh) depending on pH of water solution for the pyrite-pyrrhotite-quartz assemblage at 300 °C

Примечание. Активности растворенных компонентов серы $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$.

2020). Кроме того, ни в одной из указанных выше работ не определены щелочностькислотность и окислительно-восстановительный потенциал минералообразующих растворов.

Рассматриваемые нами реакции протекают в водной среде с участием простых и сложных ионов, в том числе и теллурсодержащих компонентов, при этом учитываются возможные их формы нахождения.

Принятые при составлении уравнений химических реакций допущения обоснованы в опубликованных ранее работах (Пономарева, Гордиенко, 1991; Пономарева, Кривовичев, 2004). Термодинамические константы минералов и компонентов гидротермальных растворов, использованные при расчетах изобарных потенциалов химических реакций, взяты из справочников (Наумов и др., 1971; Robie, Hemingway, 1995), а также рассчитаны по известным методикам (Ермолаев, 1966; Наумов и др., 1971; Говоров, 1977).

Оценка условий формирования минералов *пирит-пирротиновой ассоциации* выполнена для 300 °С и 1 кбар (Кардашевская и др., 2020). Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 1. На рис. 3 показаны по-



Рис. 3. Eh-pH диаграммы с полями устойчивости пирита, пирротина и гематита при 300 °C и различной суммарной активности серы: $a_{\Sigma S} = 10^{-2}$ (*a*), $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$ (*б*). Кружком обведена точка тройного равновесия пирит-пирротин-гематит.

Fig. 3. Eh–pH plots with fields of stability of pyrite, pyrrhotite, and hematite at 300 °C and different summary activity of sulfur: $a_{\Sigma S} = 10^{-2}$ (*a*), $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$ (*b*). Circle marks the point of triple equilibrium of pyrite–pyrrhotite–hematite.

строенные Eh—pH диаграммы с полями устойчивости пирита, пирротина и гематита, зависящими от активности суммарной серы. Поле устойчивости пирита лежит в довольно широком интервале pH и в области значений Eh = $\sim 0.1-0.5$ B при pH = 0 и

Таблица 2. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от р	ł
раствора для золото-полиметаллической ассоциации при 300 °C	

Table 2.	Chemical equations and their redox potential (E	Eh) depending on pH of water solution for the gold-polyme-
tallic asse	emblage at 300 °C	

pH					
Уравнения реакций		Eh, B			
		5	7	9	
$\overline{PbS + 4H_2O} = PbSO_4 + 8H^+ + 8e$	0.420	0.192	-0.149	-0.376	
$PbS + 4H_2O = Pb^{2+} + 7H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.375	0.176	-0.123	-0.322	
$PbS + H_2CO_3 + 4H_2O = PbCO_3 + 9H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.515	0.259	-0.125	-0.381	
$PbS + H_2CO_3 + 4H_2O = PbCO_3 + 10H^+ + SO_4^{2-} + 8e$	0.597	0.313	-0.114	-0.398	
$ZnS + H_2CO_3 + 4H_2O = ZnCO_3 + HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.522	0.266	-0.117	-0.373	
$ZnS + H_2CO_3 + 4H_2O = ZnCO_3 + HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.522	0.266	-0.117	-0.373	
$ZnS + 4H_2O = Zn^{2+} + 7H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.372	0.173	-0.126	-0.325	
$9.5H_2O + CuFeS_2 = 0.5Cu_2O + FeOH + 2HSO_4 + 16H + 15e$	0.444	0.201	-0.163	-0.405	
$9.5H_2O + CuFeS_2 = 15e + 18H + 0.5Cu_2O + FeOH + 2SO_4$	0.531	0.258	-0.151	-0.424	
$Cu + FeOH^{+} + 2H_2S = H_2O + CuFeS_2 + 3H^{+} + 2e$	0.416	0.075	-0.437	-0.778	
$Cu + FeOH^{+} + 2HS = H_2O + CuFeS_2 + H + 2e$	-0.354	-0.468	-0.639	-0.752	
$Cu + FeOH + 2HS = H_2O + CuFeS_2 + H + 2e$	-0.354	-0.468	-0.639	-0.752	
$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e$	-0.193	-0.310	-0.523	-0.579	
$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e$	0.192	-0.036	-0.468	-0.579	
$2\text{FeS}_2 + 19\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HSO}_4^- + 34\text{H}^+ + 30\text{e}$	0.454	0.197	-0.293	-0.419	
$Fe_2O_3 + 4HS^- + 2H^+ = 2FeS_2 + 3H_2O + 2e$	-1.330	-1.103	-0.671	-0.559	
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e$	0.542	0.254	-0.293	-0.434	
$2FeS + 3H_2O = Fe_2O_3 + 4H^+ + 2HS^- + 2e$	0.943	0.489	-0.376	-0.599	
$Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO_3)_2 + H_2S + 2H^+ =$ = 0.5FeS_2 + 2H_2CO_3 + Ca ²⁺ + 0.5Mg ²⁺ + e	-1.748	-1.294	-0.611	-0.157	
$Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO_3)_2 + 2.5H^+ + 0.75H_2O =$ = 0.25Fe_2O_3 + Ca ²⁺ + 0.5Mg ²⁺ + 2H_2CO_3 + 0.5e	-3.935	-2.798	-1.092	0.045	
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 8H^+ + 8e$	0.373	-0.195	-0.423	-0.650	
$CH_4 + 3H_2O = HCO_3^- + 9H^+ + 8e$	0.429	-0.210	-0.466	-0.722	
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh					
$ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S$			2	.4	
$Zn^{2+} + H_2CO_3 = ZnCO_3 + 2H^+$			5.3		
$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S$			2	2.3	
$PbSO_4 + H^+ = Pb^{2+} + HSO_4^-$			3	.2	

Таблица 2. Окончание

pH					
Уравнения реакций	Eh, B				
	0	5	7	9	
$PbSO_4 + H_2CO_3 = PbCO_3 + SO_4^{2-} + 2H^+$			6	.2	
$Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO_3)_2 + 0.5H_2S + 3H^+ = 0.5FeS + 2H_2CO_3 + Ca^{2+} + 0.5Mg^{2+}$			5.8		
$\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{HCO}_3^- + \mathrm{H}^+$		3	.4		

Примечание. Активности ионов Zn, Pb, Fe, а также растворенных компонентов серы равны 10^{-4} ; активность углекислоты равна 10^{-3} , fCO₂ = 10 бар, fCH₄ = 10^{-7} .

Eh = ~(-0.4)...(-0.6) *В* при pH = 7. Таким образом, оно заметно сужается с уменьшением кислотности среды. Точка тройного равновесия пирит–пирротин–гематит соответствует pH = ~7.8 при активности суммарной серы, равной 10^{-2} , и pH = 6.8 при активности суммарной серы, равной 10^{-2} , и pH = 6.8 при активности суммарной серы приводит к смещению точки тройного равновесия в сторону уменьшения pH и к заметному сокращению области сумарной серы серы обусловливает существование только оксидов железа.

Таким образом, формирование пирит-пирротиновой ассоциации происходит при pH = 6.8–7.8, Eh = (-0.5)...(-0.7) В и $a_{\Sigma S} = 10^{-3} - 10^{-2}$.

Расчет равновесий минералов золото-полиметаллической ассоциации выполнен для тех же условий (300 °C, 1 кбар). Как отмечалось выше, эта ассоциация представлена галенитом, сфалеритом, самородным золотом, реже халькопиритом и пиритом. При анализе минеральных равновесий было учтено, что газовая фаза обогащена CO_2 и содержит CH_4 , а в виде минеральных включений в кварце установлены церуссит, англезит и анкерит. Уравнения реакций минералов этой ассоциации и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 2. Соотношение полей их устойчивости показано на рис. 4–6, при этом диаграмма на рис. 4 иллюстрирует поля существования минералов свинца и цинка, на рис. 5 дана диаграмма для минералов железа и меди, а на рис. 6 приведена сводная диаграмма для минералов золото-полиметаллической ассоциации.

На pH—Eh диаграмме (рис. 4) показаны равновесные соотношения между галенитом, ионом свинца, англезитом и церусситом. Эта диаграмма совмещена с аналогичной диаграммой, выполненной для сфалерита и ионов цинка. Широкая область существования сульфидов, значительно уменьшающаяся при pH ≥ 6, со стороны кислых сред ограничена полями устойчивости ионов свинца и цинка (pH ≤ 2.4 при активности ионов, равной 10⁻⁴). Со стороны больших значений Eh поле устойчивости сульфидов ограничено областью существования сульфата свинца и карбонатов свинца и цинка; при этом с увеличением щелочности среды значения Eh уменьшаются. Так, при pH = 3.4 точка на линии равновесия PbS–PbSO₄ соответствует величине Eh 0.1 B, а при pH = 6 – величине Eh (−0.3) В. Линия равновесия метана и компонентов углекислоты проходит несколько ниже линии равновесия сульфиды–сульфаты–карбонаты.

Точка тройного равновесия $CH_4 - CO_2 - HCO_3^-$ соответствует Eh = 0.1 B, pH = 3.5.

Перейдем к диаграмме, построенной для минералов железа, и совмещенной с ней диаграмме для минералов меди (рис. 5). Как уже было сказано, в золото-полиметалли-



Puc. 4. Eh-pH диаграмма с полями устойчивости минералов Pb и Zn из золото-полиметаллической ассоциации при 300 °C и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} ; активности ионов свинца и цинка соответствуют 10^{-4} . Фугитивности CO₂ и CH₄ приняты равными 10 бар и 10^{-7} соответственно. Штриховыми линиями показаны равновесия между серосодержащими компонентами. Тонкими линиями – равновесия между метаном, углекислым газом и компонентами углекислоты. **Fig. 4.** Eh-pH plot with fields of stability of Pb and Zn minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °C, the activity of carbonic acid and sulfur components equal to 10^{-3} , and activity of lead and zinc ions equal to 10^{-4}). CO₂ and CH₄ fugacities are considered to be 10 and 10^{-7} bar, respectively. Dashed lines indicate the equilibrium between sulfur-bearing components. Thin lines indicate the equilibrium of methane, carbon dioxide and other components of the carbonic acid.

ческой ассоциации присутствует пирит, а в кварце отмечены включения анкерита, поэтому на диаграмме показаны линии равновесия анкерита с пиритом, пирротином и гематитом, которые ограничивают поля устойчивости последних со стороны повышенных значений. Поле устойчивости пирита представляет собой узкую область, лежащую в интервале pH от 0 (при Eh = 4.3 B) до 6.5 (при Eh = -0.3 B). Она практически полностью вписывается на совмещенной диаграмме в поле устойчивости халькопирита. Поэтому область совместного существования пирита и халькопирита со стороны повышенных значений Eh ограничена линией равновесия пирит–гематит, со стороны пониженных значений Eh ограничена линиями равновесий халькопирит–медь и пирит–пирротин, а при pH \geq 6 она сменяется полем существования анкерита.

На диаграмме рис. 6 представлено соотношение полей устойчивости минералов золото-полиметаллической ассоциации. Расчет минеральных равновесий для этой ассоциации показал, что область совместного сосуществования минералов свинца, цинка, железа и меди находится в интервале величины pH от 3.4 до 5.8, величины Eh – от 0.1 до (-0.3) B.

Расчет равновесий *минералов золото-теллур-висмутовой ассоциации* выполнен для температуры 150 °С и давления 1 кбар, при этом учтено, что газовая фаза обогащена



Puc. 5. Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов Fe и Cu из золото-полиметаллической ассоциации при 300 °C и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} . Жирными линиями показаны равновесия между железосодержащими минералами, тонкими – равновесия между медьсодержащими минералами. Пунктиром обозначены линии равновесия между серосодержащими компонентами. Ank – анкерит Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO₃)₂.

Fig. 5. Eh–pH plot with fields of stability of Fe and Cu minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °C, the activity level of the carbonic acid components and sulfur equal to 10^{-3}). Thick lines indicate the equilibrium between ferriferous minerals, thin lines indicate the equilibrium between copper-bearing ones. Dashed lines show the equilibrium between sulfur-bearing components. Ank – ankerite Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO₃)₂.

 CO_2 и содержит CH₄. Уравнения реакций для минералов и компонентов серы и теллура и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 3. При анализе многочисленных вариантов расчетов равновесий было установлено, что для совместного сосуществования лиллианита, тетрадимита и теллуровисмутита в среде, содержащей CH₄ и обогащенной CO₂, оптимальные активности компонентов должны соответствовать: $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$, $P_{CO_2} = 10$ бар, $f_{CH_4} = 10^{-7}$, $a_{Pb^{2+}} = 10^{-2}$, $a_{\Sigma Te} = 10^{-7}$, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$, $a_{Bi^{3+}} = 10^{-7}$, $a_{HCO_3^-} = 10^{-3}$. Соотношения полей устойчивости лиллианита, тетрадимита и теллуровисмутита даны на диаграмме (рис. 7).

Поле устойчивости тетрадимита довольно узкое, незначительно увеличивается с увеличением щелочности растворов. Так, при pH = 0 оно лежит в интервале Eh между 0.32 и 0.38 B, а при pH = 9 – между (-0.35) и (-0.17) B. Со стороны больших значений Eh оно ограничено линией равновесия тетрадимит-теллуровисмутит. С уменьшением Eh поле устойчивости тетрадимита сменяется областью существования лиллианита.



Рис. 6. Сводная Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов Pb, Zn, Fe и Cu золото-полиметаллической ассоциации при 300 °C и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} . Штриховыми линиями обозначены линии равновесия между серосодержащими компонентами. **Fig. 6.** Summary Eh–pH plot with fields of stability of Pb, Zn, Fe, and Cu minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °C, the activity level of the carbonic acid components and sulfur is equal to 10^{-3}). Stroke lines indicate the equilibrium between sulfur-bearing components.

На этой же диаграмме показаны линии равновесия между метаном, углекислым газом и ионом HCO_3^- . Учитывая, что точка тройного равновесия этих компонентов при 150 °C соответствует pH 2.8, а Eh – 0.1 B, можно предполагать, что именно в таких условиях происходило формирование теллур-висмутовой ассоциации на изучаемом месторождении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты минералогических, термобарогеохимических исследований и анализа минеральных равновесий рудных минералов месторождения Бодороно позволяют реконструировать физико-химические условия процесса рудоотложения.

Минералогические исследования показывают, что на месторождении встречаются два типа оруденения. В соответствии с существующими классификациями месторождений золота, наиболее близкими к ним являются полиметаллический и теллуридный (Некрасов, 1991) или золото-кварцевый и золото-теллур-висмутовый (Сафонов, 1997) типы оруденения. Минеральные ассоциации руд (наличие галенит-сфалеритовой, теллуридно-висмутовой ассоциации с золотом, относительно низкопробное золото в

pH					
Уравнения реакций		Eh, B			
		5	9		
$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.338	0.149	-0.134		
$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0.378	0.168	-0.147		
$HS^{-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$	0.313	0.124	-0.160		
$HTe + 3H_2O \leftrightarrow HTeO_3 + 6H^{(+)} + 6e$	0.297	0.151	-0.123		
$H_2Te + 3H_2O \leftrightarrow HTeO_3^{(-)} + 7H^{(+)} + 6e$	0.374	0.233	-0.312		
$H_2Te + 3H_2O = H_2TeO_3 + 6H + 6e$	0.288	0.120	-0.131		
$CH_4 + 3H_2O = HCO_3^- + 9H^+ + 8e$	0.325	0.136	-0.336		
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 8H^+ + 8e$	0.296	0.128	-0.292		
$3Bi_2Te_2S + 12H_2O = 2Bi_2Te_3 + 2Bi^{3+} + 3HSO_4^- + 21H^+ + 24e$	0.380	0.233	-0.135		
$3Bi_2Te_2S + 12H_2O = 2Bi_2Te_3 + 2Bi_3 + 3SO_4^{2-} + 24H^+ + 24e$	0.420	0.252	-0.168		
Lil + $2H_2TeO_3 + 14H_2O =$ = $Bi_2Te_2S + 2.8Pb^{(2+)} + 0.4Ag^{(+)} + 5HSO_4^{(-)} + 27H^{(+)} + 28e$	0.324	-0.081	-0.405		
Lil + $2H_2TeO_3 + 14H_2O =$ = $Bi_2Te_2S + 2.8Pb^{(2+)} + 0.4Ag^{(+)} + 5SO_4^{(2-)} + 32H^{(+)} + 28e$	0.381	0.189	-0.291		
Lil +2HTeO ₃ ⁽⁻⁾ + 14H ₂ O = = Bi ₂ Te ₂ S + 2.8Pb ⁽²⁺⁾ + 0.4Ag ⁽⁺⁾ + 5SO ₄ ⁽²⁻⁾ + 30H ⁽⁺⁾ + 28e	0.350	0.149	-0.354		
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh					
$H2S \leftrightarrow HS^{(-)} + H^{(+)}$		6.2			
$\mathrm{HSO}_4^{(-)} \leftrightarrow \mathrm{SO}_4^{(2)} + \mathrm{H}$		3.8			
$H_2Te = HTe^{(-)} + H$		4.0			
$HTeO_3^- + H^+ = H_2TeO_3$		4.7			

Таблица 3. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от pH раствора для золото-теллур-висмутовой ассоциации при 150 °C **Table 3.** Chemical equations and their redox potential (Eh) depending on pH of water solution for the

gold-tellurium-bismuth-quartz assemblage at 150 °C

Примечание. Активности растворенных компонентов: $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$, $P_{CO_2} = 10$ бар, $f_{CH_4} = 10^{-7}$, $a_{Pb_{2+}} = 10^{-2}$, $a_{\Sigma Te} = 10^{-7}$, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$, $a_{Bi^{3+}} = 10^{-7}$, $a_{HCO_3^-} = 10^{-3}$. Lil – лиллианит (Pb_{2.8}Ag_{0.4}Bi₂S₆).

2.8

 $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^{(-)} + H$



Рис. 7. Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов золото-теллур-висмутовой ассоциации при 150 °C, активности компонентов углекислоты и серы равны 10^{-3} , суммарная активность компонентов теллура принята равной 10^{-7} . Штриховыми линиями обозначены линии равновесия между теллурсодержащими компонентами раствора. Тонкими линиями показаны равновесия между метаном, углекислым газом и компонентами углекислоты. Овальной линией выделена предполагаемая область формирования теллур-висмутовой ассоциации на месторождении Бодороно.

Fig. 7. Eh–pH plot with fields of stability of minerals in the gold-tellurium-bismuth assemblage at 150 °C, the activity level of the carbonic acid components and sulfur is equal to 10^{-3} , the activity level of tellurium components is considered to be 10^{-7} . Stroke lines indicate the equilibrium between tellurium-bearing components. Thin lines show the equilibrium between methane, carbon dioxide and components of carbonic acid. The oval shows the hypothetical field of forming the tellurium-bismuth-quartz association in the Bodorono deposit.

ранней ассоциации и высокопробное в поздней) и прожилково-вкрапленный характер оруденения согласуются с основными признаками золото-кварцевых месторождений (Groves et al., 1997) с совмещенной теллуридно-висмутовой минерализацией (Thompson, Newberry, 2000).

Выполненные термобарогеохимические исследования показывают, что формирование золоторудной минерализации происходило из двух типов флюидов. Так, для образования первой (*пирит-пирротин-кварцевой*) ассоциации месторождения характерны температуры около 300 °C, и, с учетом данных расчета минеральных равновесий, слабощелочная среда и восстановительная обстановка (pH = 6.8–7.8, Eh = (-0.5)...(-0.7) B, $a_{\Sigma S} = 10^{-3} - 10^{-2}$).

Температуры образования *золото-полиметаллической ассоциации* лежат в интервале 270–300 °C, давление – в интервале 0.8–1 кбар, а в водно-солевой системе флюидов присутствуют хлориды Na и K с низкими концентрациями (от 2.57 до 4.96 мас. %-экв. NaCl). Также водно-солевая система содержит газовую фазу состава: CO₂ 68%, CH₄

32%. Минералы золото-полиметаллической ассоциации формируются в кислой—слабокислой среде при величине pH, которая изменяется от 3.4 до 5.8 и в менее восстановительных условиях [Eh = 0.1...(-0.3) B] по сравнению с пирит-пирротин-кварцевой ассоциацией.

При дальнейшем понижении температуры и давления (до значений 145–200 °C, 0.4–0.6 кбар) формировалась золото-теллур-висмутовая ассоциация. При этом во флюидных включениях установлено заметно большее количество углекислого газа и значительно меньшее содержание метана (CO₂ 95%, CH₄ 3%, N₂ 2%).

Расчет параметров среды минералообразования минералов золото-теллур-висмутовой ассоциации (тетрадимита, теллуровисмутита, лиллианита) для температуры 150 °C, показал, что растворы становятся более кислыми (pH = \sim 3), а минералообразующая среда слабо восстановительной (Eh = \sim 0.1 B).

Авторы выражают признательность к. г.-м. н. Г.С. Анисимовой (ИГАБМ СО РАН), к. г.-м. н. Е.В. Баданиной (СПбГУ), главному геологу КГПП Е.П. Соколову (АО "Якутскгеология") за консультации и плодотворное обсуждение результатов исследований, а также специалисту РЦ СПбГУ "Геомодель" В.Н. Бочарову за проведение аналитических работ. Статья подготовлена по плану НИР ИГАБМ СО РАН и при поддержке гранта РФФИ № 19-35-90051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимова Г.С., Соколов Е.П. Месторождение Бодороно – новый золоторудный объект Южной Якутии // Руды и металлы. **2014**. № 5. С. 49–57.

Борисенко А.С. Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. **1977**. № 8. С. 16–27.

Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 184 с.

Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Раздолина Н.В. Генезис золото-кварцевого месторождения Чармитан (Узбекистан) // Геология и геофизика. **1996**. Т. 38. № 3. С. 238–257.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 367 с.

Говоров И.Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, **1977**. 239 с.

Ермолаев М.М. Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового океана / Миграция химических элементов при процессах выветривания (по экспериментальным данным). М.: Наука, **1966**. С. 13–65.

Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А, Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М. Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 11. С. 1565–1576.

Кардашевская В.Н., Анисимова Г.С., Баданина Е.В., Бочаров В.Н., Пономарева Н.И. Условия образования золоторудного месторождения Бодороно (Саха, Якутия) // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 3. С. 96–110.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, **1971**. 238 с.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, **1991**. 302 с.

Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, **1961**. 389 с.

Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Зелтманн Р. Минералогия благородных металлов в рудах полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология рудн. месторождений. **2020.** Т. 62. № 6. С. 483–502.

Пономарева Н.И., Гордиенко В.В. Физико-химические условия образования лепидолита // ЗВМО. **1991**. Ч. 120. Вып. 5. С. 31–39.

Пономарева Н.И., Кривовичев В.Г. Минеральные равновесия в гранитных пегматитах на постмагматическом этапе. СПб.: СПбГУ, **2004**. 142 с.

Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений // Геохимия. 2020. Т. 65. № 2. С. 123–144.

Рёддер Э. Флюидные включения в минералах. М.: Мир, 1987. Т. 1. 558 с.

Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) / Под ред. Л.М. Парфенова, М.И. Кузьмина М.: МАИК "Наука/Интерпериодика", **2001**. 571 с.

Conditions of Sulfide Ore Formation at the Bodorono Deposit (South Yakutia): the Thermodynamic Aspect

V. N. Kardashevskaya^{*a*}, * and N. I. Ponomareva^{*b*}

^a Diamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia ^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia *e-mail: kardashevskaya92@mail.ru

An assessment of the redox conditions of gold mineralization at the Bodorono deposit (South Yakutia) has been carried out on the base of calculating methods of chemical thermodynamics. Calculations were performed for each separated mineral association, taking into account the temperatures, pressures and composition of fluid inclusions obtained in the course of thermobaro-geochemical researches of quartz.

Keywords: gold-ore deposit, gold-tellur-bismuth mineralization, quartz, fluid inclusions, mineral equilibriums

REFERENCES

Anisimova G.S., Sokolov E.P. The Bodorono auriferous deposit as a new auriferous location in South Yakutia. Ores and metals. N 5. 2014. P. 49–57 (in Russian).

Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano: Siena, **1994**. P. 117–130.

Borisenko A.S. Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by cryometric method. *Geol. Geophys.* **1977**. N 8. P. 16–27 (*in Russian*).

Bortnikov N.S., Razdolina N.V., Prokof'ev V.Yu. Origin of the Charmitan gold-quartz deposit (Uzbekistan). Geol. Ore Deposits. 1996. Vol. 38. N 3. P. 208–226 (in Russian).

Bulakh A.G., Krivovichev V.G. Mineral equilibriums calculation. Leningrad: Nedra, 1985. 184 p. (in Russian).

Ermolaev M.M. Free energy calculation for some minerals on the basis of assumption about stability of chemical potentials and concentrations of main elements in Global Ocean water In: *Chemical elements migration by weathering (experimental data).* Moscow: Nauka, **1966**. P. 13–65 (*in Russian*).

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

Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals, and equilibria. N.Y.: Harper & Row, 1965.

Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. Lithos. 2015. Vol. 233. P. 2–26.

Govorov I.N. Thermodynamics of ion-mineral equilibriums and mineralogy of hydrothermal deposits. Moscow: Nauka, **1977**. 239 p. (*in Russian*).

Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. Orogenic gold deposit: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geol. Rev.* **1998**. Vol. 13. P. 7–27.

Kardashevskaia V.N., Anisimova G.S., Badanina E.V., Bocharov V.N., Ponomareva N.I. The formation conditions of the Bodorono gold deposit. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. Vol. 149. N 3. P. 96–110 (in Russian).

Kullerud G. The FeS-ZnS system, a geological thermometer. Norsk. Geol. Tidsskr. 1953. N 32. P. 61-147.

Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. A handbook of thermodynamic quatities. Moscow: Atomizdat, **1971**. 238 p. (*in Russian*).

Nekrasov I.Ya. Geochemistry, mineralogy, and genesis of gold deposits. Moscow: Nauka, **1991**. 302 p. (*in Russian*).

Nikolaev V.A., Dolivo-Dobrovolskiy V.V. Fundamentals of the theory of magmatism and metamorphism processes. Moscow: Gosgeoltechizdat, **1961**. 389 p.

Plotinskaya O.Y., Novoselov K.A., Zeltmann R. Mineralogy of precious metals in ores of the Biksizak polymetallic deposit. *Geol. Ore Deposits.* **2020**. Vol. 62. N 6. P. 483–502.

Ponomareva N.I., Gordienko V.V. Physical and chemical conditions of lepidolite formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **1991**. N 5. P. 31–39 (*in Russian*).

Ponomareva N.I., Krivovichev V.G. Mineral equilibriums in granite pegmatites during the postmagmatic stage. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2004**. 142 p. (*in Russian*).

Prokofiev V.Y., Naumov V.B., Mironova O.F. Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Mesozoic gold deposits. Geochem. Int. 2020. Vol. 58. N 2. P. 128–150 (in Russian).

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Surv. Bull.* Washington, **1995.** 462 p.

Roedder E. Fluid inclusions. Rev. Miner. Miner. Soc. Amer. 1984. Vol. 12. 644 p.

Tectonics, geodynamics and metallogeny of the Sakha Republic (Yakutia). Eds. L.M. Parfenov, M.I. Kuz'min. Moscow: MAIK "Nauka/Interperiodica", **2001**. 571 p. (*in Russian*).

Thompson J.F.H., Newberry R.J. Gold deposits related to reduced granitic intrusions. Rev. Econ. Geol. 2000. Vol. 13. P. 377–400.

Vikent'eva O.V., Prokofiev V.Yu., Gamyanin G.N., Goryachev N.A., Bortnikov N.S. Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 102. P. 240–259.

Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Kalinin Y.A., Zinina V.Y., Zhitova L.M., Goryachev N.A. Physicochemical conditions of formation of gold and silver parageneses at the Valunistoe deposit. *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 11. P. 1247–1256 (*in Russian*). = история науки ==

В.В. ДОКУЧАЕВ КАК МИНЕРАЛОГ (К 175-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

© 2021 г. Поч. член В. Г. Кривовичев*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199164 Россия *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

> Поступила в редакцию 25.02.2021 г. После доработки 01.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

Василий Васильевич Докучаев (1846—1903) — выдающийся русский почвовед, геолог и минералог, автор известного труда "Русский чернозем" (1883), заложившего научные основы почвоведения как естествознания, рассматривающий почву как природное тело, имеющее свой генезис и свою историю развития. В то же время биографы Докучаева часто игнорируют тот факт, что он был профессором и заведующим кафедрой минералогии (1881—1897) Петербургского университета. Он преподавал кристаллографию и минералогию в течение 17 лет, опубликовал свои лекции (фактически учебники) по этим дисциплинам и сумел заложить основы нового научного направления в минералогии — генетической или динамической минералогии. В 1890 г. за вклад в минералогическую науку В.В. Докучаев был избран почетным членом Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества (ныне Российское минералогическое общество). В честь В.В. Докучаева назван новый минеральный вид докучаевит.

Ключевые слова: генетическая минералогия, почва, почвоведение, история науки, биосфера, В.В. Докучаев, П.А. Пузыревский, В.И. Вернадский **DOI:** 10.31857/S0869605521030060

1 марта 2021 г. исполнилось 175 лет со дня рождения великого русского ученого Василия Васильевича Докучаева (01.03.1846—08.11.1903). Тридцать лет его жизни были связаны с Санкт-Петербургским университетом. Здесь он оформился как ученый, заложил основы научного почвоведения, создал свою школу почвоведов, снискал себе и русскому почвоведению мировую известность. В.В. Докучаев известен во всем мире как создатель учения о почве как об особом природном теле. Он открыл основные закономерности генезиса и географического расположения почв, разработал основы научного почвоведения и создал капитальный научный труд "*Русский чернозем*" (Докучаев, 1883 г.). Развил и обосновал идею генезиса почв, т.е. их образования как естественных тел.

Вместе с тем, биографами В.В. Докучаева часто игнорируется тот факт, что он, будучи профессором и заведующим кафедрой минералогии (1881–1897) Санкт-Петербургского университета, в течении 17 лет с небольшими перерывами преподавал кристаллографию и минералогию, опубликовал свои лекции (фактически учебники) по этим дисциплинам и сумел заложить основы нового научного направления в минералогии — генетическую или динамическую минералогию. За свой вклад в минералогическую науку В.В. Докучаев был избран в 1890 г. Почетным членом Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества (ныне Российское Минералоги-



Рис. 1. Василий Васильевич Докучаев (1846—1903). Заведующий кафедрой минералогии Санкт-Петербургского университета (1881—1897). Почетный член Российского минералогического общества (1890). Fig. 1. Vasily Vasili'evich Dokuchaev (1846—1903). Head of the department of Mineralogy in the Saint-Petersburg University (1881—1897). Honorary member of the Russian Mineralogical Society (1890).

ческое общество). Заслуги В.В. Докучаева перед Обществом были отмечены А.П. Карпинским (1903). В его честь назван новый минеральный вид, докучаевит, открытый на Камчатке в отложениях фумарол вулкана Толбачик учеными Института наук о Земле Санкт-Петербургского университета, выпускниками кафедр минералогии и кристаллографии (Siidra et al., 2018).

В.В. Докучаев родился 17 февраля 1846 г. в с. Милюково Сычёвского уезда бывшей Смоленской губернии в семье священника. В 1867 г. он окончил Смоленскую духовную семинарию с весьма хорошими и отличными оценками, был включен в первый разряд воспитанников семинарии и направлен учиться на казенный счет в Петербургскую духовную академию. Однако по приезде в Петербург Докучаев сразу же 18 сентября того же года подал заявление ректору о зачислении его в число студентов университета, а 28 сентября 1867 г. был зачислен действительным студентом по естественному разряду физико-математического факультета.

Состав профессоров Петербургского университета того времени был блестящим. В нем читали лекции создатель периодической системы элементов Д.И. Менделеев (1834–1907), химик Н.А. Меншуткин (1842–1907), выдающийся русский физиолог, создатель физиологической школы И.М. Сеченов (1829–1905), основатель петербургской геологической школы А.А. Иностранцев (1843–1919), физико-химик Н.Н. Бекетов (1827–1911), ботаник, основоположник петербургской школы физиологов растений А.С. Фаминцын (1835–1918), зоолог и писатель Н.П. Вагнер (1829–1907), известный физик Ф.Ф. Петрушевский (1828–1904), химик, создатель теории химического строения органических веществ А.М. Бутлеров (1828–1886) и др.

Из всех тогдашних преподавателей в университете наибольшей симпатией В.В. Докучаева пользовался профессор минералогии Платон Алексеевич Пузыревский (1830–1871), интересы которого были тесно и непосредственно связаны с университетом. Воспитанник университета и биолог по образованию, он увлекся геологией, особенно минералогией и минеральной химией, многое сделав для развития этих научных направлений в университете. П.А. Пузыревский организовал исследовательскую работу в лабораториях кафедры, привлек к ней, а также к своим полевым геогностическим изысканиям наиболее способную молодежь и положил начало университетской школе, девизом которой стало комплексное изучение природных геологических и минералогических объектов северо-западной части России. По инициативе П.А. Пузыревского в 1865 г. в составе кафедры минералогии выделился особый геологический и палеонтологический кабинет, возглавлявшийся сначала Э.К. Гофманом, а затем А.А. Иностранцевым и впоследствии давший начало самостоятельным кафедрам общей геологии, палеонтологии и исторической геологии (Курбатов, 1972). Будучи секретарем Минералогического общества, П.А. Пузыревский сыграл большую роль в проведении геологических исследований России под руководством Общества. Именно им был поднят вопрос о систематической геологической съемке европейской части России. 12 марта 1870 г. П.А. Пузыревский "за постоянно ревностную и в высшей степени полезную для Общества деятельность" и "за неутомимые труды в качестве секретаря" был избран в почетные члены Общества (Соловьев, Доливо-Добровольский, 1992).

Учениками П.А. Пузыревского были В.В. Докучаев, М.В. Ерофеев, А.А. Иностранцев, М.П. Ребиндер, А.И. Сперанский и ряд других ученых, оставивших заметный след в отечественной геологии и минералогии (Докучаев, 1898). Платон Алексеевич Пузыревский, несомненно, является родоначальником минералогической школы, которая в дальнейшем развилась в С.-Петербургском (Ленинградском) университете и существует по настоящее время.

Ученик Докучаева П.В. Отоцкий в своих воспоминаниях так характеризует Пузыревского: "Это был очень умный человек, с юмором, немножко циник, немножко Обломов. Свой курс сухой и мертвой науки [минералогии – В.К.] он старался не загромождать головоломной для студентов ученостью и скрашивал юмором и остроумием, делая его вполне подходящим, как выражался В.В. [Василий Васильевич – В.К.], "для похмельных голов"" (Отоцкий, 1904).

Когда пришло время выбирать тему диссертации, личные симпатии привели Докучаева к Пузыревскому, который и определил тему его работы. П.А. Пузыревский, узнав, что В.В. Докучаев будет проводить лето в деревне и что там есть речка, посоветовал своему ученику походить по речке, записывая все, что на ней увидит, и привезти образцы. Так началась геологическая карьера В.В. Докучаева, он начал активно заниматься научно-исследовательской работой. В отчете о деятельности университета за 1870 г. было приведено указание о студенческих работах В. В. Докучаева и С. Быкова под руководством проф. П.А. Пузыревского. В том же отчете говорится, что под руководством А.А. Иностранцева студент В.В. Докучаев занимался в геологическом кабинете палеонтологической разработкой окаменелостей г. Москвы (Курбатов, 1972).

Кандидатская диссертация (дипломная работа) Докучаева по окончании университета, выполненная под руководством проф. П.А. Пузыревского, была посвящена геологии небольшой речки в окрестностях родного с. Малюково (Докучаев, 1972). После окончания Санкт-Петербургского университета (1871г.) со степенью кандидата естественных наук В.В. Докучаев, по предложению А.А. Иностранцева, осенью 1972 г. занимает должность консерватора геологического кабинета, и с этого времени начинается его плодотворная научная и учебная деятельность. В первую очередь В.В. Докучаева занимают современные геологические явления — жизнь рек, долин, оврагов, болот и почв. Ежегодно он делает доклады в научных обществах и публикует статьи, а в 1878 г. вышла в свет его монография (Докучаев, 1878), которая была представлена в качестве магистерской диссертации и успешно защищена на заседании совета 15 мая 1878 г. (Курбатов, 1972). После защиты магистерской диссертации В.В. Докучаев почти полностью переключился на изучение русских почв.

В 1880 г. В.В. Докучаев перешел в качестве приват-доцента на кафедру минералогии, а в 1881 г. – становится штатным доцентом и заведующим кафедрой минералогии. В течение ряда лет он изучал черноземные почвы юга России. В результате в 1883 г. им была опубликована монография "Русский чернозем" (Докучаев, 1883). Эта работа по существу положила начало созданию русского почвоведения. В ней получили развитие понятия о растительно-наземных почвах, было дано решение "черноземной проблемы", предложенное в форме разработанного учения, и созданы основы совершенно нового метода почвенно-географических исследований. 10 декабря 1983 г. В.В. Докучаев с большим успехом защитил монографию о русском черноземе, представленную в качестве докторской диссертации, и получил степень доктора минералогии и геогнозии, а в январе 1884 г. он избирается Ученым советом университета экстраординарным профессором и заведующим кафедрой минералогии.

Работая над комплексными научными проблемами, В.В. Докучаев привлекал данные не одной, а нескольких научных дисциплин, изучающих как живую, так и неживую природу. Это проявлялось у него в целостном, или системном, подходе к изучаемым природным явлениям. В.В. Докучаев широко применял и развивал главные научные принципы своего учителя: комплексность в исследованиях и генетический подход при анализе природных объектов. Наиболее отчетливо связи между минералом и окружающей материальной средой В.В. Докучаев усматривал в почвенных образованиях, формирующихся в разных условиях и на разном геологическом субстрате. Эти идеи о почвах, образующихся в результате сложных и динамически развивающихся процессов в системе минерал (горная порода)–органическая среда, были глубоко развиты В.В. Докучаевым и привели его к созданию научного почвоведения.

До Докучаева почва считалась продуктом химического выветривания горных пород, т.е. рыхлым, мертвым субстратом, из которого растения извлекают питательные вещества. Коренная порода и почва являются горными породами, и они были фактически приравнены друг к другу. В.В. Докучаев же считал почву не продуктом выветривания, а сложным телом, имеющим свой генезис и свою историю развития, телом, в котором происходят сложные и многообразные процессы. Почва считается отличной от коренных пород. Последние становятся почвой под влиянием совместного воздействия ряда почвообразующих факторов (климата, растительности, исходного материала, рельефа, возраста и различных видов живых и мертвых организмов). Он указывал, что для познания генезиса почв необходимо, прежде всего, изучить их минералогию, т.е. определить свойства, генезис и продукты изменения минералов. Это замечание было своевременным, поскольку после работ немецкого химика Юстуса фон Либиха (1803–1873) окончательно утвердилось понимание важности определения химического состава почв, ее составных частей (азота, фосфора и калия), необходимых для роста растений. В то же время изучению минералогии почв не уделялось должного внимания (Вернадский, 1988).

Говоря о вкладе В.В. Докучаева в минералогию, следует отметить, что во второй половине XIX в., как в России, так и за рубежом, главное содержание минералогической науки заключалось в определении кристаллографических характеристик минералов, их физических свойств и химического состава, а также обобщения описательного материала. Таким образом, минералогия, по существу, не изучала *истории минералов*, т.е. закономерностей их образования в природе, причин возникновения тех или иных природных ассоциаций минералов, процессов разрушения минералов и превращения их в другие минералы.

Как и научные исследования, преподавание минералогии сводилось к перечню кристаллографических форм и характеристике внешних признаков и физических свойств минералов. В 1880 г. Докучаеву поручается чтение обязательного курса мине-



Рис. 2. Платон Алексеевич Пузыревский (1830–1871). Заведующий кафедрой минералогии Санкт-Петербургского университета (1863–1871). Секретарь Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества (1861–1870). Почетный член Российского минералогического общества (1870). **Fig. 2.** Platon Alekseevich Puzyrevsky (1830–1871). Head of the department of Mineralogy in the Saint-Petersburg University (1863–1871). Secretary of the Imperial Saint-Petersburg Mineralogical Society (1861–1870). Honorary member of the Russian Mineralogical Society (1870).

ралогии, а затем и кристаллографии, которые с небольшими перерывами он вел 17 лет до 1897 г. В.В. Докучаев кардинально перестраивает курс, ставя во главу угла генетическую сторону минералогии, рассматривая минералы в их взаимодействии с условиями геологической среды, анализируя процессы их зарождения, существования и разрушения. В изданных лекциях по минералогии (Докучаев, 1881, 1884, 1885, 1888, 1891; Докучаев, Глинка, 1885) и кристаллографии (Докучаев, 1885, 1887, 1891), а также в ряде минералогических статей (Докучаев, 1874, 1899а, 18996, 1898; и др.) охватывается широкий круг проблем, начиная с химизма, свойств и внутреннего строения минералов и кончая условиями их образования в природе. В своих взглядах В.В. Докучаев, опережая свое время, близко подошел к современному представлению минералогии как науки и заложил основы генетической минералогии.

Рассматривая условия образования минералов, В.В. Докучаев (1881) использовал результаты экспериментальных исследований, подчеркивая при этом специфику природных процессов. Так, он пишет: "Большинство из вышеприведенных способов искусственного получения кристаллов представляет, можно сказать, простую копию с тех процессов, которые совершаются и в природе, с той существенной разницею, что лаборатория природы не стеснена условиями времени, пространства, температуры и давления. Очевидно, при этом и результаты должны получаться несравненно большие". Весьма актуальны, особенно в современном понимании, учения о типоморфизме минералов и термобарогеохимии и идеи В.В. Докучаева о "жизни" минералов после их образования: "Не может подлежать сомнению, что во всяком данном минерале, во всякую данную минуту, совершается, то под влиянием воздуха, то света, то различного вида жидкостей и включений, находящихся в его массе, — целый ряд самых разнообразных изменений.



Рис. 3. Владимир Иванович Вернадский (1863–1945) — выпускник кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета (1885), хранитель минералогического кабинета (1885–1888). Почетный член Российского минералогического общества (1914).

Fig. 3. Vladimir Ivanovich Vernadsky (1863–1945) – alumnus of the Mineralogy department of the Saint-Petersburg University (1885), supervisor of the Mineralogical cabinet (1885–1888). Honorary member of the Russian Mineralogical Society (1914).

В огромном большинстве случаях, подобные изменения остаются недоступными исследованию, — но иногда они достигают таких размеров, что делаются вполне уловимыми".

Лекции Василья Васильевича были более интересными, они всегда имели успех у слушателей. Успех лекций в значительной мере определялся не только их содержанием, но и тем, что В.В. Докучаев обладал крупным лекторским талантом. По воспоминаниям П.В. Отоцкого (1903), несмотря "...на то немаловажное для русского студента обстоятельство, что лекции назначались обыкновенно в 9 часов утра, — аудитория обыкновенно была полна". Ставя перед собой вопрос, что влекло сюда молодежь, П.В. Отоцкий (1903) отвечает следующим образом: "Без сомнения, не столько содержание науки, сколько что-то другое, что заключалось не в ней, а в самом лекторе: быть может, и эта длинная борода, и гигантская фигура, и неизменный черный сюртук, почему-то всегда застегнутый на левый борт, и речь без пафоса, без жестов, без всяких ораторских красот, но спокойная, ясная, сжатая, кристаллически точная, меткая и образная... Мысли и факты, всегда ясные и точные, сами собой, помимо воли, укладываются в голове в стройном порядке и действуют с неотразимой убедительностью. По всей вероятности, обаятельны были не столько эти факты и мысли, сколько самый процесс легкого усвоения их и, особенно, та таинственная сила, присущая лишь крупным и сильным людям, которая невольно заставляет их слушать ...".

Акалемик В.И. Вернадский так характеризует лекции своего учителя: "В.В. Докучаев, один из крупнейших натуралистов, был геологом и в это время создавал в почвоведении новое течение мирового значения, в котором и я имел счастье участвовать. Но его лекции по минералогии не были банальными. Он резко выдвинул в них динамическую сторону минералогии, и этим его лекиии отличались от преподавания минералогии у нас и за границей. В этом отношении я явился в Москве его последователем" (Вернадский, Курбатов, 1937). "При чтении в [Московском – В.К.] университете минералогии я стал на путь, в то время необычный, в значительной мере в связи с моей работой и общением в студенческие и ближайшие годы (1883—1897) с крупным, замечательным русским ученым В.В. Докучаевым. Он впервые обратил мое внимание на динамическую сторону минералогии, изучение минералов во времени. Я был одним из немногих, построивших в то время преподавание минералогии не на статическом охвате Линнея, но на динамическом представлении о минералах в земной коре Бюффона" (Вернадский, 1881).

Высокую оценку содержанию лекций В.В. Докучаева дал и выдающийся минералог, заведующий кафедрой минералогии Ленинградского университета (1961–1987), проф. А.А. Кухаренко: "В лекциях В.В. Докучаева по курсу минералогии разрозненные собрания минералов превращались в стройную систему природных соединений, возникающих в закономерной зависимости от условий окружающей геологической среды. Наиболее отчетливо эти связи между минералом и окружающей материальной средой В.В. Докучаев усматривал в почвенных образованиях, формирующихся в разных условиях и на разном геологическом субстрате" (Кухаренко, 1969).

Педагогическая деятельность Докучаева не исчерпывалась его превосходными лекциями. Педагогический процесс и свои обязанности педагога он понимал значительно шире. Так, например, проф. Докучаев при содействии проф. Советова впервые организовал научно-исследовательскую работу студентов и единственное в своем роде издание "Материалов по изучению русских почв", в которых печатались наиболее удачные работы студентов в области почвоведения. При его содействии и участии минералогический кабинет университета обогатился новыми коллекциями минералов, благодаря чему, как отмечается в отчете университета за 1883 г., "*успехи студентов были более удовлетворительными*". Коллекциям, как демонстративному материалу, Докучаев придавал очень большое значение; об этом можно судить хотя бы уже по тому, что для ознакомления с почвенными и минералогическими коллекциями и с постановкой этого дела за границей в 1889 г. он предпринимает специальную поездку в Париж, Берлин и Вену. Таким образом, университетская система образования, сочетающая в себе все формы педагогического воздействия, имела в лице Докучаева наиболее ревностного поборника и последователя (Шилова, 1946).

Идеи В.В. Докучаева были блестяще развиты его учеником и последователем, акад. В.И. Вернадским, согласно которому минералы являются продуктами земных химических реакций, отличающимися друг от друга по своему химическому составу, внутреннему строению и физическим свойствам; а минералогия, как наука, изучает не только сами минералы, но и условия их нахождения в земной коре, их естественные ассоциации, закономерности их совместного возникновения, существования и разрушения. Минералогия изучает историю минералов земной коры. В дневниковой записи от 28 августа 1884 г. молодой ученый писал: "...*Мне кажется, упущена одна сторона минералогии, имеющая большую важность. Это географическое распределение минералов... <...> Минералы суть памятники реакций, происходивших на земном шаре, по ним можно восстановить несколько тот химический процесс, какой происходил и происходит на земле.... Историю планеты можно рассматривать как историю интенсивного изменения материи в одном месте мирового пространства, и этот ход, без сомнения, совершается с большой правильностью... Минералогия должна дать ответ на наш случай; исследуя распределение* реакций на земле в пространстве и времени, она дает нам ответ на законы изменения материи, ныне совершающихся в небесном пространстве" (Вернадский, 1981).

В этих словах уже виден масштабный энциклопедический подход к решению научных проблем, так характерный для поздних работ В.И. Вернадского. Несомненно, что общее восприятие развития природы, основные темы и мотивы научной деятельности великого ученого — основные черты его научного мировоззрения — получили свое начало в годы учебы и работы в С.-Петербургском университете.

В.И. Вернадский развил генетическую минералогию: он учил рассматривать минералы как закономерные продукты физико-химических процессов, происходящих в земной коре и космосе. Он создал минералогию как химию Земли, указал на необходимость изучать не только минералы, но и минералообразующие процессы и выдвинул парагенезис минералов как важный критерий в познании их происхождения.

Чрезвычайно интересны и следующие замечания В.И. Вернадского о В.В. Докучаеве: "Это был русский самородок, шедший своим путем, всецело сложившийся в России, совершенно чуждый Западу, которого не знал, как и не знал иностранных языков, и куда попал уже к концу своей жизни. Он не имел ни широкого образования Бекетова, ни его интересов, он обладал волей, широким, оригинальным умом и был прирожденным натуралистом..." (Вернадский, 1981).

Отдавая должное своему учителю, В.И. Вернадский писал: "Это была крупная, своеобразная фигура, резко выделявшаяся на фоне бледной русской общественности; всякий раз кто с ним сталкивался, чувствовал влияние и сознавал силу его своеобразной индивидуальности. В истории естествознания в России в течении XIX века немного найдется людей, которые могли бы быть поставлены наряду с ним по влиянию, какое они оказывали на ход научной работы, по глубине и оригинальности их обобщающей мысли" (Вернадский, 1903). Стоит также отметить, что В.И. Вернадский ставил своего учителя, В.В. Докучаева, в ряд величайших ученых XIX в.: "Максвелл, Лавуазье, Ампер, Фарадей, Дарвин, Докучаев, Менделеев и многие другие охватывали огромные научные выявления, творчески создаваемые в полном сознании их основного значения для жизни, но неожиданные для их современников" (Вернадский, 1977).

В.В. Докучаев развивал и обосновывал идею генезиса почв, т.е. их образования как естественных тел. Этот же принцип он отстаивал и при изучении минералов. Лучшей характеристикой научного кредо В.В. Докучаева служат его собственные слова: "Изучались, главным образом, отдельные тела — минералы, горные породы, растения и животные — явления, отдельные стихии — огонь (вулканизм), вода, земля, воздух, в чем, повторяем, наука и достигла удивительных результатов, но не их генетическая, вековечная и всегда закономерная связь, какая существует между силами, телами и явлениями, между живой и мертвой природой, между растительным, животным и минеральным царствами, с одной стороны, человеком, его бытом и даже духовным миром — с другой. А между тем, именно эти соотношения, эти закономерные взаимодействия и составляют сущность познания естества, ядро истинной натурфилософии — лучшую и высшую прелесть естествознания" (Докучаев, 1899).

Идеи В.В. Докучаева о связи между живой и мертвой природой и духовным миром человека были блестяще развиты его гениальным учеником и последователем, акад. В.И. Вернадским в его учении о биосфере и, особенно, ноосфере. Они особенно актуальны сейчас, когда человечество переосмысливает свое место и роль в материальном и духовном мире.

Автор благодарен доц. Д.А. Петрову за ценные замечания при подготовке статьи к печати.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вернадский В.И. Страница из истории почвоведения: (Памяти В.В. Докучаева) // Научное слово. **1903**. № 6. С. 3–24.

Вернадский В.И. Размышления натуралиста: научная мысль как планетарное явление. Кн. 2. М.: Наука. **1977**. 191 с.

Вернадский В.В., Курбатов С.М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М.-Л.: ОНТИ, **1937**. 377 с.

Докучаев В.В. О наносных образованиях по речке Качне Сычёвского уезда Смоленской губернии // Труды Санкт-Петербургского общества естествоиспытателей. **1872**. Т. 3. С. XXIX–XXXIII.

Докучаев В.В. Перлитовый кварцит с берега реки Лены // Записки Имп. СПб минерал. общ. **1874**. Ч. 9. С. 92–95.

Докучаев В.В. Способы образования речных долин Европейской России // Труды Санкт-Петербургского общества естествоиспытателей. **1878**. Т. 9. С. I—IV. 1–221.

Докучаев В.В. Минералогия (лекции, 1880–1881 акад. год) / Сост. Н. А. Падарин. СПб., **1881**. 338 с.

Докучаев В.В. Русский чернозем [отчет Вольному экономическому обществу]. СПб.: тип. Деклерона и Евдокимова, **1883**. 376 с.

Докучаев В.В. Минералогия (лекции, 1883/1884 акад. год). СПб.: изд. Семенкова и Сидорского, **1884**. 533 с.

Докучаев В.В. Минералогия (лекции, 1884/1885 акад. год). СПб.: изд. Луценко, **1885**. 616 с. Докучаев В.В. Минералогия (лекции, 1890/1891 акад. год). СПб.: изд. Щуканова, **1891**. 567 с. Докучаев В.В. Кристаллология (лекции). СПб.: изд. П. Засецкий, **1885**. 376 с.

Докучаев В.В. Кристаллография (лекции). Спо.: изд. п. засецкий, 1005. 570 с. Докучаев В.В. Кристаллография (лекции, 1886/1887 акад. год). СПб.: лит. Гробовой, 1887.

Докучаев В.В. Кристаллография (лекции, 1886/1887 акад. год). СПо.: лит. Гробовой, 1887. 445 с.

Докучаев В.В. О выветривании минералов (лекции, 1887/88 учеб. г.) / Сост. К.Д. Глинка. **1888**. 156 с. (рукопись; хранится в библиотеке Почвенного ин-та РАН).

Докучаев В.В. Кристаллография (лекции, 1890/1891 акад. год). СПб.: лит. Гробовой, 1891. 331 с.

Докучаев В.В. Пузыревский Платон Алексеевич / Биографический словарь профессоров и преподавателей С.-Петербургского университета. (1869—1894). Т. 2. СПб.: тип. Б. Вольфа, **1898**. С. 140—142.

Докучаев В.В. К вопросу о соотношениях между живой и мертвой природой // С.-Петербургские ведомости. 1898. № 41. 11 фев.

Докучаев В.В. К учению о зонах природы: Горизонтальные и вертикальные почвенные зоны. СПб.: тип. СПб Градоначальства, **1899**. 28 с.

Докучаев В.В. О зональности в минеральном царстве. Предварительное сообщение // Записки Имп. СПб минерал. общ. **1899а**. Ч. 37. С. 145–158

Докучаев В.В. К вопросу о репетекских гипсах // Записки Имп. СПб минерал. общ. **18996**. Ч. 37. С. 343–357.

Докучаев В. В., Глинка С. Ф. Краткий курс минералогии. СПб.: Ин-т гражд. инж., **1885**. 163 с. Карпинский А.П. Сообщение о смерти В.В. Докучаева // Записки Имп. СПб минерал. общ.

1903. Ч. 41. № 2. Проток. С. 38–39. *Курбатов С.М.* История кафедры минералогии Ленинградского государственного универ-

ситета. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1972. 88 с.

Кухаренко А.А. Кафедра минералогии / Геологический факультет Ленинградского университета. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, **1969**. 192 с.

Отоцкий П.В. Жизнь В.В. Докучаева // Почвоведение. **1903**. Т. 5. № 4. С. 319–342

Соловьев С.П., Доливо-Добровольский В.В. История Всесоюзного минералогического общества и его роль в развитии геологических наук. СПб: Наука, **1992**. 334 с.

Страницы автобиографии В.И. Вернадского. М.: Наука, 1981. 347 с.

Шилова Е.И. Докучаев в Петербургском университете // Вестн. ЛГУ. 1948. № 7. С. 125–130

V.V. Dokuchaev as a Mineralogist (on the 175th Anniversary)

V. G. Krivovichev*

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

Vasily Vasilyevich Dokuchaev (1846–1903) – an outstanding Russian soil scientist, geologist and mineralogist, author of the famous work "Russian Chernozem" (1883), established the scientific basis of the soil science. He considers the soil as a natural body having its own genesis and its own history of development. The bedrock becomes soil under influence of a

series of soil-forming factors (climate, vegetation, parent material, relief and age). At the same time, Dokuchaev's biographers often ignore the fact that he was a professor and head of the Department of Mineralogy (1881–1897) at St. Petersburg University. During 17 years, he taught crystallography and mineralogy, published summaries of his lectures (actually textbooks) on these disciplines and did manage to lay the foundations for a new scientific direction in the science – genetic or dynamic mineralogy. In 1890 for his contribution to mineralogical science, V.V. Dokuchaev was elected the Honorary Member of the Imperial St. Petersburg Mineralogical Society (now the Russian Mineralogical Society). The new mineral species dokuchaevite was named in honor of Professor Vasily Vasili'evich Dokuchaev.

Keywords: genetic mineralogy, soil, soil science, history of science, V.V. Dokuchaev, P.A. Puzyrevsky, V.I. Vernadsky

REFERENCES

Dokuchaev V.V. Alluvial formations on the river Cacne of Sychevsky district of Smolensk province. Proc. St.-Petersburg Soc. of Natural Scientists. **1872**. Vol. 3. P. XXIX–XXXIII (in Russian).

Dokuchaev V.V. Perlite quartzite from the shore of the Lena river. Proc. Imp. St.-Petersburg Miner. Soc. 1874. Part 9. P. 92–95 (in Russian).

Dokuchaev V.V. Methods of formation of river valleys in European Russia. Proc. St.-Petersburg Soc. of Natural Scientists, **1878**. Vol. 9. P. 1–221 (in Russian).

Dokuchaev V.V. Mineralogy (1880-1881 academic year). Saint-Petersburg, 1881. 338 p. (in Russian).

Dokuchaev V.V. Russian Chernozem (Report to the Free Economic Society). Saint-Petersburg: Decleron and Evdokimov, **1883**. 376 p. (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. Mineralogy (Lectures, 1883/1884 acad. year). Saint-Petersburg: Semenkov and Sidorsky, **1884**. 533 p. (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. Mineralogy (Lectures, 1884/1885 acad. year). Saint-Petersburg: Lutsenko, 1885. 616 p. (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. Kristallologiya: (Lectures). Saint-Petersburg: P. Zasetsky, **1885**. 376 p. (*in Russian*). Dokuchaev V.V., Glinka S.F. Short course of mineralogy. Saint-Petersburg: Institute of Civil Engineering, **1885**. 163 p. (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. Crystallography (Lectures, 1886/1887 acad. year). Saint-Petersburg: Grobovoy, 1887. 445 p. (in Russian).

Dokuchaev V.V. On the weathering of minerals (Lectures, 1887/88 academic year). **1888**. 156 p. (manuscript; kept in the library of the Soil Institute of the Russian Academy of Sciences). (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. Crystallography (Lectures, 1890/1891 acad. year). Saint-Petersburg: Grobovoy, 1891. 331 p. (in Russian).

Dokuchaev V.V. Mineralogy (Lectures, 1890/1891 acad. year). Saint-Petersburg: Mukanov, 1891. 567 p. (in Russian).

Dokuchaev V.V. Puzyrevsky Platon Alekseevich / Biographical dictionary of professors and teachers of Saint-Petersburg University. (1869–1894). Vol. 2. Saint-Petersburg: B. Wolf, **1898**. P. 140–142 (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. On the question of the relations between the living and the dead nature. Saint-Petersburg Vedomosti, **1898**. N 41. 11 Feb.

Dokuchaev V.V. To the teachings of the zones of nature: the horizontal and vertical soil zones. Saint-Petersburg: Saint-Petersburg City Administration, **1899**. 28 p. (*in Russian*).

Dokuchaev V.V. On zoning in the mineral kingdom. Preliminary report. Zapiski Imp. St. Petersburg miner. Soc. 1899a. Part 37. P. 145–158 (in Russian).

Dokuchaev V.V. To the question of Repetek gypsum. Proc. Imp. St.-Petersburg Miner. Soc. 1899b. Part 37. P. 343–357 (in Russian).

Kukharenko A.A. Department of Mineralogy / In Faculty of Geology, Leningrad University. Leningrad: Leningrad University, **1969**. 192 p. (*in Russian*).

Kurbatov S.M. History of the Department of Mineralogy of the Leningrad State University. Leningrad: Leningrad University, **1972**. 88 p. (*in Russian*).

Ototsky P.V. The Life of V.V. Dokuchaev. Potschvovedenie (Soil science). 1903. Vol. 5. N 4. P. 319–342 (in Russian).

Pages of V.I. Vernadsky's autobiography. Moscow: Nauka, 1981. 347 p. (in Russian).

Shilova E.I. Dokuchaev at the St. Petersburg University. Vestnik of Leningrad State University. 1948. N 7. P. 125–130 (in Russian).

Solov'ev S.P., Dolivo-Dobrovolsky V.V. History of the All-Union Mineralogical Society and its role in the development of geological sciences. Saint-Petersburg: Nauka, **1992**. 334 p. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Page from the history of Soil science (In memory of V.V. Dokuchaev). *Nauchnoe slo-vo.* **1904**. P. 5–26 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Reasoning of a naturalist: scientific thought as a planetary phenomenon. Book 2. Moscow: Nauka, **1977**. 191 p. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Works on the history of Science in Russia. Moscow: Nauka, 1988. 484 p. (in Russian).

Vernadsky V.V., Kurbatov S.M. Terrestrial silicates, aluminosilicates and their analogues. Moscow-Leningrad: ONTI, **1937**. 377 p. (*in Russian*).

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovsky Y.S., Wenzel T., Spratt J. Dokuchaevite, $Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3$, a new mineral with remarkably diverse Cu^{2+} mixed-ligand coordination environments. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. P. 749–755.

= ИСТОРИЯ НАУКИ =

ПАМЯТНЫЕ СОБЫТИЯ И ДАТЫ ЖИЗНИ АКАДЕМИКА Н.П. ЮШКИНА (К 85-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

© 2021 г. д. чл. А. М. Асхабов¹, поч. чл. Ю. Б. Марин^{2, *}

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия ²Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 109106 Россия *e-mail: yubmarin@yandex.ru

> Поступила в редакцию 30.03.2021 г. После доработки 02.04.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

В статье акцентировано внимание на памятные события и даты (через каждые пять лет) из жизни акад. Н.П. Юшкина, сыгравшие важнейшую роль в судьбе ученого.

Ключевые слова: Н.П. Юшкин, геолог и минералог, памятные события и даты жизни **DOI**: 10.31857/S0869605521030023

Академик Николай Павлович Юшкин, несомненно, относится к числу крупнейших российских минералогов, ученым энциклопедического размаха, внесшим неоспоримый вклад в науку. Он родился 85 лет назад (20 мая 1936 г. в д. Ивангора Калининской, ныне Тверской, области), рано проявил интерес к науке, еще в студенческие годы начал публиковаться. Природная одаренность и невероятная работоспособность способствовали быстрому восхождению к вершинам науки и карьерному продвижению. Его жизнь и деятельность – поразительный пример преданного служения науке и высочайшей результативности.

Опубликовано много разнообразных материалов, в том числе монография¹, характеризующих его жизнь, научную деятельность и наследие. К 80-летию со дня рождения была издана книга "Академик Николай Павлович Юшкин"². Здесь мы лишь обратим внимание на памятные события и даты (через каждые пять лет) из жизни Н.П. Юшкина, сыгравшие важнейшую роль в судьбе ученого.

Первая такая дата — 1956 г. (Н.П. Юшкину 20 лет) — начало его трудовой деятельности в Шорсуйской геологоразведочной партии треста "Средазгеохимразведка", куда он был распределен после окончания Кировского горно-химического техникума и где начались его первые серьезные научные исследования.

Переломным событием стал переезд в 1961 г. в г. Сыктывкар и начало работы в Институте геологии Коми филиала АН СССР (ныне – Коми научный центр УрО РАН). К этому времени он был уже сформировавшимся специалистом с разносторонними научными интересами, автором нескольких десятков работ, состоял в научной переписке с выдающимися отечественными минералогами, в т.ч. профессорами Д.П. Григорьевым и И.И. Шафрановским, которых считал своими неформальными учителями. Вот, что писал И.И. Шафрановский в своем рекомендательном письме в связи с переездом Ни-

¹ Николай Павлович Юшкин / Сост. Л.А. Овчинникова и др.; Авторы вступ. статьи: Д.В. Рундквист, А.М. Асхабов, Е.П. Калинин. 2-е изд., доп. М.: Наука, 2011. 255 с.

² Академик Николай Павлович Юшкин (к 80-летию со дня рождения) / Отв. редактор А.М. Асхабов. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2016. 208 с.

колая Павловича в Сыктывкар: "... с несомненностью видно, что в лице Н.П. Юшкина мы имеем дело с многообещающим молодым научным работником, очень пытливым, пристально вглядывающимся и вдумывающимся в природные процессы и хорошо умеющим отметить и описать все, достойное внимания и интереса в этих процессах". В Институте геологии он был принят на должность старшего лаборанта и активно включился в работу в новом для себя регионе.

В 1966 г. после окончания заочно геологоразведочного факультета Ташкентского политехнического института занял должность младшего научного сотрудника. Годы с 1966 по 1971 были для Николая Павловича годами стремительного взлета после удивительной истории с защитой кандидатской диссертации, ставшей докторской, публикации крупной монографии "Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях", удостоенной премии Ленинского комсомола.

В 1971 г. он уже – старший научный сотрудник, награжден орденом Трудового Красного Знамени, возглавляет областной Совет молодых ученых, Комиссию ЦК ВЛКСМ по новым научным центрам. К этому времени Н.П. опубликовал ряд работ, обозначивших пути дальнейшей эволюции научных интересов его и его учеников и послуживших основой для научно-организационных шагов.

18 мая 1971 г. Николай Павлович организовал в Институте геологии лабораторию генетической и экспериментальной минералогии. Первоначально предложенный им вариант "лаборатория генетико-информационной минералогии" академическому начальству показался не совсем понятным. Тем не менее, проблема генетической информации в минералах все же стала ключевой для новой лаборатории. В 1971 г. началось и издание сразу получивших признание "Сыктывкарских минералогических сборников".

С 1976 г. в Сыктывкаре по инициативе Н.П. Юшкина проводятся международные и всероссийские совещания, конференции и семинары по актуальным проблемам минералогии, которые в наши дни трансформировались в Юшкинские чтения. Значительным событием 1976 г. стала экспедиция на Новую Землю. Этот год был для Николая Павловича очень удачным в плане участия в различных экспедиционных и полевых исследованиях в США, Болгарии, Италии, Испании. К этому времени он завершил разработку теории генетико-информационной минералогии, редакционную подготовку проходила фундаментальная монография "Теория и методы минералогии", ставшая вехой в отечественной минералогической науке и выведшая Н.П. Юшкина в первые ряды теоретиков минералогии.

1981 г. ознаменовался для Н.П. крупными обобщениями в области кристалломорфологической эволюции минералов. Современная минералогия обогатилась новыми эволюционными представлениями, расширились и были подвергнуты критическому анализу и обобщению накопившиеся данные об эволюции минерального мира. В конце этого года на базе лаборатории генетической и экспериментальной минералогии был сформирован Отдел минералогии в составе двух лабораторий: региональной минералогии и экспериментальной минералогии. Центр российских минералогических исследований в нашей стране стал перемещаться в Сыктывкар, где сформировалась оригинальная научная школа с целым рядом новых направлений минералогии и кристаллографии.

В 1986 г. Н.П. Юшкин начал реализовывать крупный проект по минералогии Урала. Совместно с коллегами (О.К. Ивановым, В.А. Поповым) опубликовал монографию "Введение в топоминералогию Урала". Позже были изданы еще две книги под названием "Минералогия Урала". Н.П. Юшкину присвоено звание "Заслуженный деятель науки РСФСР". В 1986 г. он удостоен премии АН СССР и Болгарской АН за лучшие совместные исследования. В этом же году Н.П., избранный действительным членом Всесоюзного минералогического общества еще в 1960 г. и на протяжении всей жизни сохранявший трепетное и ответственное отношение к Обществу, стал предсе-



дателем его Сыктывкарского отделения, избран членом Ученого совета и Президиума ВМО (РМО) и возглавил Комиссию по поисковой минералогии и минералогическому картированию.

Главным событием 1991 г. для Н.П. Юшкина стало избрание его действительным членом Российской академии наук. С этого же года он — член Бюро отделения геологии, геофизики, геохимии и горных наук РАН. Что касается научных достижений, то в этом году Н.П. высказал ряд новых идей, в т.ч. заявил о медицинской минералогии как новом направлении минералогических исследований, на втором совещании по проблемам теоретической минералогии в Сыктывкаре (май 1991 г.) указал пути повышения престижа отечественной минералогической школы.

В 1996, юбилейном для него, году награжден орденом "За заслуги перед Отечеством" IV степени. На физико-техническом факультете Сыктывкарского государственного университета основал и возглавил кафедру геологии. Из научных достижений этого года наиболее важным было формирование концепции углеводородной кристаллизации жизни, в которой полимерные кристаллы твердых углеводородов рассматривались как предбиологические организмы. На этой основе сформировалась новая теория происхождения жизни. В 1996 г. Сыктывкарская минералогическая школа была официально признана ведущей научной школой России с главным направлением исследований "Механизмы и эволюция минералообразования в истории Земли, взаимодействие и коэволюция живого и минерального миров".

В 2001 г. Н.П. Юшкин удостоен Государственной премии в области экономики за цикл работ "Создание научных основ мобилизации производительных сил Республики Коми в период перехода к рыночной экономике и разработка научной стратегии вхождения в XXI век". На конференции Международной комиссии по истории геологических наук (INHIGEO) в Португалии выступил с обобщающим докладом "Минералогия России: главные этапы, факторы и закономерности развития".

В 2006 г. Н.П. исполнилось 70 лет. Он награжден орденом "За заслуги перед Отечеством" III степени, получил Благодарственное письмо от Президента РФ за заслуги в развитии фундаментальной науки, организаторскую и педагогическую деятельность. Ему присуждена Российская премия поощрения высших достижений в области науки "Триумф", присвоено звание "Почетный гражданин города Сыктывкара". К 70-летию издана книга "Н.П. Юшкин: труд, поиск, жизнь", в которой опубликованы его избранные научные и публицистические работы.

И, наконец, 2011 г. – в год 75-летия Н.П. Юшкин отмечен рядом наград: телеграммой от Президента РФ с поздравлениями и высокой оценкой вклада в развитие российской науки, награжден знаком отличия "За заслуги перед Республикой Коми", медалями "Академик А.Л. Яншин", им. акад. И.И. Артоболевского "За заслуги в просветительской деятельности". Участвовал в работе ряда конференций, в т.ч. в Международной конференции "Instruments, Methods and Missions for Astrobiology XIV" в Сан-Диего (США). На конференции "Развитие академической науки на родине Ломоносова" в Архангельске сделал доклад "М.В. Ломоносов – основоположник российской минералогии".

Приведенный обзор охватывает всего лишь 1/5 его жизни и деятельности... Н.П. Юшкин все ещё продолжает удивлять нас!

Memorial Events and Dates of the Life of Academician N.P. Yushkin (to his 85th Anniversary)

A. M. Askhabov^a and Yu. B. Marin^{b, *}

^a Institute of Geology, Komi Science Centre Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia ^b Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia *e-mail: yubmarin@yandex.ru

Academician Nikolay Pavlovich Yushkin (1936–2012) belongs, undoubtedly, to the most prominent Russian mineralogists, the scientist of encyclopedically wide overview, with an evident innovation in the science of mineralogy. In 1971 Nikolay Pavlovich has organized the laboratory of Genetic and Experimental Mineralogy in the Institute of Geology of the Komi Scientific Center. He carried out numerous field expeditions in many regions of Russia, in USA, Bolgaria, Italy, Spain, and other countries. He edited two books of the "Urals Mineralogy". In 1991 he has been elected the permanent member of the Russian Academy of Sciences. Due to his achievements, the up-to-date Mineralogy become enriched in new evolutionary approaches, with critical analysis and generalization of accumulated data on the mineral world evolution. Probably, the most important was his concept of the hydrocarbon crystallization of the Life, in which polymeric crystals of hard hydrocarbons were looked like the pre-biologic live-beings. This concept becomes the base for the new theory of the Life origin. In 1996 the Syktyvkar mineralogical school becomes officially approved as the leading scientific school in Russia, with the major research direction "Mechanisms and evolution of mineral-forming processes in history of Earth, interactions and co-evolution of the Live and Mineral worlds". The paper attracts attention to memorial events and dates (by 5-years periods) in the life of Academician N.P. Yushkin, to events having the key role in his scientific destiny.

Keywords: N.P. Yushkin, geologist and mineralogist, memorial events, dates of life
= МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ =

ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ КОРУНДА ОТ СОСТАВА ПРИМЕСЕЙ

© 2021 г. Е.С.Сорокина^{1, 2, *}

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия

² Майнцский университет им. Иоганна Гутенберга, Johannes Gutenberg University Mainz D 55099, Mainz, Germany

*e-mail: elensorokina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.01.2021 г. После доработки 23.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

В статье представлены результаты исследований, показывающие, что изменение морфологии корунда связано с различным диапазоном содержаний примесей хрома и железа. Ионы Cr^{3+} , превышающие по размеру ионы Al^{3+} , при вхождении в кристаллическую структуру корунда, удлиняют ее вдоль оси *с*. Совместное вхождение ионов Cr^{3+} и Fe^{3+} приводит к наиболее быстрому росту граней дипирамиды. Более высокое содержание микропримеси железа по сравнению с хромом (3 : 1 и более) приводит к более быстрому росту граней дипирамиды.

Ключевые слова: корунд, габитус, простые формы, элементы-примеси **DOI:** 10.31857/S0869605521030102

введение

Корунд α -Al₂O₃ кристаллизуется в тригональной сингонии в дитригонально-скаленоэдрическом классе. Кристаллическая структура минерала определена Л. Полингом и С. Хендриксом (Pauling, Hendricks, 1925). Пространственная группа корунда $R\overline{3}c$, параметры элементарной ячейки a = 4.754 Å, c = 12.982 Å, Z = 6, V = 254.25 Å³, количество атомных позиций на полную ячейку P/U = 30. Структура минерала состоит из атомов кислорода, слагающих ее по принципу плотнейшей гексагональной упаковки с повторной укладкой в каждом третьем слое. Меньшие по размеру ионы алюминия локализованы в 2/3 от общего количества октаэдрических пустот между плотноупакованными ионами кислорода. Остальные 1/3 пустот вакантны (Балицкий, Лисицына, 1984). Al–O октаэдры принадлежат циклической группе симметрии C_{3v} . Расстояние между атомами в паре Al–O составляет 1.856 и 1.972 Å. Они связаны общей плоскостью, параллельной [0001]. Атом алюминия находится только в одном октаэдре и незначительно смещен относительно его середины (рис. 1).

Кристаллический облик корунда различный, встречается более 75 сочетаний простых форм кристаллов. Однако две вариации последних считаются наиболее распространенными в природе (Сорокина, 2011). Для первого типа (рис. 2) характерно наличие большой грани пинакоида *с* (0001) в сочетании с шестью гранями призмы *z* (2241) и шестью гранями положительного ромбоэдра *r* (1011) либо двенадцать граней пирамиды ω (14 14 28 3) по шесть сверху и снизу. Для другого вида характерны кристаллы с



Рис. 1. Кристаллическая структура корунда. Голубым цветом показаны атомы кислорода, красным – атомы алюминия.

Fig. 1. Corundum crystal structure, where blue balls are oxygen atoms and red balls are aluminium atoms.

гранями ромбоэдра r (1011), осложненные гранью пинакоида c (0001) и призмы a (1120). Кристаллы первого вида типичны для рубина (разновидности корунда, окрашенной ионами Cr^{3+}), кристаллы второго вида — для сапфира (разновидности корунда, окращенной ионами Fe^{3+} или Fe^{2+} и Ti^{4+}).

Примеры рядов форм кристаллов корунда и других минералов из природных парагенезисов, образовавшихся в средах, различающихся по кислотно-щелочным свойствам, предложены В.А. Поповым (2011). Тем не менее, факторы, влияющие на изменчивость морфологии минерала остаются в большинстве случаев весьма спорными. В статье представлены результаты исследований морфологии кристаллов корунда из месторождений Африки, Юго-Восточной Азии и России, выполненные в 2007–2021 гг. и частично опубликованные в более ранних работах автора (Сорокина, 2011; Сорокина и др., 2012; Sorokina et al., 2016; Litvinenko et al., 2020; Sorokina et al., 2021).

Ранее (Сорокина и др., 2012) были описаны факторы, влияющие на морфологию кристаллов корунда на месторождении Снежное (Памир). Среди них, кроме химического состава минерала, были выделены pH среды, рост в стесненных условиях, влияние силы тяжести, приводящие к искажению габитуса кристаллов корунда и образованию уплощенных форм. Для данной статьи были отобраны образцы минерала, характеризующиеся "свободным" ростом при относительно стабильных условиях. Под "свободным" ростом понимается рост кристаллов, взвешенных в магме или водном растворе (Краснова, Петров, 1995). Кристаллы, характеризующиеся скелетными формами, зарождающиеся на стенках или подложках, а также растущие в стесненных условиях, в том числе в пористых средах, не рассматривались. Под "стабильными" условиями понимались следующие условия роста (Краснова, Петров, 1995): 1) постоян-



Рис. 2. Основные формы нахождения кристаллов корунда в природе. **Fig. 2.** Corundum crystals forms common found in nature.

ные соотношения скоростей роста разных граней, 2) постоянство химического состава кристалла внутри сектора роста в направлении нормали к соответствующей грани, отсутствие зональности и секториальности. Следует отметить, что наличие зональности не обязательно свидетельствует о непостоянстве условий. При стабильности внешних условий существует ряд причин, которые приводят к колебанию скоростей роста (Краснова, Петров, 1995). Поэтому для исследования были выбраны зональные кристаллы корунда только из тех месторождений, которые характеризовались химической гетерогенностью при стабильных P-T условиях роста (Sorokina et al., 2016, Sorokina et al., 2021).

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были отобраны кристаллы корунда с различной морфологией из месторождений разных генетических типов: 1) метаморфических месторождений в мраморах (Люк Ен, Вьетнам; Снежное, Таджикистан) и гнейсах (Морогоро, Танзания; Хит-остров, Карелия), 2) контактово-метасоматических месторождений в плагиоклазовых породах (Гитонга Пит и Аква майн, Кения) и скарнах (Андранондамбо, Мадагаскар), 3) магматического месторождения в сиенит-пегматитах (Ильменские горы, Россия).

Из отобранных кристаллов корунда были изготовлены пластины, ориентированные перпендикулярно и параллельно оси *с*. Содержания типичных для корунда примесей Cr, Ti, V, Fe, Ga, Mg (Emmet et al., 2017) определялись методом LA-ICP-MS и

электронно-зондового микроанализа (ЕМРА) в Институте наук о Земле Университета им. Иоганна Гутенберга г. Майнц (Германия) на базе квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500се в сочетании с лазером ESI NWR193, а также на электронном микроскопе JEOL JXA 8200 с волновым спектрометром. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток пучка 20 нА, время измерения: 20 с для Al, 80 с для Si, 100 с для Ti, Cr, Mn и Fe, 200 с для V и Ga. Диаметр зонда – 3 мкм. Природные и синтетические стандартные образцы: Al₂O₃ для Al, Cr₂O₃ для Cr, Fe₂O₃ для Fe, GaAs для Ga, MgO для Mg, MnTiO₃ для Ti, металлический V для V и волластонит для Si. Поправка на измерения применена для Ti > V и V > Cr. Пределы обнаружения измеряемых элементов: Ті 60 мкг/г, V 118–446 мкг/г, Ga 132–472 мкг/г, Fe 74-76 мкг/г, Cr 220-370 мкг/г, Mn 58-224 мкг/г, Mg 90-256 мкг/г. LA-ICP-MS измерения проводились по профилям, параллельным профилям ЕМРА с использованием лазера ESI NWR193 ArF в сочетании с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 7500се. Забор проб для анализов проводился лазером с пучком 70 мкм при частоте повторения 10 Гц и плотности энергии примерно 3.0 Дж/см². Время разогрева/фона составляло 15 с, время выдержки – 30 с и время промывки – 20 с. Синтетическое стекло NIST SRM 612 использовалось в качестве стандартного образца для калибровки с предпочтительными значениями для NIST SRM 612 в базе данных GeoReM. Применялось синтетическое стекло NIST SRM 610 и базальтовое стекло USGS BCR-2G в качестве материалов для контроля качества (ОСМ). Разрешенный во времени спектр обрабатывался с помощью программы GLITTER 4.4.1 (www.glitter-gemoc.com, Университет Маккуори, Сидней, Австралия) с использованием ²⁷Al в качестве внутреннего стандарта и содержания Al_2O_3 , определенного с помощью метода EMPA для образцов корунда. Измеренные концентрации для QCM не превышают 15% от предпочтительных значений для QCM в базе данных GeoReM. Средние пределы обнаружения рассчитывались из измерений стандартных образцов (мкг/г): Mg 2.2, Ti 3.8, V 0.2, Mn 1.0, Ga 0.2 и Cr 3.2. Из-за полиатомных интерференций при измерении Fe в атмосфере аргона и кислорода концентрации этого элемента указаны только по данным ЕМРА. Для образцов с видимой цветовой зональностью были получены фотолюминесцентные карты по методике (Häger, Dung, 2000) с помощью рамановского спектрометра Horiba Yobin Yvon HR800 в сочетании с микроскопом Olympus BX41 и автоматическим ХҮZ-столиком. Использовался красный гелий-неоновый лазер с $\lambda = 633$ нм (поляризованный во время измерений) при увеличении ×50 для диапазона измерений 697–709 нм. Относительное содержание хрома определялось с использованием соотношения пиков N-линий примерно около 701.55 к 707.2 нм (Häger, Dung, 2000). Спектрометр был откалиброван для длины волны около 520.7 см⁻¹ с использованием Si в качестве эталона.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Физические свойства изученных кристаллов оказались близкими к свойствам кристаллов корунда из других месторождений (Hughes, 2017). Коэффициенты преломления $n_0 = 1.762 - 1.765$, $n_e = 1.772 - 1.775$, величина двупреломления составляет 0.008–0.009. Удельный вес колеблется в пределах от 3.99 до 4.02 г/см³.

Исследованные образцы имеют различную окраску. Неоднородный ярко-красный цвет со слегка лиловым оттенком до красновато-розового наблюдается у рубинов из мраморов Вьетнама (месторождение Люк Йен). Близкую окраску имеют кристаллы корунда из Таджикистана. Рубины из месторождения Хит-остров (Карелия) имеют темно-красный цвет. Кристаллы из Кении (месторождение Мангари-Аква майн и Гитонга Пит) зональные по окраске с ярко-красной каймой и белой центральной частью (рис. 3). Зональность этих кристаллов местами связана с игольчатыми микровключениями рутила, локализованными вдоль оси *с* кристаллов корунда. Допол-

нительно были исследованы сапфиры розового цвета из Танзании (месторождение Морогоро). Сапфиры из Мадагаскара (месторождение Андранондамбо) имеют синефиолетовый и серо-голубой цвета, сходные с окраской кристаллов корунда из Ильменских гор (копь 298). В последнем случае кристаллы зональны с темно-коричневым центром и серо-голубой промежуточной и краевой зонами.

При исследовании химического состава корунда было обнаружено, что вариации примесного состава минерала связаны с изменчивостью его морфологии и цветовых характеристик (рис. 4). Кристаллы корунда из Аква майн и Гитонга Пит (Кения) имеют сходный механизм роста: процесс накопления хрома демонстрирует колебательное поведение с увеличением содержаний примеси на заключительных этапах кристаллизации. Габитус и цвет минерала варьируют от белого и дипирамидального в центральной части кристаллов (Cr < 500–1000 мкг/г) до красного и призматического в краевых частях кристаллов (Cr > 1500 мкг/г) (Sorokina et al., 2016). Наблюдались розовый цвет и комбинации габитусных форм (дипирамидальной, призматической или дипирамидально-призматической) с концентрацией Cr от 500 до 1300–1500 мкг/г (рис. 3). Фотолюминесцентное картирование ионов Cr^{3+} выявило более высокое содержание хрома в области красноокрашенной каймы кристаллов, тогда как самое низкое содержание хрома было обнаружено в их белой, центральной части (рис. 3).

Сходные результаты были получены для кристаллов корунда розового и красного цвета из месторождения Люк Йен (Вьетнам). Более низкие концентрации хрома (около 1000 мкг/г) здесь характерны для отдельных участков кристаллов розового цвета с тенденцией к образованию дипирамидных граней. Более высокие содержания (>1500 мкг/г) связаны с призматическими участками кристаллов, окрашенными в ярко-красный цвет (рис. 4).

В ярко-красных призматических кристаллах из месторождения Снежного (Таджикистан) зафиксированы содержания Cr 800–4700 мкг/г и Fe 400–600 мкг/г. В розовом корунде месторождения Морогоро (Танзания), кристаллы которого отличаются дипирамидальным габитусом, содержания примесей составляют: Cr 500–700 мкг/г, Fe ~ 700 мкг/г (рис. 4). В призматических кристаллах из Хит-острова (Карелия) содержание Cr составляет 900–1800 мкг/г, Fe – 2000–4600 мкг/г. В сине-фиолетовых ромбоэдрических корундах месторождения Андранондамбо (Мадагаскар) содержание Cr равно около 600 мкг/г, тогда как количество Fe достигает 2000 мкг/г. В зональных коричнево-синих кристаллах корунда из Ильменских гор содержание Cr оказалось ниже порога обнаружения, однако некоторое его количество (<9 мкг/г) было зафиксировано в центральной части одного из кристаллов на фотолюминесцентной карте (Sorokina et al., 2016); содержание Fe здесь варьировало от ~1800 до ~3100 мкг/г (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно полученным результатам, дипирамидальный габитус в сочетании с белым цветом выявлены в кристаллах корунда из месторождений Мангари (Гитонга Пит и Аква майн в Кении) с содержанием Cr <500 мкг/г, тогда как призматический габитус и ярко-красный цвет характерны для кристаллов корунда из кенийских и вьетнамских месторождений с содержанием Cr > 1500 мкг/г. Розовый цвет кристаллов и комбинации габитусных форм (дипирамидального, призматического или дипирамидально-призматического) связаны с содержанием Cr в корунде, варьирующим от 500 до 1500 мкг/г (Sorokina et al., 2016). Содержания Cr > 800 мкг/г и Fe < 600 мкг/г характерны для призматических розовых кристаллов корунда из месторождения Снежное в Таджикистане (Litvinenko et al., 2020). Более низкое содержание Fe (<800 мкг/г) характерно для кристаллов розового сапфира, удлиненных вдоль оси *с* из месторождения Морогоро (Танзания). Сочетание более высокого содержания Fe (>2000 мкг/г) с содержанием Cr > 900 мкг/г характерно для призматических кристаллов корунда из месторождения из месторождения и месторождения Сг > 900 мкг/г) с содержанием Сг > 900 мкг/г) с содержанием Сг > 900 мкг/г характерно для призматических кристаллов корунда из месторождения из месторождения Сг > 900 мкг/г) с содержанием Сг > 900 мкг/г характерно для призматических кристаллов корунда из месторождения из месторождения из месторождения из месторождения Сг > 900 мкг/г) с содержанием Сг > 900 мкг/г) с содержанием Сг > 900 мкг/г) с одержанием Сг > 900 мкг/г) с в месторождения из месторождения из месторождения из месторождения из месторождения из месторождения из месторождения Сг > 900 мкг/г) с консталлов корунда из месторождения Кеких кристаллов корунда из месторождения из месторождения Сг > 900 мкг/г) с консталлов корунда из месторождения



Рис. 3. Особенности состава и морфологии кристалла корунда из месторождения Гитонга Пит (Кения). По (Sorokina et al., 2016). a – кристалл корунда, ориентированный параллельно оси c (справа), и фотолюминесцентная карта распределения Cr³⁺ (слева); δ – содержания примесей Cr, V и Ga по профилю, показанному на рис. 3, a; e: – изменение габитуса того же кристалла в процессе роста.

Fig. 3. Features of composition and morphology of the corundum crystal from the Gitonga pit (Kenya). Modified after Sorokina et al., 2016.

Хит-остров (Карелия). Ромбоэдрическая форма и сине-фиолетовый цвет наблюдались при содержаниях Cr < 500 мкг/г и Fe > 2000 мкг/г в сапфирах Андранондамбо из Мадагаскара (Sorokina et al. 2016). В то же время пинакоидальный габитус оказался характерен для зональных коричнево-синих кристаллов корунда из Ильменских год, содержание Fe в которых превышает 1800 мкг/г (Sorokina и др 2021). Таким образом, содержание Cr 500–700 мкг/г является пограничным для кристаллов корунда с различными габитусными формами.

Влияние химического состава на габитус корунда обусловлено различиями в адсорбции гранями кристаллов минерала тех или иных микроэлементов. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки минералов, изоструктурных корунду и являющихся крайними членами в рядах Al_2O_3 — Cr_2O_3 (эсколаит) и Al_2O_3 — Fe_2O_3 (гематит). Из табл. 1 следует, что параметр *c* в элементарной ячейке эсколаита возрастает по сравнению с корундом, однако отношение *a/c* остается примерно одинаковым. Таким образом, ионы Cr^{3+} , превышающие по размеру ионы Al^{3+} , при вхождении в кристаллическую структуру корунда, удлиняют ее вдоль оси *c* (рис. 4). Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными: добавление микропримеси хрома к Al_2O_3 при синтезе корунда приводит к росту кристаллов корунда, удлиненных вдоль

Минерал	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	a : c		
Корунд Al ₂ O ₃	4.75	12.98	1:2.733		
Эсколаит Cr ₂ O ₃	4.95	13.58	1:2.743		
Гематит Fe ₂ O ₃	5.04	13.77	1:2.274		
Ильменит Fe ²⁺ Ti ⁴⁺ O ₃	5.09	14.09	1:2.769		

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки корунда и изоструктурных ему эсколаита, гематита

	-	-	-				-	
и ильменит	ra (www	.mindat	.org)					
Table 1. Ce	ll paran	neters of	corundum,	and isostructural	eskolaite,	hematite.	and ilmenite	(www.min-

dat.org)

оси c (Hurlbut, Klein, 1985). Большее содержание ионов Fe^{3+} , также превышающих по размеру ионы Al^{3+} , по сравнению с Cr^{3+} (3 : 1 и более) приводит к изменению поверхностной энергии и, как следствие, увеличению параметров с и а элементарной ячейки корунда (табл. 1) при практически неизменном отношении a/c. Это приводит к более быстрому росту граней ромбоэдра $r(10\overline{1}1)$ и пинакоида c(0001) (рис. 4).

В ранее опубликованной работе (Surescu et al., 2010) приведены результаты рентгенодифракционного исследования нанокомпозитных материалов, изоструктурных ко-



Рис. 4. Зависимость между содержаниями примесей Сг и Fe, габитусными формами и цветом кристаллов корунда из месторождений Восточной Африки, Юго-Восточной Азии и России (Sorokina et al., 2016; Litvinenko et al., 2020; Sorokina et al. 2021; настоящая статья). Синяя и красная полосы в интервале содержаний Сг 500-700 мкг/г соответствуют переходной области между кристаллами корунда с различной морфологией и окраской.

Fig. 4. Relations between Cr and Fe trace element contents, the habit, and colour of corundum crystals from deposits in East Africa, Southeast Asia and Russia (Sorokina et al., 2016; Litvinenko et al., 2020; Sorokina et al., 2021, and unpublished author data).

рунду, с химической формулой $xCr_2O_3-(1-x)\alpha$ -Fe₂O₃, где x варьирует от 0 до 1. При уменьшении молекулярного количества Cr от 1.0 до 0.4 происходит постепенное увеличение параметров элементарной ячейки исследованных наночастиц (от 4.95 до 5.04 для параметра *a* и от 13.58 до 13.77 для параметра *c*). Этот результат согласуется с аналитическими данными, полученными в данной работе: повышение содержаний ионов Cr³⁺ и Fe³⁺ в кристаллах корунда (до 500–700 мкг/г) приводит к наиболее быстрому их росту как вдоль оси *c*, так и в поперечном направлении. В таком случае наиболее

быстро растущими гранями будут грани дипирамиды ω (14 14 28 3) (рис. 4).

Таким образом, изменение морфологии кристаллов корунда связано с различным диапазоном содержаний в них Cr и Fe.

Автор благодарит акад. Л.Н. Когарко, проф. Р.Е. Бочарникова, проф. В. Хофмейстера, д-ра Т. Хэгера, д-ра Р. Мертц-Краус за помощь в аналитических исследованиях и обсуждение результатов работы. Автор выражает признательность анонимным рецензентам, чьи комментарии улучшили рукопись. Работа поддержана стипендией им. Александра фон Гумбольдта и ГЕОХИ РАН (№ темы 0137-2019-0014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балицкий В.С., Лисицына Е.Е. Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М.: Недра, **1984.** 158 с.

Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. Санкт-Петербург: Невский курьер, **1997**. 228 с.

Сорокина Е.С. Онтогения и качество ювелирного рубина месторождений Центральной и Юго-Восточной Азии. Дисс. ... канд. г.-м. наук. М., 2011. 164 с.

Сорокина Е.С., Ожогина Е.Г., Якоб Д.Е., Хофмейстер В. Некоторые особенности онтогении корунда и качество рубина месторождения Снежное, Таджикистан (Восточный Памир) // ЗРМО. **2012**. № 6. С. 95–103.

Попов В.А. Практическая генетическая минералогия. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. С. 167.

Relations Between Morphology of Corundum and Trace Element Composition

E. S. Sorokina^{*a*, *b*, *}

^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ^bJohannes Gutenberg University Mainz, Mainz, Germany *e-mail: elensorokina@mail.ru

The paper displays results of the study, which show that changes of corundum morphology are directly linked with various ranges of minor Cr and Fe contents. Cr^{3+} ions, being larger than Al^{3+} ions, entering in the crystal structure make it elongated along the axis *c*. The mutual entering of Cr^{3+} and Al^{3+} ions leads to the accelerated growth of the dipyramidal faces. The larger content of minor Fe, as related the Cr one (3 : 1 and more) put forward to the quicker growth of rhombohedron and the *c* pinacoid faces.

Keywords: corundum, morphology, crystal simple forms, minor elements

REFERENCES

Balitsky V.S., Lisitsyna E.E. Synthetic analogues and imitations of natural gemstones. Moscow: Nedra, **1984**. 158 p. (*in Russian*).

Emmett J., Stone-Sundberg J., Guan Yu., Ziyin S. The role of silicon in the color of gem corundum. *Gems Gemol.* **2017**. N 53. P. 42–47.

Häger T., Dung P.T. Quantitative fluoreszenz-Spektroskopie an natürlichen und synthetischen rubinen. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. Beihefte zum European Journal of Mineralogy. 2000. Vol. 12. N 1. P. 72 (in German).

Hughes R.W. Ruby and sapphire: a gemologist's guide. RWH Publishing/Lotus Publishing, 2017. 816 p.

Hurlbut C.S., Klein C. Manual of Mineralogy. New York: Wiley, 1993. 681 p.

Krasnova N.I., Petrov T.G. Genesis of mineral individuals and aggregates. Saint-Petersburg: Nevskiy kur'er, **1997**. 228 p. (*in Russian*).

Litvinenko A.K., Sorokina E.S., Häger T., Kostitsyn Y.A., Botcharnikov R.E., Somsikova A.V., Ludwig T., Romashova T.V., Hofmeister W. Petrogenesis of the Snezhnoe Ruby Deposit, Central Pamir. Minerals. **2020.** Vol. 10. 478. P. 1–22.

Pauling L., Hendricks S.B. The crystal structures of hematite and corundum. J. Am. Chem. Soc. 1925. N 47. P. 781–790.

Popov V.A. Practical genetic mineralogy. Ekaterinburg: Ural Branch RAS, **2011**. 167 p. (*in Russian*). Sorescu M., Diamandescu L., Tarabasanu-Mihaila D., Krupa S., Feder M. Iron and chromium mixed-oxide nanocomposites. Hyperfine Interact. **2010**. N 196. P. 359–368.

Sorokina E.S. Ontogeny and quality of gem ruby from the deposits of Central and South-East Asia. Ph.D. thesis. Moscow: Fedorovsky All-Russian Research Institute of Mineral Resources, **2011**. 164 p. (*in Russian*).

Sorokina E.S., Ozhogina E.G., Jacob D.E., Hofmeister W. Some features of corundum ontogeny and the quality of ruby from Snezhnoe deposit, Tajikistan (the Eastern Pamirs). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2012. N 6. P. 95–103 (in Russian).

Sorokina E.S., Botcharnikov R.E., Kostitsyn Yu.A., Rösel D., Häger T., Rassomakhin M.A., Kononkova N.N., Somsikova A.V., Berndt J., Ludwig Th., Medvedeva E.V., Hofmeister W. Sapphire-bearing magmatic rocks trace the boundary between paleo-continents: A case study of Ilmenogorsky alkaline complex, Uralian collision zone of Russia. Gondwana Res. **2021**. N 92. P. 239 – 252.

Sorokina E.S., Hofmeister W., Häger T., Mertz-Kraus R., Buhre S., Saul J.M. Morphological and chemical evolution of corundum (ruby and sapphire): Crystal ontogeny reconstructed by EMPA, LA-ICP-MS, and Cr³⁺ Raman mapping. *Amer. Miner.* **2016**. N 101. P. 2716–2722.

Sorokina E.S., Karampelas S., Nishanbaev T.P., Nikandrov S.N., Semiannikov B.S. Sapphire megacrysts in syenite pegmatites from the Ilmen Mountains, South Urals, Russia: New mineralogical data. Canad. Miner. 2017. N 55. P. 823–843.

Sorokina E.S., Koivula J.I., Muyal J., Karampelas S. Multiphase fluid inclusions in blue sapphires from the Ilmen Mountains, Southern Urals. *Gems Gemol.* **2016**. N 52. P. 209–211.

— ДИСКУССИЯ, БИБЛИОГРАФИЯ, ОБЗОРЫ —

КАРБОНАТИТЫ И ПСЕВДОКАРБОНАТИТЫ

© 2021 г. д. чл. С. В. Соколов*

Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Старомонетный пер., 31, Москва, 119017 Россия *e-mail: vims-sokol@mail.ru

> Поступила в редакцию 05.03.2021 г. После доработки 10.03.2021 г. Принята к публикации 14.04.2021 г.

В сравнительном аспекте рассмотрены карбонатиты и псевдокарбонатиты. К последним автор относит породы существенно кальцитового состава, но иного генезиса – метаморфиты (мраморы, кальцифиры), метасоматиты (в том числе известковые скарны), гидротермалиты, метаморфизованные осадочные породы (мергели, известняки), которые некоторые исследователи пытаются перевести в карбонатиты. Карбонатиты, в отличие от псевдокарбонатитов, часто характеризуются локализацией в специфических тектонических структурах на щитах и платформах (глубинные разломы, рифты), парагенетическими связями с щелочными породами разного состава (варьируют от ультраосновных-щелочных до щелочно-гранитных), многостадийным формированием и интрузивно-магматическим генезисом, что подтверждается (1) присутствием в их породообразующих минералах первичных расплавных включений, (2) геолого-петрографическими данными, (3) результатами экспериментальных исследований петрологических систем, близких к природным. Сравниваемые группы пород также существенно различаются геохимическими особенностями кальцита. Среди примесей ведущая диагностическая роль принадлежит стронцию, барию и редким землям, которые в большей степени концентрируются в кальците из карбонатитов по сравнению с псевдокарбонатитами. Данные по изотопии стронция, кислорода и углерода свидетельствуют, что карбонатиты и слагающие их карбонаты соответствуют продуктам мантийных выплавок и, при отсутствии вторичных изменений, не содержат признаков взаимодействия с материалом вмещающих пород, тогда как изотопные характеристики кальцита из псевдокарбонатитов, напротив, подтверждают их коровый источник

Ключевые слова: карбонатиты, псевдокарбонатиты, геохимия кальцита **DOI:** 10.31857/S0869605521030096

На протяжении многих лет сохраняется повышенное внимание геологов, как исследователей, так и практиков, к карбонатитам. На наш взгляд, именно такой интерес к этим рудоносным и петрологически интригующим породам может быть одной из причин, порождающих желание относить к ним образования, обогащенные кальцитом, а иногда содержащие в небольшом количестве некоторые некарбонатные минералы, присущие карбонатитам.

Начиная с последней трети прошлого века в ряде статей, опубликованных в отечественных геологических изданиях, предпринимались неоднократные попытки перевести, без достаточных на то оснований, в семейство карбонатитов породы существенно кальцитового состава, которые давно и обоснованно характеризовались иной генетической природой — метаморфиты (мраморы, кальцифиры), метасоматиты (в том числе известковые скарны), гидротермалиты и даже метаморфизованные осадочные образования (мергели, известняки). Особенно настойчиво такая тенденция, размывающая по справедливому высказыванию известного исследователя карбонатитов Л.К. Пожарицкой (1968 г.) "формационную и геологическую определенность" этих пород, выразилась в индивидуальных и коллективных публикациях В.А. Попова.

Вследствие этого возникла необходимость провести сравнительный анализ геолого-петрографических и минералого-геохимических особенностей двух групп пород – карбонатитов и перечисленных выше образований, претендующих на статус карбонатитов, которые в дальнейшем изложении мы будем именовать псевдокарбонатитами, т.е. мнимыми, ложными карбонатитами.

В последнее время многие российские геологи и, пожалуй, в меньшей степени наши зарубежные коллеги, годами и десятилетиями изучавшие карбонатиты, понимают под ними изверженные (интрузивные и эффузивные) существенно карбонатные породы мантийного происхождения, содержащие в качестве главных породообразующих минералов не менее 50 об. % карбонатов разного состава¹, обычно тесно ассоциирующие с щелочными магматитами (Гинзбург, Самойлов, 1983).

В распоряжении исследователей имеются достаточно надежные критерии диагностики карбонатитов, которые обладают рядом общих особенностей, что позволяет уверенно отличать их от псевдокарбонатитов.

1. Карбонатиты являются членами геологических формаций, обычно включающих щелочные породы, варьирующие по минералогии, геохимической специфике (натриевые, калиево-натриевые, калиевые) и кремнекислотности (ультрамафиты, габброиды, нефелиновые и щелочные сиениты, граниты, камафугиты и др.), с которыми они находятся в парагенетических соотношениях, обусловленных общностью источника вещества и геолого-тектоническими условиями образования. Примечательно, что собственно магматических щелочных пород, генетически связанных с псевдокарбонатитами, по существу, не установлено. Более того, для метаморфитов, метасоматитов, гидротермалитов, осадочных пород выделены собственные формации.

2. Содержащие классические карбонатиты породные комплексы (массивы) во многих случаях располагаются в относительно стабильных участках континентальной коры (на щитах и платформах), где группируются в зонах глубинных разломов и рифтовых структурах. В отличие от карбонатитов, подобная четкая локализация псевдокарбонатитов не проявлена.

Следует сказать, что О.К. Иванов (2010, с. 78) обратил внимание на то, что в своих попытках относить к карбонатитам образования, которые мы называем псевдокарбонатитами, В.А. Попов "не учитывает геологическое положение" этих пород и "что не все изученные им объекты действительно карбонатиты".

3. Карбонатиты обычно формируются на протяжении нескольких стадий эндогенного процесса, тогда как подобная полистадийность не характерна для псевдокарбонатитов.

4. Интрузивно-магматический генезис карбонатитов разных петрографических формаций неопровержимо доказывается комплексом данных (Соколов, 1993): 1) по нахождению в породообразующих (главных и второстепенных) и акцессорных минералах (в кальците и карбонатах его группы; апатите, флюорите, ньеререите; силикатах — форстерите, клинопироксене, мелилите, монтичеллите, нефелине, волластоните, гранате, клиногумите; редкометалльных минералах — ниокалите, цирконе, бадделеите, пирохлоре) первичных расплавных включений, обладающих высокими температурами гомогенизации; 2) по геолого-петрографическим признакам магматической кристаллизации: развитию в карбонатной матрице порфировых структур и флюидальных

¹ Преимущественно кальцита, а также представителей его группы — доломита, анкерита, сидерита, и в более редких случаях бариево-стронциевых и щелочных карбонатов.

текстур, присутствию угловатых обломков глубинных пород, зонам закалки и редкой зависимости (а чаще независимости) качественного и количественного состава эндоконтактных зон карбонатитовых тел от петрографических особенностей вмещающих пород; 3) по многочисленным результатам экспериментальных исследований систем, близких к природным. В минералах псевдокарбонатитов расплавные включения полностью отсутствуют; только флюидные включения были обнаружены в кальцитовых метасоматитах (например, в известковых скарнах) и гидротермалитах.

5. В псевдокарбонатитах установлены минеральные виды, которые характерны именно для этих образований, но отсутствуют в классических карбонатитах. Так, в уральских мраморах, залегающих среди гнейсов и амфиболитов, отмечались скаполит, дравит (магниевый турмалин), самарскит, везувиан, эпидот, а в кальцитовых метасоматитах чевкинит и шеелит (Попов и др., 1998). Другой пример относится к месторождению Слюдянка (Прибайкалье), где метасоматиты содержат лазурит и скаполит (Попов, 1999). Именно своим присутствием только в псевдокарбонатитах эти минералы говорят о том, что содержащие их породы не следует относить к карбонатитам.

Подробнее остановимся на различии геохимических свойств кальцита, которые несут важную генетическую информацию о карбонатитах и псевдокарбонатитах, что обусловливает необходимость проведения их более обстоятельного сравнительного анализа. Осуществить подобные исследования оказалось возможным благодаря имеющимся публикациям, в которых приведены данные по геохимическим свойствам кальцита из карбонатитов и псевдокарбонатитов.

Исторически сложилось так, что в нашей стране именно исследователи карбонатитов при изучении химического состава их главных породообразующих минералов не прошли мимо кальцита псевдокарбонатитов. Здесь, прежде всего, следует отметить ранние статьи Е.И. Воробьева (1973а, 1973б, 1973в). Он пришел к выводу, что по химическим особенностям кальцит типичных карбонатитов отличается от кальцита тех пород, которые мы относим к псевдокарбонатитам, повышенными содержаниями типоморфных примесных элементов — магния, марганца, железа, но особенно стронция, бария и редких земель (Воробьев, 1983). Следует также отметить, что во многих статьях и монографиях отечественных и зарубежных авторов обращалось внимание на то, что карбонатиты, по сравнению с псевдокарбонатитами, не всегда, но очень часто, содержат значительно более высокие (вплоть до промышленных) концентрации редких металлов (ниобия, тантала, циркония), лантаноидов и иттрия, которые, в таком случае, надо рассматривать как дополнительный диагностический признак различия сопоставляемых групп пород (Le Bas et al., 2002).

В результате проведенного нами изучения статей В.А. Попова – апологета ревизии генезиса метаморфических, гидротермально-метасоматических и осадочных пород – были найдены только два анализа кальцита. Первый анализ минерала (метод не указан) из маломощной (1.5–2 см) силикатно-карбонатной жилки, секущей кальцитовый "мрамор" и отнесенной авторами к карбонатиту (Попов и др., 1998, табл. 1), явно неудачный. Он характеризуется завышенным для кальцита содержанием CaO (57.90%) и еще более высоким суммарным содержанием оксидов Ca, Mg, Fe, Mn, (59.37%), тогда как в чистом, свободном от примесей кальците количество CaO по стехиометрии составляет лишь 56.03%. В составе второго образца, отобранного по данным В.А. Попова (2009) из хромитсодержащего карбонатита на уральском тальк-магнетитовом месторождении Шабры, были установлены (мас. %) CaO (50.51), MgO (0.63), FeO (2.53) и SO₃ (0.72). В обоих анализах кальцита CO₂ не определялся, а данные по содержаниям стронция, бария и редких земель, очень важные для выявления его генетической природы, отсутствуют. Наиболее вероятная причина этого состоит в очень низких концентрациях перечисленных элементов.

Породы	Sr	Ва	Sr/Ba
Карбонатиты, Восточный Саян (36)*	0.29-0.73	0.030-0.057	15.8
Карбонатиты, Урал (9)	0.45-1.43	0.037-0.095	17.5
Карбонатиты, Кольский п-ов (17)	0.69-1.26	0.057-0.140	16.3
Мраморы (5)	0.040-0.160	0.0068-0.0800	10.7
Флогопит-кальцитовые жилы (23)	0.172-0.295	0.0095-0.0500	8.7

Таблица 1. Содержания Sr и Ba (мас. %) и отношение Sr/Ba в кальците из карбонатитов и псев	3-
докарбонатитов	
Table 1. Sr and Ba contents (wt %) and Sr/Ba ratios in calcite from carbonatites and pseudocarbonatite	es

* В скобках указано количество анализов.

Приведем примеры, подтверждающие химическое и изотопное различие кальцита из карбонатитов и псевдокарбонатитов. Таблица 1 демонстрирует результаты наших и заимствованных из литературных источников анализов по содержаниям стронция и бария, а помимо того показывает средние величины Sr/Ba отношения в кальците ранних карбонатитов массивов Восточного Саяна (Белая Зима), Урала (Вишневогорский²) и Кольского полуострова (Ковдор) и, для сравнения, в кальците из мраморов и ассоциирующих с ними гидротермальных флогопит-кальцитовых жил месторождения Слюдянка (Воробьев, 19736, 1973в; Соколов, 1984). По всем трем показателям значения, соответствующие кальциту карбонатитов, в 1.5–2 раза превышают таковые в кальците псевдокарбонатитов.

В.А. Попов (1999, с. 102) обращает внимание на "необычное вхождение серы в кристаллические решетки карбонатов" псевдокарбонатитов Слюдянки. Следует признать, что такая изоморфная примесь совершенно несвойственна кальциту из типичных карбонатитов.

По данным В.Н. Огородникова с соавторами (2016), графики нормированного по хондриту распределения редкоземельных элементов в образцах из восьми проявлений рубинсодержащих мраморов Среднего и Южного Урала оказались идентичными между собой и соответствуют осадочным карбонатам (рис. 1, слева). Построенные по аналогичному принципу графики (рис. 1, справа) показывают резкое различие карбонатитов (1) и мраморов (2) Северного Забайкалья по содержаниям редких земель и характеру их распределения (Ласточкин, 2008).

Известно, что результаты исследования изотопии стронция, кислорода и углерода дают информацию об источниках вещества, происхождении пород и вторичных изменениях в составе минералов. Изотопный состав стронция в мантийных производных характеризуется низкими отношениями 87 Sr/ 86 Sr от 0.7033 до 0.7042. Таким значениям близко соответствуют показатели, установленные для щелочных пород различного состава (0.7029–0.7046), кальцитовых карбонатитов (0.7010–0.7057) и кальцита (0.7034–0.7040) в массивах разных регионов мира и России (Пауэл и др., 1969; Фор, 1989; Sokolov, 2002). В то же время, изотопные метки карбонатов кальция из мраморов, мер-

² Авторские анализы кальцита уральских карбонатитов получены по образцам, которые были предоставлены А.С. Таланцевым (ИГиГ УНЦ АН СССР).



Рис. 1. Нормированные по хондриту распределения редкоземельных элементов: слева – в рубинсодержащих мраморах; справа – в карбонатитах (*1*) и мраморах (*2*).

Fig. 1. Chondrite-normalized distributions of rare-earth elements: at left - in ruby-bearing marbles; at right - in carbonatites (1) and marbles (2).

гелей и известняков отличаются более высокими значениями отношения ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.705-0.711).

В мантийных породах величина δ^{18} О находится в пределах от +2 до +8.5‰, а показания δ^{13} С варьируют от –9 до –2‰. Для карбонатитов подавляющее число определений попадает в довольно узкие интервалы значений δ^{18} О и δ^{13} С, сходных с мантийными, что свидетельствует о глубинном (подкоровом) источнике составляющего их вещества.

Согласно данным К.С. Иванова с коллегами (2010) и результатам наших исследований образцов А.С. Таланцева (Соколов, 1996), кальцит уральских карбонатитов и мраморов обладает различной изотопией кислорода и углерода. Значения δ^{18} О и δ^{13} С для первых равны, соответственно, +7.0...+10.2‰ и -7.9...-5.1‰, а для вторых изменяются от +18.1 до +27.3‰ и от +1.3 до +3.1‰.

Исходя из приведенных данных по изотопии стронция, кислорода и углерода, можно прийти к выводу, что карбонатиты и слагающий их кальцит, не затронутые процессами поздних преобразований, соответствуют продуктам мантийных выплавок и не содержат признаков, указывающих на взаимодействие с коровым материалом. При этом изотопные характеристики псевдокарбонатитового кальцита, напротив, подтверждают его коровый источник.

В одной из своих статей В.А. Попов (1999, с. 108), характеризуя псевдокарбонатиты как карбонатиты, утверждал, что их "геологические и геохимические характеристики не противоречат такой интерпретации." Следует, однако, помнить, что *не противоречат* совсем не означает *доказывают*. В нашем же случае все обстоит как раз наоборот. Псевдокарбонатиты, как было показано выше, очень даже противоречат карбонатитам по многим характеристикам: морфологии и строению тел (с чем согласен В.А. Попов), геологической позиции, генетической связи и пространственной ассоциации с щелочными породами, полистадийности формирования, интрузивно-магматическому генезису, геохимическим свойствам породообразующего кальцита.

Таким образом, по совокупности признаков (геолого-петрографических, геохимических и генетических) псевдокарбонатиты заметно отличаются от карбонатитов. На наш взгляд, нет надежно аргументированных фактов, чтобы относить представляющие их метаморфиты, метасоматиты, гидротермалиты и метаморфизованные осадочные породы к карбонатитам.

Автор согласен, что "не всегда генезис карбонатных пород очевиден" (Попов и др., 1998, с. 240). Тем более, когда их происхождение пытаются определить по одной характеристике (имеется в виду используемый В.А. Поповым онтогенический анализ структур минеральных агрегатов), не учитывая множество других факторов. В то же время, типичные магматические карбонатиты разных формаций надежно выделяются по совокупности выявленных у них общих признаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воробьев Е.И. Геохимическая специфика эндогенных кальцитов как важный геологический признак / Ежегодник 1972. Сибирский институт геохимии. Иркутск, **1973а**. С. 252–255.

Воробьев Е.И. Геохимия стронция и бария в карбонатитах В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, **19736**. С. 160–184.

Воробьев Е.И. Некоторые особенности распределения стронция и бария в кальцитах из карбонатных пород Слюдянского флогопитового месторождения В кн.: Стронций и барий в эндогенных образованиях. М.: Наука, **1973в**. С. 152–159.

Воробьев Е.И. Кальцитометрические методы поисков месторождений полезных ископаемых / Проблемы прикладной геохимии. Материалы второго международного симпозиума. Новосибирск: Наука, **1983**. С. 142–146.

Гинзбург А.И., Самойлов В.С. К проблеме карбонатитов // ЗВМО. 1983. № 3. С. 164–176.

Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Погромская О.Э. Изотопия углерода и кислорода в карбонатитах и мраморах Урала / XI Всероссийское петрографическое совещание. Екатеринбург: ИГиГ Уро РАН, **2010.** Т. 1. С. 271–272.

Иванов О.К. О принципах систематики карбонатитов и эндогенных карбонатных пород // Уральский геологический журнал. **2010**. № 1. С. 77–81.

Ласточкин Е.И. Отличительные признаки метаморфизованных карбонатных пород от карбонатитов В. кн.: Рудоносность ультрамафит-мафитовых и карбонатитовых комплексов складчатых областей. Улан-Удэ, **2008**. С. 38–40.

Огородников В.Н., Поленов Ю.А., Недосекова И.Л., Савичев А.Н. Гранитные пегматиты, карбонатиты и гидротермалиты Уфалейского метаморфического комплекса. Екатеринбург: ИГГ РАН, **2016**. 273 с.

Пауэл Дж.Л., Харли Р.М., Фербэрн Х.В. Изотопный состав стронция и происхождение карбонатитов. В кн.: Карбонатиты. М.: Мир, **1969**. С. 314–325.

Попов В.А. К реинтерпретации генезиса тел карбонатных горных пород на юго-западном побережье озера Байкал // Уральский минералогический сборник. **1999**. № 9. С. 102–109.

Попов В.А. Находка хромсодержащих карбонатитов в Шабровском тальк-магнетитовом месторождении (Урал) // Уральский геологический журн. **2009**. № 2. С. 80–82.

Попов В.А., Макагонов Е.П., Никандров С.Н. О новых проявлениях карбонатитов на Урале // Уральский минералогический сборник. **1998**. № 8. С. 240–248.

Соколов С.В. Карбонаты массивов ультрамафитов, щелочных пород и карбонатитов // Геохимия. **1984**. № 12. С. 1840–1857.

Соколов С.В. Генетическая природа, формационная принадлежность и условия образования карбонатитов. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. Обзорная информация. Вып. 5. М.: "Геоинформмарк", **1993**. 73 с.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 590 с.

Carbonatites and Pseudocarbonatites

S. V. Sokolov*

Fedorovsky All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources, Moscow, Russia *e-mail: vims-sokol@mail.ru

Carbonatites and pseudocarbonatites are considered in a comparative aspect. The latter include rocks of a substantially calcite composition, but of different genesis – metamorphites (marbles, calciphyres), metasomatites (including calcareous skarns), hydrothermalites, metamorphosed sedimentary rocks (marls, limestones), which some researchers are trying to convert into carbonatites. Carbonatites, unlike the pseudocarbonatites, are often characterized by localization in specific tectonic structures in shields and platforms (deep faults, rifts), paragenetic relationships with alkaline rocks of various compositions (varving from ultrabasic-alkaline to alkaline-granites), multi-stage formation and intrusive-magmatic genesis, which is confirmed by (1) the presence of primary melt inclusions in their rock-forming minerals, (2) geological and petrographic data, (3) results of experimental studies of petrological systems close to natural ones. The compared groups of rocks are also significantly distinguished in geochemical peculiarities of calcite – by contents of typomorphic trace elements and isotopic composition of strontium, oxygen, and carbon. Among these elements, the leading diagnostic role belongs to strontium, barium and rare earths, which are more concentrated in the mineral of carbonatites than in pseudocarbonatites. Data on the isotopic composition of strontium, oxygen, and carbon indicate that carbonatites and their constituent calcites correspond to products of mantle melting and, in the absence of secondary alterations, do not contain signs of interaction with the material of host rocks, while, on the contrary, isotopic characteristics of pseudocarbonatite calcite, confirm their crustal source.

Keywords: carbonatites, pseudocarbonatites, geochemistry of calcite

REFERENCES

Faure G. Principles of isotope geology. New York: John Wiley & Sons, 1986. 589 p.

Ginzburg A.I., Samoilov V.S. To the problem of carbonatites. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1983. N 2. P. 164–176 (in Russian).

Ivanov K.S., Erokhin Yu.V., Pogramskaya O.E. Isotopy of carbon and oxygen in carbonatites and marbles of the Urals. Magmatism and metamorphism in the History of the Earth. Abstracts of the XI All-Russian Petrographic Meeting. Ekaterinburg: IGG Uralian branch of the RAS, **2010.** Vol. 1. P. 271–272 (*in Russian*).

Ivanov O.K. On the principles of taxonomy of carbonatites and endogenous carbonate rocks. *Uralian Geol. J.* **2010**. N 1. P. 77–81 (*in Russian*).

Lastochkin E.I. Distinctive features of metamorphosed carbonate rocks from carbonatites. Ore potential of ultramafic-mafic and carbonatite complexes of folded areas. Ulan-Ude, **2008**. P. 38–40 (*in Russian*).

Le Bas M.J., Subbarao K.V., Walhs J.N. Metacarbonatite or marble? – the case of the carbonate, pyroxenite, calcite-apatite rock complex at Borra Eastern Ghats, India. *J. Asian Earth Sci.* **2002**. Vol. 20. N 2. P. 127–140.

Ogorodnikov V.N., Polenov Yu.A., Nedosekova I.L., Savichev A.N. Granite pegmatites, carbonatites and hydrothermalites of the Ufaley metamorphic complex. Ekaterinburg: IGG Uralian branch of the RAS, **2016**. 273 p. (*in Russian*).

Powell J.L, Hurley R.M., Fairbairn H.W. Strontium isotopic composition and origin of carbonatites. In: *Carbonatites.* Eds. O.F. Tuttle and J. Gittins. New-York: Interscience Publishers, **1966**. P. 365–378.

Popov V.A. To reinterpreting the genesis of carbonate rock bodies on the southwestern coast of Baikal Lake. *Ural Miner. Miscellany.* **1999**. N 9. P. 102–109 (*in Russian*).

Popov V.A. Finding chromium-bearing carbonatites in the Shabrovskoe talc-magnetite deposit (Urals). *Uralian Geol. J.* **2009**. N 2. P. 80–82 (*in Russian*).

Popov V.A., .Makagonov E.P., Nikandrov S.N. About new occurrences of carbonatites in the Urals. Ural Miner. Miscellany. 1998. N 8. P. 240–248 (in Russian).

Sokolov S.V. Carbonates in ultramafic, alkali-rocks, and carbonatite intrusions. *Geochemistry Int.* **1985**. Vol. 22. N 4. P. 150–166.

Sokolov S.V. Genetic nature, formational affiliation and formation conditions of the carbonatites. Geology, methods of prospecting and evaluation of solid mineral resources. Survey information. Issue 5. Moscow: Geoinformmark, **1993**. 73 p. (*in Russian*).

Sokolov S.V. Melt inclusions as indicators of the magmatic origin of carbonatite rare metal and rare earth minerals. *Chem. Geol.* **2002**. Vol 183. N 1–4. P. 373–378.

Vorobyev E.I. The geochemical specific of endogenous calcites as an important geological feature. Yearbook 1972. Irkutsk: Siberian Institute of Geochemistry, **1973a**. P. 252–255 (*in Russian*).

Vorobyev E.I. Geochemistry of strontium and barium in carbonatites. Strontium and barium in endogenous formations. Moscow: Nauka, **1973b**. P. 160–184 (*in Russian*).

Vorobyev E.I. Some features of the distribution of strontium and barium in calcites from carbonate rocks of the Slyudyanka phlogopite deposit. Strontium and barium in endogenous formations. Moscow: Nauka, **1973c**. P. 152–159 (*in Russian*).

Vorobyev E.I. Calcitometric methods of prospecting of mineral deposits. Problems of applied geochemistry. Novosibirsk: Nauka, **1983**. P. 142–146 (*in Russian*).

ПРАВИЛА ПОДАЧИ СТАТЕЙ В ЖУРНАЛ "ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА"

DOI: 10.31857/S0869605521030138

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В журнале публикуются проблемные научные статьи и сообщения по минералогии, кристаллографии, геохимии, петрографии и учении о месторождениях полезных ископаемых, а также статьи о научных достижениях российских и иностранных ученых, критические и библиографические обзоры, информация о проходящих совещаниях, конференциях и других значительных событиях в геологической жизни России и зарубежных стран.

Журнал публикует статьи как российских ученых, так и их коллег из зарубежных стран. Язык публикаций — русский, английский, каждая статья имеет аннотации на русском и английском языках.

Статьи отдаются на рецензию авторитетным специалистам. По требованию рецензента статья может быть отклонена или направлена авторам на доработку. В последнем случае авторы должны вернуть исправленный вариант статьи, учитывающий все замечания рецензента. Редакция не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей.

Редакция посылает корректуру статьи авторам для проверки по электронной почте. В корректуре допускаются лишь незначительные исправления по сравнению с оригинальным текстом.

ТРЕБОВАНИЯ К СТРУКТУРЕ И ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

1. Объем статьи (включая список литературы, рисунки и таблицы) не должен превышать 1 печатного листа (40000 знаков с пробелами, включая рисунки из расчета 1 рисунок размером 10 × 15 см – 1000 знаков).

2. Статьи, содержащие описания новых минералов, должны пройти предварительную апробацию в Комиссии по новым минералам и названиям минералов РМО.

3. Представляемый файл с текстом рукописи, содержащий рисунки и таблицы, должен быть сохранен в формате *.doc или *.rtf (не рекомендуется формат *.docx !). Шрифт Times New Roman, 12 кегль, через 1.5 интервала с левым полем 3 см. Текст должен быть выровнен по ширине, все страницы – пронумерованы. Рукопись должна быть оформлена в отношении расположения материала так, как это принято в "Записках". Для правильного оформления статьи и ее разделов лучше всего использовать в качестве образца свежие номера "Записок". Имена авторов и название статьи приводятся на русском и английском языках, ниже названия на русском языке приводятся названия организаций, где работают авторы, и почтовые адреса. Обязательно указание электронного адреса (e-mail) для контактов. Ниже названия на английском языке для каждого автора приводится название организации, город и страна.

4. Статья должна сопровождаться содержательной аннотацией (резюме) на русском и английском языке объемом не менее 100 слов (рекомендуемый объем 100–250 слов) и списком ключевых слов (на русском и английском языках).

5. Для структурирования статьи рекомендуется использовать подзаголовки (методика исследований, результаты исследований, обсуждение результатов и т.п.). Подзаголовки выделяются полужирным шрифтом и пишутся с красной строки строчными или прописными буквами. В последнем случае подзаголовок отделяется от текста пробелами и центрируется, точка в конце подзаголовка не ставится.

6. Журнал следует терминологии и номенклатуре минералов, принятой Международной минералогической ассоциацией. Рекомендуется избегать терминов типа Li-тосудит (заменяя их словосочетаниями Li-содержащий, литийсодержащий и т.п.). Прилагая названия минералов к их синтетическим аналогам, следует в начале статьи использовать определение "синтетический".

7. Приводя рассчитанные по результатам анализов формулы минералов, следует указывать расчетный фактор, (например: О = 6 или число зарядов = 22). При ссылках в тексте на коэффициенты атомов в формулах минералов рекомендуется сокращение к.ф. Неверно называть коэффициент в формуле формульной единицей.

8. При наборе формул следует пользоваться специальным редактором (например Microsoft Equation). Переменные в формулах и в тексте набираются курсивом, если для их обозначения используются латинские и русские буквы, прямым шрифтом – если греческие. Прямым шрифтом набираются символы химических элементов, формулы минералов, обозначения температурных шкал (например: 273.15 K; 0 °C) и единиц физических величин (например: МПа, кВ, нА). Курсивом – буквенные символы в обозначениях точечных и пространственных групп симметрии.

9. В десятичных дробях целая часть отделяется от дробной точкой (0.98). Между последней цифрой числа и обозначением единицы измерения оставляется пробел (2.56 Å, 18%). Для обозначения числовых диапазонов используется знак тире (а не дефиса; например: 8-15 г/т). Знак тире используется и для обозначения отсутствующих значений в таблицах. Для обозначения отрицательных миллеровских индексов, инверсионных осей и центра инверсии в кристаллографических символах используется черта над числом (а не знак минус около числа).

10. Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом упоминании. Сокращение слов в тексте и в таблицах (кроме общеупотребительных, таких, как мас. %, ан. 5, ИК-спектры и т.п.) не допускается. При использовании сокращений "млн лет" и "млрд лет" точка после первого слова не ставится.

11. Редакция принимает для опубликования статьи на английском языке (оригинальные либо переведенные на английский язык профессиональным переводчиком). Такие рукописи следует сопровождать резюме, подписями к рисункам и названиям таблиц на русском языке.

ИЛЛЮСТРАЦИИ И ТАБЛИЦЫ

Рисунки и таблицы размещаются в файле отдельно, после текста статьи.

Подписи к рисункам и названия таблиц даются на русском и английском языках. Кроме того, иллюстрации обязательно следует загружать в виде отдельных файлов (название файла — фамилия автора и номер рисунка). Иллюстрации могут быть в виде файлов программы, в которой они были созданы, а также файлов с расширениями *.tif, *.jpg, *.psd, *.cdr, *.eps. В случае микрофотографий, по возможности, предоставляется два варианта изображений — с нанесенными на них надписями и без них. Наряду с черно-белыми допускается использование цветных иллюстраций. Размер рисунков должен учитывать ширину страницы журнала (13 см). Карты, разрезы и микрофотографии должны сопровождаться линейным масштабом. Следует избегать присутствия на микрофотографиях, полученных с помощью микроанализаторов и других измерительных приборов, технической информации, не представляющей интереса для читателей.

Надписи на рисунках (названия координатных осей, обозначения полей на диаграммах, единицы измерения и проч.) даются на русском языке. Аббревиатуры – на русском и на английском языках, с обязательной расшифровкой в подрисуночной подписи. Не следует заменять русскоязычные обозначения единиц измерения физических величин их английскими эквивалентами, кроме особо оговоренных случаев (например, не следует использовать обозначение ст вместо см, kbar вместо кбар и т.п.; однако допустимо использование обозначения µт наряду с мкм, ppm наряду с млн-1, Ма наряду с млн лет).

Ссылки на рисунки и таблицы даются в тексте в сокращенной форме с пробелом перед номером (например: рис. 1, табл. 3). При использовании для нумерации рисунков буквенных обозначений, последние должны следовать за номером через запятую и набираться курсивом (например: рис. 2, *a*).

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СПИСКА ЛИТЕРАТУРЫ

Список литературы дается в конце статьи и состоит из двух частей. Первая часть списка под заголовком "Список литературы" содержит библиографические ссылки только на русскоязычные источники. Список не нумеруется, каждая библиографическая ссылка пишется с красной строки. Фамилии авторов набираются курсивом и располагаются по алфавиту; если приводится несколько работ одного автора, то они располагаются в хронологическом порядке, вслед за ними, снова в хронологическом порядке, располагаются статьи того же автора с одним соавтором, далее – статьи с несколькими соавторами. В случае, когда несколько работ одного автора (или группы авторов) опубликованы в одном и том же году, они располагаются в алфавитном порядке по первой букве названия. В списке литературы приводятся следующие данные: для монографий фамилии и инициалы авторов (выделяются курсивом), название книги, место издания (город), издательство, год (выделяется полужирным шрифтом), общее количество страниц; для коллективных монографий – название книги, косая черта, фамилия и инициалы редакторов, место издания (город), издательство, год, общее количество страниц; для статей в журналах — фамилии и инициалы авторов, название статьи, две косые черты, название журнала, год, номер тома, номер выпуска, первая и последняя страницы статьи; для статей в сборниках – фамилии и инициалы авторов, название статьи, название сборника, место издания (город), издательство, год, первая и последняя страницы статьи (через тире). Если год публикаций одного автора (группы авторов) повторяется, в ссылке используются индексы а, б (например: 2000б). В ссылках указываются все авторы независимо от их количества.

При написании названий журналов следует использовать сокращения, принятые в "Записках".

Примеры оформления ссылок на русском:

Монография:

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов. Л.: Недра, **1974**. 399 с.

Коллективная монография:

Геологическое строение СССР и закономерности размещения полезных ископаемых. Т. 1. Русская платформа / Ред. В.Д. Наливкин и К.Э. Якобсон. Л.: Недра, 1985. 356 с.

Статья в журнале:

Грошев Н.Ю., Ниткина Е.А., Митрофанов Ф.П. Двухфазный механизм формирования платинометалльного базитового Федорово-Тундровского массива, Кольский полуостров // Докл. РАН. **2009**. Т. 427. № 5. С. 669–673.

Статья в сборнике:

Шмураева Л.Я. Приразломные карбонатно-щелочные метасоматиты докембрия / Метасоматические процессы в докембрийских толщах. СПб.: Наука, **1991**. С. 243–251.

Автореферат диссертации:

Семенов С.В. Генетические типы Fe–Ni–Cu-сульфидного и платинометального оруденения в массиве Луккулайсваара (Северная Карелия). Автореф. дисс. ... канд. г.-м. н. СПб, **2012**. 23 с.

Вторая часть списка литературы под заголовком "References" содержит переведенные на английский язык ссылки на русскоязычные источники, а также ссылки на зарубежные источники. При наличии переводного варианта русскоязычной статьи ссылка в этой части списка дается на переводной вариант (для журналов, выходящих одновременно на русском и английском языках). При ссылке на статью, опубликованную в "Записках PMO" и переведенную на английский язык для публикации в Geology of Ore Deposits (7-й и 8-й специальные выпуски), надо привести библиографические данные оригинальной статьи в ЗРМО и, дополнительно, в скобках, библиографические данные переводного варианта. В случае иностранной публикации, переведенной на русский язык, надо ссылаться на первоисточник.

Все ссылки располагаются в алфавитном порядке и оформляются по вышеизложенным правилам за следующими исключениями: косая или двойная косая черта между названием статьи и названием сборника (журнала) не используется, вместо них ставится точка; само название сборника или журнала дается курсивом. Перед названием сборника статей ставится предлог "In" и двоеточие. Также точкой (а не косой чертой) отделяется название коллективной монографии от фамилий редакторов. Номер тома журнала обозначается "Vol.", номер выпуска – заглавной буквой N (а не №). После ссылок на русскоязычные источники дается примечание (в скобках, курсивом) *"in Russian*".

Примеры оформления ссылок на английском:

Монография:

Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structures, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2014**. 133 p. (*in Russian*).

Коллективная монография:

The Stillwater Complex, Montana: geology and guide. Ed. by Czamanske G.K., Zientek M.L. Montana Bureau of Mines and Geology: Special Publication 92, **1985**. 396 p.

Статьи в журналах:

Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Crystal chemistry of natural layered double hydroxides. 1. Quintinite-2H-3c from Kovdor alkaline massif, Kola peninsula. *Russian Miner. Mag.* **2010**. Vol. 74. N 5. P. 821–832.

Kamashev D.V., Askhabov A.M. Synthesis of ultradispersed opal matrices with given particle sizes. *Vestnik IG Komi SC UB RAS.* **2000**. N 12. P. 7–9 (*in Russian*).

Beskin S.M., Marin Yu.B. Classification of granitic pegmatites and pegmatite-bearing granitic systems. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2017**. N. 6. P. 1–17 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. 2018. Vol. 69. P. 578–586).

Kretz R. Symbols for rock-forming minerals. Amer. Miner. 1983. Vol. 68. P. 277–279.

Статьи в сборниках:

Agafonov L.V., Stupakov S.I., Izoch A.E. Native metals and other minerals from panning halos of ultrabasic massifs of Mongolia. In: Ultrabasic associations of fold areas. Novosibirsk: Nauka, **1989**. p. 41–64 (*in Russian*).

Автореферат диссертации:

Samoylovich S.M. Synthesis and properties of materials with the structure of noble opal (natural analogs and 3D-nanocomposites). Ph. D. thesis syn. Moscow: Moscow State University, **1999**. 28 p. (in Russian).

Патент:

Asker E.G., Winyall M.E. Method of preparing loosely aggregated 200–500 millimicron silica. US Patent. N 4049.781. **1977**.

В тексте ссылки даются в скобках, где указывается фамилия автора и год, например: (Заварицкий, 1957; Buerger, 1930). Если авторов двое — приводятся обе фамилии, например: (Борисова, Волошин, 2006). Если авторов больше – указывается только фамилия первого автора (Файф и др., 1962; Arnold et. al., 2006). Если фамилия русскоязычного автора упоминается в предложении, предваряющем ссылку, фамилия в скобках не повторяется, а в тексте приводятся инициалы автора, например: "...в статье А.А. Ярошевского (2003)..." Не рекомендуется использовать обороты без согласования, например: "...в работе (Петров, 1998) приводятся данные..."; вместе с тем допустимы выражения типа "...в ранее опубликованной работе (Петров, 1998), отмечалось, что...". При включении в текст иностранных фамилий они приводятся в русской транскрипции и дублируются в ссылке на языке оригинала, например: "...по мнению Р. Дж. Трэйси (Tracy, 1982)...". В случае коллективных монографий и сборников ссылка состоит из первого слова названия, многоточия, запятой и года (Геология..., 1982). Если ссылок несколько – они приводятся в хронологическом порядке, при этом ссылки на одного и того же автора разделяются запятыми без повторения фамилии, ссылки на разных авторов – точкой с запятой, например: (Сидоров и др., 1970, 1972; Сидоров, 1985). Если год публикаций одного автора (или группы авторов) повторяется, то и в ссылках, и в списке литературы используются буквенные индексы, например: (Vernon, 1987, 1988а, 1988b).

Подача статей осуществляется в электронной форме через сайт журнала "Записки РМО" на платформе издательства ИД "Академкнига". Официальный сайт редакции – zrmo.org

Адреса электронной почты редакции: zrmo@minsoc.ru, da_petrov@list.ru

Телефон для справок: +7(812)328-82-47, секретарь редколлегии Дмитрий Анатольевич Петров.