# Ч. СЫ, № 5, 2022

Ξ

Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан	
А. И. Брусницын, Е. Н. Перова, Е. С. Логинов, Н. В. Платонова, Л. А. Панова, О. С. Верещагин, С. Н. Бритвин	1
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ	
Новые минералы. LXXVI	
В. Н. Смольянинова	27
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
Минеральные формы ртути в аргиллизитах термальных полей Южной Камчатки, Россия	
Е. С. Житова, А. А. Нуждаев, А. В. Сергеева, В. В. Шиловских	54
Элементы-примеси и газово-жидкие включения в молочно-белом кварце из месторождений Южного Урала	
М. А. Корекина, А. Н. Савичев, Д. А. Артемьев, О. А. Черкасова	71
Форстерит из Иткульского гипербазитового массива (Южный Урал) или еще раз о глинките	
Ю. В. Ерохин, А. В. Захаров, В. С. Пономарев, Д. А. Петров, С. Ю. Кропанцев	87
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Водородные связи в параскородите и сравнительная устойчивость полиморфов Fe(AsO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O	
С. В. Кривовичев	102
Изучение процессов самоорганизации на поврежденной поверхности кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии	
Н. Н. Пискунова	112
ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	
Полиминеральные псевдоморфозы по гранату в амфиболитах Ильменских гор	
В. А. Попов	128

=

# Ч. CLI, no. 5, 2022

2

Mineralogy and genesis of the oxidation zone of baryte-lead ores, of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan	
A. I. Brusnitsyn, E. N. Perova, E. S. Loginov, N. V. Platonova, L. A. Panova, O. S. Vereshchagin, S. N. Britvin	1
NEW MINERALS	
New minerals. LXXVI	
V. N. Smolyaninova	27
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Mineral forms of mercury in argillisites of thermal fields of South Kamchatka, Russia	
E. S. Zhitova, A. A. Nuzhdaev, A. V. Sergeeva, V. V. Shilovskikh	54
Trace elements and fluid inclusions in milky-white quartz from Southern Ural deposits	
M. A. Korekina, A. N. Savichev, D. A. Artemiev, O. A. Cherkasova	71
Forsterite from the Itkul hyperbasite massif, Southern Urals or once again about glinkite	
Yu. V. Erokhin, A. V. Zakharov, V. S. Ponomarev, D. A. Petrov, S. Yu. Kropantsev	87
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
Hydrogen bonding in parascorodite and relative stability of the Fe(AsO <sub>4</sub> )·2H <sub>2</sub> O polymorphs	
S. V. Krivovichev	102
Study of a self-organizing process at the damage surface of a crystal with atomic force microscopy	
N. N. Piskunova	112
DISCUSSIONS, CRITICISM, BIBLIOGRAPHY	
Polymineral pseudomorphoses after garnet in amphibolite from Ilmensky mountains	
V.A. Popov	128

# МИНЕРАЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ БАРИТ-СВИНЦОВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН

© 2022 г. Д. чл. А. И. Брусницын<sup>1,</sup> \*, Е. Н. Перова<sup>1</sup>, Е. С. Логинов<sup>1</sup>, д. чл. Н. В. Платонова<sup>2, \*\*</sup>, Л. А. Панова<sup>2</sup>, д. чл. О. С. Верещагин<sup>1</sup>, д. чл. С. Н. Бритвин<sup>3, \*\*\*</sup>

> <sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр Рентгенодифракционные методы исследования, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

\*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru

\*\*e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

\*\*\*e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г. После доработки 29.08.2022 г. Принята к публикации 30.08.2022 г.

Месторождение Ушкатын-III в Центральном Казахстане представляет собой комплексный объект, объединяющий экономически значимые залежи: а) гидротермальных руд свинца и барита, б) гидротермально-осадочных руд железа и марганца, в) гипергенных (окисленных) руд свинца и барита. В рамках данного исследования изучена минералогия зоны окисления барит-свинцовых руд. Неокисленные гидротермальные барит-свинцовые руды почти нацело сложены кальцитом, баритом и галенитом, типичными второстепенными минералами являются кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, среди акцессорных фаз наиболее характерны гематит, сфалерит, халькопирит, шамозит и апатит. Спорадически в рудах встречаются скопления Fe-Mn карбонатов: родохрозита и обогащенного марганцем сидерита. В зоне окисления происходит растворение кальцита, замещение галенита церусситом и фосфатами свинца (пироморфитом и фосфогедифаном), образование за счет полевых шпатов, шамозита и слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита и, отчасти, гематита – гётита. Барит в зоне окисления остается устойчивым, но подвергается локальной перекристаллизации и перераспределению. Главные процессы изменения руд происходят в такой последовательности: 1) ассоциации исходных руд: кальцит + барит + галенит  $\pm$  кварц  $\pm$  пирит  $\pm$  $\pm$  гематит  $\pm$  полевые шпаты  $\pm$  мусковит  $\pm$  шамозит  $\rightarrow$  2) ассоциации слабо окисленных руд: кальцит + барит + церуссит + пироморфит (фосфогелифан) + квар $\pm$ галенит  $\pm$  пирит  $\pm$  гематит  $\pm$  гётит  $\pm$  мусковит  $\pm$  шамозит  $\pm$  монтмориллонит  $\rightarrow$  3) ассоциации сильно окисленных руд: барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + + кварц + монтмориллонит + каолинит  $\pm$  галенит  $\pm$  гематит  $\pm$  гетит  $\pm$  мусковит. Основной объем зоны окисления сложен сильно окисленными рудами. По сравнению с кальцитом Mn–Fe карбонаты менее растворимы, поэтому на ранних стадиях развития зоны окисления они сохраняются в ассоциации с галенитом, баритом, церусситом, фосфогедифаном, кварцем, шамозитом и некоторыми другими минералами. На поздних стадиях родохрозит и обогащенный марганцем сидерит полностью замещаются оксидами трех- и четырехвалентного марганца.

*Ключевые слова:* минералы барит-свинцовых руд, зона окисления сульфидных месторождений, Ушкатын-III **DOI:** 10.31857/S0869605522050021

# введение

Месторождение Ушкатын-III находится в Центральном Казахстане в 300 км югозападней г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно относится к наиболее ярким представителям месторождений, так называемого атасуйского типа. Отличительной чертой этих объектов является сочетание в пределах единой осадочной толщи стратиформных залежей железных, марганцевых и полиметаллических (барит-свинцовых и/или свинцово-цинковых ± барит) руд (Щерба, 1964, 1967; Рожнов, 1967). На месторождении Ушкатын-III преобладают марганцевые и барит-свинцовые руды, в существенно меньшем количестве присутствуют железные руды. В приповерхностных горизонтах месторождения развита мощная кора выветривания, включающая зону окисления рудных тел. Причем, окисленные руды железа и марганца имели ограниченное распространение и сейчас уже не представляют практического интереса, тогда как окисленные руды барита и свинца слагают крупную залежь, которая в настоящее время разрабатывается.

Месторождение было открыто в 1962 г. и активно изучалось до середины 1980-х годов (Рожнов, 1982; Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Митряева, 1979; Калинин, 1982, 1985; Калинин и др., 1984; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993). Полученные тогда сведения во многом не утратили своего значения до сих пор. Однако, сейчас очевидно, что они нуждаются в обновлении. В связи с этим в период 2016–2022 гг. нами проведено дополнительное изучение месторождения Ушкатын-III. Оно позволило уточнить условия залегания, минеральный и химический состав руд, а также оценить условия формирования различных минеральных ассоциаций на всех этапах становления месторождения, в том числе и в ходе процессов гипергенеза. Результаты исследования первичных (не окисленных) железных, марганцевых и барит-свинцовых руд рассмотрены нами в предыдущих публикациях (Брусницын и др., 2020, 2021a, 20216, 2022). Данная статья посвящена минералогии и генезису окисленных барит-свинцовых руд.

Важно подчеркнуть, что месторождение разрабатывается с 1982 г. Однако, несмотря на большие объемы горных работ, хорошую геологическую изученность, большую мощность зоны окисления, и ее очевидную экономическую значимость, сведения о минералогии гипергенных барит-свинцовых руд до сих пор оставались крайне ограниченными. В существующих публикациях, как правило, лишь отмечаются церуссит и пироморфит как главные рудные минералы, но не приводится какой-либо иной информации. Вместе с тем, исходные гидротермальные барит-свинцовые руды месторождения Ушкатын-III имеют свою специфику, отличающую их от барит-полиметаллических руд многих других объектов. Месторождение Ушкатын-III локализовано в известняках, поэтому одним из главных породообразующих минералов руд здесь является кальцит. Кроме того, для изученных руд типичны низкие содержания сульфидов цинка, меди и железа, и наличие локальных участков, обогащенных железо-марганцевыми карбонатами. Соответственно продукты окисления таких руд также характеризуются индивидуальными особенностями, интересными как в минералогическом, так и в генетическом отношениях.

Данная публикация преследует две цели: 1) дать обзор минералогии гипергенных руд барита и свинца; 2) проинтерпретировать полученные данные с позиции современных представлений о генезисе зоны окисления сульфидных месторождений и результатов расчетов минеральных равновесий в условиях T = 25 °C, P = 1 бар и изменяющемся составе грунтовых (поровых) вод. В работе не затронуты характеристики и условия образования фосфатов свинца, которым будет посвящена отдельная статья.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ РУД

Месторождение Ушкатын-III входит в состав Атасуйского рудного района, объединяющего почти три десятка железных, марганцевых, барит-свинцовых и свинцовоцинковых месторождений и рудопроявлений. Все рудные объекты локализованы в пределах крупной рифтогенной структуры — Жаильминской мульды, образовавшейся в позднем девоне при деструкции эпикаледонского Центрально-Казахстанского континентального блока (Веймарн, Милановский, 1990; Варенцов и др., 1993; Мазуров, 2002). Основной объем мульды выполнен терригенно-кремнисто-карбонатными осадочными породами верхнего девона — нижнего карбона.

Месторождение Ушкатын-III локализовано в северо-западном борту палеорифта в зоне фациального перехода континентальных терригенных отложений в морские карбонатные (Бузмаков и др., 1975, Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Рожнов, 1982; Брусницын и др., 20216, 2022). На участке месторождения с севера-востока на юго-запад (в современных координатах) происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения (известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями) и далее слоистыми органогенно-детритовыми известняками (D<sub>3</sub>fm). В рифовых известняках локализовано барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение. Рудные тела имеют линзовидную форму, со сложной морфологией внешних границ. Протяженность рудных залежей составляет более 500 м, мощность варьирует от 3 до 40 м, по падению они прослежены до глубины 600 м. Внутри рудных тел барит-галенитовая минерализация имеет неравномерное гнездовидное, прожилково-вкрапленное распределение, явно вторичное по отношению к вмещающим известнякам. Органогеннодетритовые известняки вмещают пласты железных (гематитовых) и марганцевых (гаусманнитовых и браунитовых) руд. Эта пачка имеет ритмичное строение, в разных сечениях в ней насчитывается от 5 до 14 рудоносных пластов, чередующихся со слоями известняков. Общая мощность пачки варьирует от 50 до 200 м, при средней мощности рудных пластов 4 м; пачка прослеживается на расстояние более 2.5 км, а по падению до глубины 800-1200 м.

На месторождении развита латеритная кора выветривания линейно-площадного типа. Ее средняя мощность составляет от 30 до 50 м, но в зонах тектонических нарушений достигает 100–120 м, а в единичных случаях доходит до 220 м (Калинин, 1985; АО "Жайремский ГОК, 2011"). Нижняя граница коры выветривания неровная, ее контуры определяются локальной сетью механических деформаций. Продукты выветривания представляют собой рыхлую массу дресвяно-пелитовой размерности кремнисто-глинистого состава с неоднородной буро-желтой окраской (рис. 1, *а* и б). Литологические особенности первичных рудовмещающих известняков здесь практически полностью утрачиваются, лишь очень редко сохраняются "теневые" реликты исходного слоисто-полосчатого строения. Марганцевые руды в зоне окисления замещаются оксидами  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  – пиролюзитом, вернадитом, манганитом, коронадитом, литиофоритом, криптомеланом, а также гётитом. В барит-свинцовых рудах образуются церуссит и другие минералы. Возраст коры выветривания в Центральном Казахстане, и в частности в районе месторождения Ушкатын-III, оценивается как мезозойский, но с возможными обновлениями в кайнозое (Лисицина, 1960; Куделина и др., 1975; Калинин, 1985; Милановский, 1996; Atlas..., 2004).

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы для исследований. Образцы для работы были отобраны авторами в 2016— 2019 гг. Опробование производилось в северо-восточной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей залежь исходных гидротермальных руд и развивающуюся по ним зону окисления. Кроме того, часть образцов была отобрана на рудном





Фотографии: *а* и  $\delta$  – карьера, e-e – образцов. *а* – общий вид зоны окисления в северном борту карьера;  $\delta$  – товарный склад окисленных рыхлых руд; *в* и *г* – слабо окисленные руды: *в* – общий вид: в породе еще сохраняется послойно-полосчатая текстура исходной руды с обилием частично замещенного церусситом галенита (темный), но в основной массе уже формируются полости, выполненные друзами кристаллов позднего церуссита (в верху слева); *е* – полость выщелачивания кальцита, заполняемая кристаллами церуссита (белые прозрачные), в основной массе зеленые участки – пироморфит, бежевые – церуссит с включениями гётита, черные – реликтовые включения галенита в церуссите;  $\partial$  и *е* – сильно окисленные руды:  $\partial$  – пятнистая алевролитовая масса, сложенная монтмориллонитом (± слюда, каолинит), кварцем, баритом, церуссита и барита с включениями малахита и реликтами галенита. Кв – кварц, Гёт – гётит, Гм – гематит, Га – галенит, Мм – монтмориллонит, Кл – кальцит, Цр – церрусит, Мх – малахит, Ба – барит.

складе АО "Жайремский ГОК". Минералогические исследования и термодинамические расчеты проведены на кафедре минералогии и в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Всего изучено более 30 образцов окисленных руд.

**Изучение минерального состава руд.** Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом. При изучении твердых образцов использован весь набор методов. Рыхлые пробы помимо визуального осмотра изучены методом рентгенофазового анализа. При этом определялся минеральный состав всех участков образцов, различающихся хотя бы по какому-то одному из признаков (окраске, размерам зерен, структуре агрегата и т.п.). В среднем для каждого образца выполнено от 3 до 5 анализов.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в ресурсном центре СПбГУ "Микроскопии и микроанализа", с помощью растрового электронного микроскопа HITACHI ТМ 3000, оснащенного приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OX-FORD; съемка энергодисперсионных спектров велась при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе электронного пучка 2 нА и времени экспозиции 60 с. Рентгенофазовые анализы выполнены в ресурсном центре СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" порошковым методом с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini Flex II с Си $K\alpha$  излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 20 от 5° до 60° при скорости вращения гониометра 2 град/мин. Аналитики А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, Н.В. Платонова, Л.А. Панова.

**Расчеты минеральных равновесий.** Физико-химические диаграммы построены с использованием программного пакета Geochemist's Warkbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat., (Bethke, 1999; https://www.gwb.com/essentials.php). Расчеты проводились для T = 25 °C, P = 1 бар и широкого диапазона Eh, pH и концентраций растворенных компонентов. Исполнители E.H. Перова и А.И. Брусницын.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Минеральный состав барит-свинцовых руд

**Первичные гидротермальные руды.** Эти руды были детально охарактеризованы в специальной работе (Брусницын и др., 2022). Поэтому здесь отметим лишь наиболее важные их особенности, необходимые для понимания процессов минералообразования в зоне окисления.

Изученные руды — это мелкозернистые породы (средний размер зерен минералов 10—30 мкм, редко до 100—500 мкм) светло-серого или розового цвета. Руды имеют простой минеральный состав (табл. 1). Главными минералами, суммарно слагающими 90—95% от объема руд, являются кальцит, барит и галенит. Скопления кальцита представляют собой фрагменты вмещающих известняков, а барита и галенита — новообразованные собственно рудные минералы. Количественные соотношения главных минералов изменяются в широком диапазоне. Как правило, содержание кальцита значительно выше, чем барита и галенита, а среди рудных минералов преобладает барит. К типичным второстепенным минералам относятся кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, менее характерны гематит, сфалерит, шамозит, клинохлор, доломит, родохрозит и обогащенный марганцем сидерит. Акцессорные фазы представлены самородным серебром, рутилом, ильменитом, халькозином, акантитом, халькопиритом, пираргиритом, тетраэдритом, цирконом, пирофиллитом и апатитом.

Среди второстепенных и акцессорных сульфидов в рудах чаще всего встречается пирит, однако даже он слагает не более 1–3 об. %. Еще в меньших количествах присутствует сфалерит, а сульфиды меди и серебра представлены единичными зернами. Вместе с тем, характерными второстепенными фазами в барит-свинцовых рудах являются Fe–Mn карбонаты. Среднее содержание этих минералов в породе не превышает 1 об. %, но в отдельных образцах оно достигает 25 об. %, а редких случаях даже 50 об. %. Fe-Mn карбонаты образуют хорошо ограненные кристаллы ромбоэдрической формы, тесно срастающиеся с неправильными по форме зернами или кубооктаэдрическими кристаллами галенита. По химическому составу установлены две разновидности Fe—Mn карбонатов. Первая, представлена кальцийсодержащим родохрозитом (Mn<sub>0.73</sub>Ca<sub>0.20</sub>Fe<sub>0.08</sub>)<sub>1.00</sub>(CO<sub>3</sub>) с более или менее однородным распределением главных элементов в пределах зерна. Для второй, напротив, типично зональное строение кристаллов: их внутренние зоны обогащены марганцем, и отвечают родохрозиту  $(Mn_{0.78}Ca_{0.14}Fe_{0.04}Mg_{0.01}Pb_{0.03})_{1.00}(CO_3)$ , а каймы – железом, и соответствуют обогащенному марганцем сидериту (Fe<sub>0.57</sub>Mn<sub>0.33</sub>Ca<sub>0.07</sub>Mg<sub>0.01</sub>Pb<sub>0.02</sub>)<sub>1.00</sub>(CO<sub>3</sub>). Обе разновидности Fe-Mn карбонатов могут содержать примесь свинца (скорее всего, за счет микровключений галенита). Кроме того, в составе некоторых кристаллов родохрозита установлен цинк – до 0.03 атома на стандартную формулу карбоната RCO<sub>3</sub>.

По текстурам выделяются три главные разновидности барит-свинцовых руд, между которыми существуют взаимные переходы: послойно-полосчатые, гнездовидно-сетчатые и сплошные пятнистые. Реже встречаются брекчиевидные, брекчиевые и прожилковые текстуры. Текстуры и структуры руд свидетельствуют о том, что осаждение барита, галенита и других минералов происходило преимущественно в открытом поровом пространстве не полностью консолидированных карбонатных отложений, а также при частичном растворении известняков вдоль пути просачивания металлоносных гидротермальных растворов. Текстурный рисунок руд во многом наследует геометрию распределения в известняках скоплений (слойков, линз и т.п.) проницаемого для гидротерм обломочного материала. Во всех текстурных разновидностях руд проявлены также следы поздних тектонических деформаций (тонкая складчатость, небольшие разрывные нарушения).

Вторичные гипергенные руды. Главными минералами окисленных барит-свинцовых руд являются барит, церуссит, хлорофосфаты свинца (минералы ряда фосфогедифан — пироморфит), кварц, минералы групп монтмориллонита и каолинита. К типичным второстепенным минералам относятся гётит, гематит и иллит. Акцессорные минералы представлены акантитом, науманнитом, иодаргиритом, киноварью, малахитом, турмалином шерл—дравитового ряда и апатитом. Даже в сильно преобразованных рудах сохраняется реликтовый галенит. Он наблюдается либо в виде отдельных включений в церуссите, либо, реже, в виде относительно крупных (до 5 мм в поперечнике) скоплений микроскопических зерен, покрытых коркой церуссита. Во всех случаях, именно эти плотные корки церуссита предохраняют галенит от полного замещения. Кроме того, в слабоизмененных рудах присутствуют реликтовые зерна кальцита, пирита и намного реже — калиевого полевого шпата, альбита, шамозита, клинохлора и рутила. В рудах, изначально содержавших Fe—Mn карбонаты, развиваются гётит, манганит, не диагностированные до минерального вида оксиды Mn ("вернадит"?) и Pb—Mn ("коронадит"?), в слабо измененных участках здесь сохраняется реликтовый родохрозит.

По степени гипергенного изменения первичных руд на месторождении прослеживается полный ряд от слабоокисленных разновидностей, во многом сохраняющих особенности минерального состава, структур и текстур протолита, до интенсивно преобразованных пород практически полностью утративших исходный облик (рис. 1, e-e). В первом приближении этот ряд отвечает строению разреза зоны окисления от глубинных ее горизонтов до приповерхностных. Но, на практике реликтовые фрагменты слабоокисленных руд встречаются в разных частях разреза, вплоть до самых верхних.

Таблица 1.	Сопоставление минерального	состава исходных	гидротермальных и о	кисленных ба-
рит-свинцо	овых руд			
T.L. 1 C.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	C' '4' 11 1 41	1 1 1 1 11	1 1

N⁰	Минерал	Consula	Матоли	Руды		
		Формула	методы	Не Ок.	Сл. Ок.	Ок.
1	Самородное серебро*	Ag	1	Х		
2	Кварц	SiO <sub>2</sub>	1, 2, 3	•		
3	Рутил	TiO <sub>2</sub>	2	Х		
4	Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1, 2, 3	•	•	•
5	Ильменит	FeTiO <sub>3</sub>	2	Х		
6	Гётит	FeO(OH)	1, 2, 3		•	•
7	Манганит	MnO(OH)	1, 2, 3		Х	Х
8	Вернадит?	MnO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2		Х	Х
9	Коронадит?	$PbMn_8O_{16}$	2		Х	Х
10	Халькозин	Cu <sub>2</sub> S	2	Х		
11	Акантит	Ag <sub>2</sub> S	2	Х	Х	
12	Науманнит	AgSe	2		Х	
13	Иодаргирит	AgI	2		Х	
14	Киноварь	HgS	1, 2		Х	
15	Галенит	PbS	1, 2, 3		•	•
16	Сфалерит	ZnS	1, 2	•		
17	Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	1, 2	Х		
18	Пирит	FeS <sub>2</sub>	1, 2, 3	•	•	
19	Пираргирит*	$Ag_3(SbS_3)$	1	Х		
20	Блеклая руда (тетраэдрит)*	$Cu_{12}[(Sb,As)S_3]_4S$	1	Х		
21	Циркон	$Zr(SiO_4)$	2	Х		
22	Шерл	$NaFe_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_4$	2		Х	
23	Каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	2, 3			
24	Пирофиллит	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	2	Х		
25	Мусковит (иллит)	$K(Al,Mg)_{2}[(Al,Si)_{4}O_{10}](OH)_{2}$	1, 2, 3	•	•	•
26	Монтмориллонит	$(Na_{0.33} \cdot nH_2O)(Al_{1.67}Mg_{0.33})(Si_4O_{10})$ (OH) <sub>2</sub>	2, 3	•	•	
27	Шамозит	(Fe,Mg) <sub>5</sub> Al(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>8</sub>	1, 2, 3	•	•	
28	Клинохлор	$(Mg,Fe)_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	2	Х	Х	
29	Калиевый полевой шпат	K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	2, 3	•	Х	
30	Альбит	$Na(AlSi_3O_8)$	2, 3	•	Х	
31	Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$	2	Х	Х	
32	Пироморфит	Pb <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	1, 2, 3			
33	Фосфогедифан	$Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$	1, 2, 3			
34	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	1, 2, 3		•	
35	Родохрозит	MnCO <sub>3</sub>	1, 2, 3	•	Х	
36	Сидерит	FeCO <sub>3</sub>	2	Х	Х	
37	Церуссит	PbCO <sub>3</sub>	1, 2, 3			
38	Доломит	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1, 2	•		
39	Малахит	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	1, 2, 3			Х
40	Барит	BaSO <sub>4</sub>	1, 2, 3			
41	Флюорит	CaF <sub>2</sub>	1, 2, 3	•		

Table 1. Comparison of mineral composition of initial hydrothermal and oxidized baryte-lead ores

Примечание: Руды: Не Ок. – исходные гидротермальные, не измененные гипергенными процессами (Брусницын и др., 2022), Сл. Ок. – слабо окисленные, Ок. – сильно окисленные. Методы диагностики минералов: 1 – оптическая микроскопия, 2 – электронная микроскопия и микроанализ, 3 – рентгенофазовый анализ.
\* – минералы, отмечаемые Н.М. Митряевой (1979), но не установленные в изученных нами образцах. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), ● – второстепенные (1–5 об. %), Х – акцессорные (<1 об. %). Помимо перечисленных в таблице минералов в первичных рудах установлены мелкие (3-5 мкм в поперечнике) зерна не диагностированных минералов следующих элементов: Ag + Cu + S, Ag + Pb + S, Cu + Sb + S. Знак вопроса поставлен у минералов, диагностика которых нуждается в уточнении.

В слабо окисленных рудах отчетливо наблюдаются следы растворения кальцита и образования на его месте кварца (местами, возможно, опала?) и продуктов окисления галенита – церуссита и фосфогедифана. На этой стадии основная масса руд остается целостной, пустоты выщелачивания в ней не образуются. Структуры вторичных минеральных агрегатов зависят от строения исходной породы и изменяются даже в пределах одного шлифа или его отдельных участков (рис. 2, *a*). Растворение мельчайших зерен кальцита в комковатых скоплениях приводит к формированию неравномерно-сетчатых текстур, где округлые неоднородно распределенные в пространстве зерна реликтового карбоната цементируются новообразованным кварцем и церусситом. Содержащиеся же в первичной руде относительно крупные зерна перекристаллизованного кальцита начинают растворяться не только снаружи, но и изнутри по ослабленным зонам, соответствующим плоскостям спайности и механического двойникования. В результате заполнения таких зон гипергенными минералами появляются решетчато-сетчатые структуры с закономерно вытянутым расположением зерен вторичных фаз согласно кристаллографической ориентировке ромбоэдра карбоната по двум (в плоском сечении шлифа) косо пересекающимся направлениям. Местами в формировании решетчато-сетчатых структур участвую не только кварц и церуссит, но и Ca-Pb карбонат с относительно низким содержанием свинца ( $Ca_{0.95}Pb_{0.05}$ )CO<sub>3</sub> (возможно, арагонит?) (рис. 2,  $\delta$ ). Скорее всего, это метастабильная фаза, изначально образующаяся при взаимодействии кальцита с содержащим свинец поровым раствором, а впоследствии вытесняемая более устойчивым церусситом. Наконец, на участках полного замещения исходных руд образуются агрегаты массивного церуссита, практически всегда содержащего реликтовые включения галенита.

В слабо окисленных рудах присутствует реликтовый пирит. Этот минерал часто сохраняется в виде хорошо ограненных кристаллов даже тогда, когда галенит исходных руд в основной своей массе замещен церусситом (рис. 2, *в*). Тем самым подтверждается известная закономерность — в зоне окисления пирит в целом является более устойчивым минералом, чем галенит (Свешников, 1967; Яхонтова, Грудев, 1978). Значительно реже в изученных рудах наблюдается обратная ситуация. Некоторые кристаллы пирита, изначально находившиеся в кальците, с поверхности корродируются и покрываются тонкой пленкой новообразованного гипергенного галенита (рис. 2, *г*). Тонкодисперсная вкрапленность галенита иногда появляется также и в окружающем такие кристаллы пирита гипергенном кварце, замещающем кальцит основной массы породы. Таким образом, взаимоотношения пирита и галенита на ранних стадиях окисления руд неоднозначны и, по всей видимости, контролируются локальными вариациями физико-химических параметров.

Специфической чертой слабоокисленных руд является образование в них пленочных выделений сульфидов серебра (местами с примесью свинца и меди), покрывающих зерна растворяемого кальцита (рис. 2, *г*), а также единичных зерен иодаргирита, науманнита и киновари.

При более интенсивном развитии гипергенных процессов выщелачивание кальцита уже не компенсируется образованием новых минералов. Объемы растворенного карбоната существенно больше, чем гипергенных кварца, церуссита и других фаз. В результате целостность породы нарушается и в ней появляются многочисленные микро- и макро-карстовые образования — поры, мелкие каверны и более крупные пустоты, отчасти заполняемые друзами кристаллов церуссита, фосфогедифана, пироморфита, барита и гётита (см. рис. 1, *в* и *е*, рис. 2, *д*). Эти же минералы кристаллизуются и в общей массе породы. Одновременно в ней увеличивается содержание барита, образуются минералы глин — монтмориллонит, каолинит и иллит, пирит замещается гётитом и гематитом. В конечном счете, происходит полное растворение кальцита и дезинтеграция руд с формированием на их месте толщи массивных существенно карбонатных пород мощного покрова рыхлых отложений.



**Рис. 2.** Морфология выделений церуссита и пирита в окисленных рудах. Фотографии: a-e – аншлифов в обратно-отраженных электронах,  $\partial$  и e – микрообразцов.

a-e – выделения раннего церуссита в слабо окисленных рудах: a – различные микроструктуры церуссита (слева внизу – массивный церуссит с реликтовыми включениями галенита на участке полного растворения кальцита, в центре и сверху – неравномерно сетчатый церуссит, образующийся по границам зерен комковатого агрегата кальцита, в центре слева – решетчато-сетчатый церуссит, кристаллизующийся вдоль направлений спайности в относительно крупном кристалле кальцита);  $\delta$  – решетчато-сетчатая микроструктура с образованием вдоль ослабленных зон кальцита Pb–Ca карбоната (арагонита?) и церуссита: e – включения кристаллов пирита и реликтовых зерен галенита в массивном церуссите; e – кородированный кристалл пирита с пленкой гипергенного таленита на на участке замещения кальцита кварцем;  $\partial$  и e – выделения позднего церуссита:  $\partial$  – кристаллы уплощенного таблитчатого облика в пустотах выщелачивания слабо окисленных руд; e – радиально-лучистый сросток (микродруза) кристаллов удлиненного призматического облика в пустоте сильно окисленных руд. Кв – кварц, Га – галенит, Пр – пирит, Кл – кальцит, Цр – церуссит, Pb–Ар – карбонат, содержащий примесь свинца (арагонит?), Ag – сульфид серебра (± Cu, Pb). Черные участки на фотографиях a-e – поры.

Сильно окисленные руды представляют собой пятнистую глинисто-песчаную массу преимущественно желтых, красно-бурых, белых, серых или, реже, зеленых цветов (см. рис. 1, a,  $\delta$ ,  $\partial$  и e). Окраска пород определяется соотношением в них главных минеральных пигментов — гётита (желтый, бурый), гематита (красный), пироморфита и фосфогедифана (желто-зеленый), малахита (зеленый, голубовато-зеленый), барита (белый) и церуссита (чаще всего темно-серый из-за включений галенита). В общей рассыпчатой массе встречаются более плотные фрагменты неправильной формы размером от 5 см до 1 м в поперечнике, где обломочный материал сцементирован скрытокристаллическим гётитом, церусситом, иногда баритом. По цветовому рисунку на таких участках изредка просматриваются реликтовые "тени" былых полосчато-слоистых или брекчиевидных текстур, но в подавляющем большинстве случаев исходные породы преобразованы до неузнаваемости.

В скоплениях относительно плотного гётита ( $\pm$  кварц) присутствуют открытые щелевидные полости (протяженностью до 15 см), выполненные друзами призматических кристаллов церуссита, размер которых достигает 2 см по удлинению и 5 мм в поперечнике (рис. 2, *e*). В других местах аналогичные пустоты были нацело заполнены микрозернистым баритом массивной или комковатой структуры. В результате этого породы приобретают специфический облик — неравномерно распределенные в основной матрице относительно крупные и хорошо ограненные кристаллы церуссита здесь скреплены ("зацементированы") микрозернистым баритовым агрегатом.

Таким образом, в окисленных рудах церуссит представлен, как минимум, тремя генерациями (рис. 2). Ранний церуссит-І формирует пленочные выделения или микрозернистые агрегаты сложной морфологии, замещающие галенит в основной массе руд. Более поздний церуссит-II кристаллизуется в кавернах микрокарста в слабо окисленных рудах. Он представлен друзами пластинчатых кристаллов, их двойниками и тройниками, инкрустирующими пустоты, появившиеся при растворении кальцита. Наконец, церуссит-III встречается в виде друз относительно крупных удлиненнопризматических кристаллов в полостях среди гётитовых скоплений в сильно окисленных рудах. Происхождение второй и третьей генераций церуссита связано как с продолжающимися процессами растворения галенита и кальцита, так и с переотложением в открытом пространстве ранее образованного церуссита-І основной массы руд. Процессы перекристаллизации церуссита более очевидны в сильно окисленных рудах, где нет кальцита как источника углекислоты для образования карбоната свинца. Отметим также, что в химическом составе церуссита-І установлена значительная концентрация кальция, в пересчете на кристаллохимическую формулу от (Pb<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>)CO<sub>3</sub> до (Pb<sub>0.90</sub>Ca<sub>0.10</sub>)CO<sub>3</sub>. Церуссит второй и третьей генераций характеризуется намного более низким содержанием примеси кальция или даже ее отсутствием (Pb<sub>0.95-1.00</sub>Ca<sub>0.00-0.05</sub>)CO<sub>3</sub>.

В сильно окисленных рудах периодически встречаются линзовидные обособления более или менее однородных масс микрозернистого комковато-глобулярного барита с примесью кварца, каолинита, слюды и церуссита. Они отчетливо выделяются на общем красно-желтом фоне пород зоны окисления белой окраской и строением, напоминающим строение агрегатов мела или аргиллита.

В сильно окисленных рудах присутствует малахит. Количество этого минерала низкое, не превышающее десятых долей процента от объема породы. Но, из-за яркой окраски он легко узнается. Как правило, мелкие зерна малахита неравномерно рассеяны в руде, но иногда этот минерал образует скопления относительно крупных (до 3 мм в поперечнике) сферолитов с хорошо различимым радиально-лучистым строением.

Характер изменения руд, содержащих Fe—Mn карбонаты (родохрозит и обогащенный марганцем сидерит), имеет свои особенности (рис. 3). Как и в других случаях, оно начинается с растворения кальцита и замещения галенита церусситом, реже фосфогедифаном. Карбонаты железа и марганца, а также барит при этом остаются устойчивыми. В результате формируется специфическая ассоциация галенита, барита, Fe—Mn карбоната, кварца, шамозита, турмалина, иногда пирита с более поздними церусситом и фосфогедифаном. Причем эти минералы слагают как основную массу породы, так и выполняют поровое пространство, образовавшееся при растворении кальцита.

В дальнейшем происходит окисление Fe-Mn карбоната. Как отмечалось ранее, Fe-Mn карбонаты содержат в своем составе примесь свинца и не редко имеют зональное строение кристаллов: их внутренние части обогащены марганцем, а внешние – железом. Трансформация минерала начинается с внешних частей кристаллов, где Fe-Mn карбонат частично растворяется, а частично замещается оксидами железа, преимущественно гётитом. Серии из двух-трех новообразованных гётитовых каёмок обычно отделены друг от друга тонкими пористыми зонами. Аналогичные пористые зоны отделяют гётитовые каймы от сохранившегося родохрозитового ядра кристалла. Кроме того, поры образуются и в основной массе породы на границах зерен карбонатов. На следующих стадиях происходит замещение карбоната марганца оксидами. При этом оксиды марганца одновременно замещают родохрозит и заполняют существовавшее к этому моменту поровое пространство, тем самым, цементируя породу.

Согласно данным электронной микроскопии, высвобождающийся при замещении Fe-Mn карбонатов свинец накапливается преимущественно в оксиде марганца, средний состав которого отвечает формуле ( $Pb_{0.69}Ca_{0.16}Na_{0.16}$ )( $Mn_{6.16}^{4+}Mn_{1.04}^{3+}Fe_{0.80}^{3+}$ )O<sub>16</sub>. По сравнению с ним концентрация свинца в гипергенных оксидах железа почти в семьдесят раз более низкие, типичная формула изученного гётита имеет вид ( $Fe_{0.76}^{3+}Mn_{0.13}^{3+}Si_{0.03}Mg_{0.02}Na_{0.02}Ca_{0.01}Pb_{0.01}$ )O<sub>0.99</sub>(OH). Возможно, Pb-Mn оксид является коронадитом, но рентгенофазовым анализом подтвердить это не удалось. Не исключено, что данный оксид представлен рентгеноаморфной фазой. Содержащий свинец оксид марганца формирует сплошные скрытокристаллические массы, которые неред-ко ритмично чередуются с выделениями гётита, повторяя контуры замещаемого кристалла Fe-Mn карбоната.

Другие не содержащие примеси свинца оксиды марганца представлены двумя минералами, различающимися по морфологии выделений и степени совершенства кристаллической структуры. Первый – это рентгеноаморфный оксид, предположительно вернадит, слагающий каемки вокруг кристаллов родохрозита и обособления неправильной формы между ними. Второй – это уверенно диагностируемый методом рентгенофазового анализа манганит. Агрегаты мелких пластинчатых кристаллов этого минерала образуются как в сплошной массе породы, так и в поровом пространстве, в том числе в полых зонах, отделяющих родохрозитовое "ядро" от внешних каёмок гётита. Кроме того, мономинеральные щетки хорошо ограненных относительно крупных кристаллов манганита заполняют щелевидные трещины в породе. Судя по взаимоотношениям с другими минералами, манганит кристаллизуется одним из последних в рассматриваемой ассоциации. По химическому составу "вернадит" и манганит близки друг к другу. В пересчете на формулу манганита типичный состав этих оксидов марганца таков: ( $Mn_{0.81}^{3+}Mg_{0.07}Na_{0.05}Fe_{0.04}^{3+}Ca_{0.03})O_{0.90}(OH).$ 

Таким образом, в зоне окисления за счет Fe—Mn карбонатов первым образуется гётит, который на начальной стадии процесса может сосуществовать с родохрозитом. Позднее происходит замещение карбоната марганца оксидами этого элемента.

# Химический состав барит-свинцовых руд

Химический состав крупнообъемных промышленных проб исходных и окисленных руд бария и свинца, проанализированных в лаборатории АО "Жайремский ГОК" (2015), представлен в табл. 2. Эти данные позволяют количественно оценить степень обогащения или, наоборот, обеднения (истощения) пород теми или иными элементами в ходе гипергенеза.



Исходные гидротермальные руды ожидаемо характеризуются высокими содержаниями кальция и углекислоты, что отражает карбонатный состав рудоносной матрицы. Закономерны также высокие концентрации в них свинца и сульфата бария. В окисленных рудах содержание кальция уменьшается почти в 17 раз, а углекислоты почти в 4 раза. Тем самым отражается растворение в зоне окисления кальцита и вынос образующих его компонентов из зоны реакций. Характерно, что снижение содержания кальция происходит непропорционально уменьшению концентрации углекислоты: кальций выносится намного более интенсивно, чем углекислота, которая отчасти фиксируется в составе церуссита.

Konhonentu	Py	VV	
Компоненты	не окисленные	окисленные	KK
SiO <sub>2</sub>	7.50	15.19	2.15
TiO <sub>2</sub>	0.14	0.45	3.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.03	9.23	4.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>общ</sup>	1.36	7.61	5.60
MnO <sup>общ</sup>	0.65	1.08	1.66
MgO	1.30	0.95	0.92
CaO	36.40	2.05	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.18	1.20
K <sub>2</sub> O	0.50	2.06	4.12
$P_2O_5$	0.18	3.53	19.61
CO <sub>2</sub>	28.70	6.63	0.23
Pb	3.50	7.18	2.05
BaSO <sub>4</sub>	16.70	28.60	1.71
Zn	0.02	0.07	3.50
Cu	0.03	0.04	1.33
Сумма	99.66	98.26	

**Таблица 2.** Химический состав (мас. %) барит-свинцовых руд **Table 2.** Chemical composition (wt %) baryte-lead ores

Примечание: Приведены анализы крупнообъемных промышленных проб, полученные в лаборатории АО "Жайремский ГОК" (2015). КК – коэффициент концентрации:  $KK = C_i^{\text{окисленные}}/C_i^{\text{не окисленные}}$ .

В процессе окисления в рудах происходит увеличение содержаний свинца и барита (каждого приблизительно в 2 раза), а также кремния, титана, алюминия, железа, калия и фосфора (приблизительно в 2, 3, 4, 5, 4 и 20 раз соответственно). Вместе с тем, концентрации марганца, магния, натрия, цинка и меди сохраняются практически на исходном уровне. В целом же, изменение химического состава руд хорошо согласуется с независимо полученными минералогическими наблюдениями. Ведущие тенденции сводятся к выщелачиванию кальцита, выносу кальция из зоны окисления, и накоплению в ней плохо растворимых рудных элементов (Ва и Рb), элементов песчаноглинистых отложений и кварца (Si, Ti, Al и K), а также типичных для приповерхностных обстановок оксидов железа и фосфатов свинца.

**Рис. 3.** Карбонаты и оксиды марганца в барит-свинцовых рудах. Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах.

a — срастания ромбовидных пойкилокристаллов родохрозита и неправильных по форме зерен галенита в кальцитовой массе неокисленных руд;  $\delta$  — срастания зональных кристаллов Fe—Mn карбоната (состав основного объема соответствует родохрозиту, каймы — марганцевому сидериту) с пиритом, галенитом, церусситом и фосфогедифаном, обрамляющие полость растворения кальцита (черная) в слабо окисленных рудах; e — начальные стадии окисления родохрозитовых скоплений: замещение гётитом внешних, обогащенных железом, зон кристаллов Fe—Mn карбоната; e — замещение кристалла содержащего свинец Fe—Mn карбоната гётитом, оксидами Mn (вернадитом?) и Pb—Mn (коронадитом?) (обогащенные свинцом участки выделяются яркой светло-серой окраской); d — замещение гётитом внешних каемок зональных кристаллов Fe—Mn карбоната и образование внутри них пористой зоны, заполняемой уплощенными кристаллами раннего манганита; e — щетки кристаллов позднего манганита в полости окисленной руды. Кв — кварц, Гёт — гётит, Мн — манганит, Мn — оксид марганца (вернадит?), Pb—Mn — оксид свинца и марганца (коронадит?), Га — галенит, Пр — пирит, Мм — монтмориллонит,  $\Phi$ г — фосфогедифан, Кл — кальцит, Рх — родохрозит, Сд — марганцевый сидерит, Цр — церуссит. Черные участки на всех фотографиях — поры.

Fig. 3. Manganese carbonates and oxides in baryte-lead ores.

### ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные барит-свинцовые руды месторождения Ушкатын-III имеют гидротермальное происхождение. Предполагается, что они образовались на месте просачивания в морской бассейн гидротермальных растворов, циркулирующих в мощных толщах осадочных пород региона (Скрипченко, 1989; Брусницын и др., 2022). Накопление рудного вещества происходило не на поверхности морского дна, а в проницаемом пространстве внутри растущих рифовых построек. Барит и галенит кристаллизовались в результате смешения металлоносных растворов с поровыми водами, в которых протекали процессы микробной сульфат-редукции. В дальнейшем рудные залежи были перекрыты молодыми отложениями, деформированы тектоническими подвижками, подвергнуты эрозии и гипергенным изменениям. Остановимся подробнее на процессах минералообразования в зоне окисления месторождения.

**Геологические и геохимические обстановки.** Как известно, геологических предпосылкок для развития коры выветривания несколько: 1) расположение территорий в областях тропического климата с высокими среднегодовыми температурами и влажностью (гумидные обстановки способствуют ускоренному протеканию химических и биохимических реакций, а также развитию почвенного и растительного покрова, предохраняющих продукты выветривания от размыва); 2) сглаженный холмистый рельеф возвышенной местности, обеспечивающий просачивание атмосферных осадков до уровня грунтовых вод, и определяющий минимальную денудацию элювиального материала; 3) стабильный тектонический режим, обуславливающий большую длительность процессов выветривания; 4) наличие механических дислокации, создающих пути проникновения грунтовых вод в коренные породы (Смирнов, 1982; Самама, 1989; Старостин, Игнатов, 2004).

Судя по региональному развитию коры выветривания, ее большой мощности и очень высокой степени преобразования терригенно-кремнисто-карбонатных осадочных толщ, все перечисленные выше условия были в полной мере реализованы на территории современного Центрального Казахстана, и непосредственно в районе месторождения Ушкатын-III, в мезозое и, возможно, в более поздние геологические эпохи. Химическое выветривание протекало чрезвычайно интенсивно. Его масштабы становятся особенно очевидными, если принять во внимание литологический состав исходных отложений. Участок месторождения Ушкатын-III сложен преимущественно известняками, содержащими лишь небольшую примесь кремнистого и алюмосиликатного вещества. В составе же коры выветривая, наоборот, преобладает кремнистоглинистый материал, оставшийся после растворения огромных масс кальцита. Оценивая среднюю толщину коры выветривая в 30 м, приходится допускать, что первоначальная мощность карбонатных пород многократного превышала эту цифру.

Главным агентом выветривания являются контактирующие с атмосферой метеорные (дождевые) воды, просачивающиеся в приповерхностные горизонты земной коры. Метеорные воды насыщены кислородом (главным окислителем в коре выветривания), а за счет растворения тонкодисперсных сульфидов и органических кислот приобретают кислотные свойства с pH  $\approx 4-6$  (Гаррелс, Крайст, 1968; Линдер, 1986; Браунлоу, 1984; Самама, 1989; Зверев, 2007; Копhauser, 2007). Такие воды агрессивны по отношению к породам, через которые они просачиваются. Взаимодействие водапорода изменяет состав как растворов, так и вмещающих их отложений. Кислород расходуется на окисление органического вещества, двухвалентного железа силикатов и сульфидов, а также сульфидной серы рудных минералов. В конечном итоге окислительный потенциал среды уменьшается, а дальнейшие процессы окисления становятся возможными только при поступлении новых порций содержащих кислород метеорных вод. Одновременно в ходе гидролиза силикатов и растворения карбонатов повышается щелочность вод. Изменение Еh и pH среды зависит от интенсивности циркуляции метеорных вод (степени замкнутости/открытости системы) и состава дренируемых пород. В карбонатных отложениях увеличение щелочности раствора, как правило, происходит быстрее, чем снижение окислительного потенциала.

Месторождение Ушкатын-III приурочено к известнякам. Состав растворов в зоне окисления здесь во многом контролировался реакциями растворения кальцита:

$$CaCO_{3} + CO_{2} + H_{2}O = Ca^{2+} + 2HCO_{3}^{-},$$
$$CaCO_{3} + H^{+} = Ca^{2+} + HCO_{3}^{-},$$
$$CaCO_{3} + H_{2}O = Ca^{2+} + HCO_{3}^{-} + OH^{-}.$$

Последние две реакции определяют слабощелочные характеристики раствора и обогащение его углекислотой. При равновесии кальцита с водой, находящейся в контакте с атмосферой, раствор будет обладать pH  $\approx 8.5$ , концентрацией Ca<sup>2+</sup> около 10<sup>-3.5</sup> моль/литр, рез-

ко доминирующим анионом будет  $HCO_3^-$ , концентрация которого составит приблизительно  $10^{-3}$  моль/литр (Гаррелс, Крайст, 1968). Подобные условия должны реализовываться при взаимодействии приповерхностных грунтовых вод с пачками известняков на ранних стадиях развития коры их выветривания и зоны окисления руд. Большие объемы карбонатных отложений служат буфером, контролирующим состав просачивающихся через них вод. Система будет стабильной до тех пор, пока карбонат не исчерпается полностью, после чего состав раствора будет определяться другими факторами.

Физико-химические условия осаждения рудных элементов. Условия образования гипергенных минералов свинца хорошо изучены как экспериментальными, так и расчетными методами. Эти работы активно проводятся не только с целью уточнения моделей преобразования рудных месторождений в зоне окисления, но, также (и прежде всего) в связи с решением экологических вопросов, в частности проблемы рекультивации земельных участков вокруг действующих или остановленных рудников (Szczerba, Saweowicz, 2009; Pirajno et al., 2010; Keim, Markl, 2015; Li et al., 2021; Redwan et al., 2021; Li et al., 2022). Главные результаты исследований часто наглядно отражаются с помощью Eh–pH диаграмм (Гаррелс, Крайст, 1968; Nriagu, 1974, 1984; Brookins, 2011). Однако, несмотря на большой объем уже известной информации, мы провели собственные расчеты с целью уточнить данные предшественников и адаптировать их к конкретным минеральным ассоциациям месторождения Ушкатын-III.

Согласно выполненным расчетам, при относительно низких концентрациях в растворе серы и углекислоты ( $10^{-4}$  моль/литр каждого из компонентов) устойчивыми минеральными фазами свинца являются галенит (в условиях низких значений Eh), церуссит и гидроцеруссит (в условиях высоких значений Eh) (рис. 4). Поле стабильности церуссита ограничено узким интервалом pH, соответствующим нейтральным средам (pH  $\approx$  7). В более кислых условиях происходит растворение церуссита

$$PbCO_{3} + H^{+} = Pb^{2+} + HCO_{3}^{-}$$

а в более щелочных – замещение этого минерала гидроцерусситом

$$3PbCO_3 + 2H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + HCO_3 + H^+.$$

Увеличение концентрации углекислоты в растворе способствует расширению поля устойчивости церуссита в области как меньших, так и больших значений pH. Так, при общей концентрации углекислоты в растворе  $10^{-2}$  моль/литр церуссит может кристаллизоваться при pH приблизительно от 5.5 до 9.5, то есть в интервале, охватывающем составы практически любых грунтовых вод. Для сохранения церуссита при повышенных концентрациях серы и свинца в растворе необходимы также и высокие концентрации углекислоты, иначе на месте церуссита будет образовываться оксисульфат свинца – ланаркит Pb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)O.



**Рис. 4.** Eh-pH диаграммы устойчивости минералов свинца в воде при 25 °C и 1 бар. Толстыми линиями показаны границы устойчивости соединений свинца. Серым цветом закрашены поля твердых фаз. Тонкими линиями показаны: пунктиром – границы устойчивости воды, сплошной – границы преобладающих форм растворенной серы (отмечены на рис. 4, *a*), точкой-тире – границы преобладающих форм растворенных форм углерода (отмечены на рис. 4, *a*). PbS – галенит, PbCO<sub>3</sub> – церуссит, Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> – гидроцеруссит, PbSO<sub>4</sub> – англезит, Pb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)O – ланаркит, PbO<sub>2</sub> – платтнерит. **Fig. 4.** Eh-pH diagrams of the stability of lead minerals in water at 25 °C and 1 bar.

По сравнению с церусситом, образование англезита происходит в более кислых условиях. Взаимоотношения между этими минералами контролируются реакциями

$$PbCO_3 + H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + HCO_3^-,$$
  
 $PbCO_3 + 2H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + CO_2 + H_2O_4^-,$ 

При общих концентрациях растворенной углекислоты в растворе  $10^{-4}$  и  $10^{-2}$  моль/литр граница устойчивости англезита располагается при рH < 6.7 и рH < 5.5 соответствен-



Рис. 5. Линии моновариантых равновесий церуссита, англезита, родохрозита и кальцита. Вертикальная ось – активность металлов в растворе, горизонтальная – углекислоты (для карбонатов) или сульфат-иона (для англезита). Ниже линий компоненты находятся в растворе, выше – в виде твердых фаз. Fig. 5. Lines of monovariant equilibria of cerussite, anglesite, rhodochrosite and calcite.

но. Кроме того (и это особенно важно), сульфат свинца более растворим, чем его карбонат. Произведение растворимости англезита и церуссита составляют  $\Pi P_{PbSO_4} = 2 \times 10^{-8}$  и  $\Pi P_{PbCO_3} = 8 \times 10^{-14}$  (Nriagu, 1984; Лурье, 2012; Li et al., 2022). Эти значения отличаются на шесть порядков. Отсюда, для осаждения англезита требуются намного более высокие концентрации в растворе свинца и/или сульфат-иона, чем концентрации свинца и/или углекислоты для осаждения церуссита (рис. 5). Очевидно также, что кристаллизация церуссита из раствора, содержащего серу и углекислоту, будет неизбежно понижать концентрацию свинца и тем самым дополнительно препятствовать образованию англезита.

Таким образом, кристаллизация карбонатов и сульфатов свинца определяется как значениями Eh и pH, так и концентрациями соответствующих компонентов в растворе. Условиям формирования минеральных ассоциаций месторождения Ушкатын-III ближе всего отвечает Eh-pH диаграмма, приведенная на рис. 4,  $\delta$ . На ней отражена ситуация, при которой церуссит имеет широкое поле стабильности, а англезит не образуется вовсе. Церуссит может сосуществовать с кальцитом (при pH  $\geq$  8), но остается устойчивым и в более кислых растворах, когда карбонат кальция растворяется. Из построенных диаграмм также следует, что осаждение церуссита требует достаточно высокой концентрации углекислоты в растворе. В противном случае вместо церуссита будут кристаллизоваться либо гидроцеруссит, либо ланаркит. Широкое развитие в окисленных рудах месторождения Ушкатын-III именно церуссита при отсутствии гидроцеруссита и ланаркита свидетельствует о том, что в данном случае это условие было выполнено.



**Рис. 6.** Еh-рН диаграммы устойчивости минералов свинца и марганца (*a*) свинца и железа (б) в воде при 25 °C и 1 бар.

Тонким пунктиром показаны границы устойчивости воды. Толстыми линиями показаны границы устойчивости соединений свинца, тонкими – марганца (на рис. *a*) и железа (на рис. *б*). Серым цветом закрашены поля твердых фаз марганца и железа. PbS – галенит, PbCO<sub>3</sub> – церуссит, Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> – гидроцеруссит, PbO<sub>2</sub> – платтнерит, MnO<sub>2</sub> – пиролюзит, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – биксбиит, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – гаусманнит, MnCO<sub>3</sub> – родохрозит, MnS – алабандин, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – магнетит, Fe<sub>5</sub> – пирит, FeS – троилит.

Fig. 6. Eh-pH diagrams of stability of lead and manganese minerals (*a*) lead and iron minerals (*b*) in water at 25  $^{\circ}$ C and 1 bar.

В широком диапазоне условий карбонат свинца (церуссит) может сосуществовать с карбонатом марганца (родохрозитом), а в окислительных условиях – с оксидами марганца (рис. 6). Произведение растворимости родохрозита  $\Pi P_{MnCO_3} = 1.8 \times 10^{-11}$  на два порядка меньше, чем у кальцита  $\Pi P_{CaCO_3} = 3.8 \times 10^{-9}$  и на пять порядков больше, чем у церуссита (Лурье, 2012). Соответственно постепенное снижение концентрации углекислоты в растворе (например, при поступлении в породу новых порций метеорных вод) приведет в первую очередь к растворению кальцита, но не затронет родохрозит, который останется устойчивым и может сосуществовать с гипергенным церусситом. Именно это и наблюдается в слабо окисленных рудах месторождения Ушкатын-III. Не запрещена также, хотя и имеет небольшое поле стабильности, ассоциация церуссита с сидеритом, но намного более вероятна ассоциация церуссита с оксидами железа (гематитом).

Барит в окислительных условиях стабилен. В координатах Eh–pH нижняя граница поля устойчивости этого минерала совпадает с линией равных концентраций в растворе сульфид- и сульфат-ионов. Выше этой линии барит может кристаллизоваться в очень широком диапазоне Eh и pH, охватывающем все возможные обстановки в коре выветривания. Произведение растворимости барита равно 1 × 10<sup>-10</sup> (Лурье, 2012). Поэтому барит остается устойчивым даже при очень низких концентрациях бария и/или сульфата-иона.

Проведенные расчеты фазовых равновесий помогают корректно проинтерпретировать полученные минералогические наблюдения.

Интерпретация минералогических данных. Ключевые минералогические преобразования изученных барит-свинцовых руд при воздействии на них метеорных вод сводят-

ся к растворению кальцита, замещению галенита церусситом и фосфатами свинца, образованию за счет полевых шпатов, шамозита, слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита — гётита. Гематит в зоне окисления частично сохранятся, частично гидратируется и переходит в гётит. Барит остается устойчивым. Условия реализации этих процессов ограничиваются полями устойчивости главных минералов руд — кальцита, галенита, церуссита и барита (рис. 7).

Уравнения реакций растворения кальцита были приведены выше. Создаваемые при этом значения pH и концентрации углекислоты в растворе благоприятствуют появлению карбоната свинца (церуссита). Замещение галенита и образование церуссита можно представить в виде следующих химических реакций:

растворение галенита с окислением серы:  $PbS + 2O_2 = Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ 

образование церуссита:  $Pb^{2+} + HCO_3^- = PbCO_3 + H^+$ .

Увеличение pH за счет растворения кальцита будет смещать равновесие вправо, то есть способствовать кристаллизации церуссита, и, наоборот, образование церуссита будет дополнительно уменьшать pH и усиливать растворение кальцита.

Формальное сложение реакций растворения кальция и галенита с реакцией образования церуссита приводит к уравнению

$$CaCO_3 + PbS + 2O_2 = PbCO_3 + Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

Однако, с учетом преобладания в составе руд кальцита, это уравнение целесообразно привести к иному виду

$$nCaCO_3 + PbS + (n-1)H^+ + 2O_2 = PbCO_3 + nCa^{2+} + SO_4^{2-} + (n-1)HCO_3^{2-}$$

Такое модельное уравнение удобно тем, что наглядно отражает минералогическую суть фазовых изменений в зоне окисления. А именно: 1) высвобождающаяся при растворении кальцита углекислота отчасти концентрируется в составе карбоната свинца; 2) свинец не выносится из системы, а фиксируется в виде труднорастворимого церуссита; 3) процесс реализуется за счет поступления в породы содержащих свободный кислород кислых метеорных вод; 4) "отработанные" растворы обогащаются кальцием, сульфат-ионом и углекислотой; 5) протекание реакций контролируется рН и активностью углекислоты в растворе. Вместе с тем, приведенное выше уравнение не отражает механизмов кристаллизации церуссита, стадийности и некоторых других особенностей формирования гипергенных руд. В этом отношении минералогические наблюдения более информативны.

Во-первых, замещение галенита, как правило, не бывает полным. Реликты галенита в церуссите часто сохраняются даже в сильноокисленных рудах. Появление плотной плохо проницаемой для растворов оболочки церуссита вокруг зерен галенита тормозит или даже останавливает процесс разложения сульфида. Дальнейшее его протекание возможно путем проникновения вещества по системе межзерновых капилляров или по трещинам, возникающим при механических деформациях пород, например, в ходе проседания и уплотнения рыхлых масс.

Во-вторых, на фронте кристаллизации церуссита иногда появляется метастабильный Ca–Pb карбонат (возможно, содержащий свинец арагонит?). То есть в действительности происходит не прямое вытеснение карбоната кальция карбонатом свинца, а более сложная цепочка трансформаций:

$$CaCO_3 + Pb^{2+} \rightarrow (Ca, Pb)CO_3 + Pb^{2+} + Ca^{2+} \rightarrow (Pb, Ca)CO_3 + Pb^{2+} + Ca^{2+} \rightarrow PbCO_3 + Ca^{2+}$$

При этом состав карбонатов изменяется не постепенно, а ступенчато, скачками от химически чистого кальцита через Ca—Pb карбонат с низким содержанием свинца к церусситу с низкими содержанием кальция, и наконец к практически чистому церусситу. Отсюда следует, что возможность вхождения свинца в состав карбонатов определя-



**Рис. 7.** Еh–pH диаграмма устойчивости галенита, церуссита, барита и кальцита в воде при 25 °C и 1 бар. Арабскими цифрами отмечены линии, ограничивающие поля устойчивости галенита (1), барита (2), церуссита (3) и кальцита (4). Римскими цифрами обозначены поля устойчивости минеральных ассоциаций первичных гидротермальных руд (I): кальцит + галенит + барит; слабо окисленных руд (II): кальцит + церуссит + + барит; сильно окисленных руд (III): церуссит + барит. Серыми прямоугольниками показаны поля Eh–pH параметров для дождевых и грунтовых вод (Гаррелс, Крайст, 1968). Диаграмма построена для условий: активность растворенных свинца и бария –  $10^{-6}$ , кальция –  $10^{-4}$ , общей активности растворенных соединений серы и углерода –  $10^{-2}$ . PbS – галенит, PbCO<sub>3</sub> – церуссит, BaSO<sub>4</sub> – барит, CaCO<sub>3</sub> – кальцит. **Fig. 7.** Eh–pH stability diagram of galena, cerussite, baryte and calcite in water at 25 °C and 1 bar.

лась не только концентрациями этого элемента в поровом растворе, но, скорее всего, и кристаллохимическими и/или кинетическими ограничениями.

В-третьих, церуссит представлен, как минимум, тремя генерациями. Первая из них развивается непосредственно по галениту, а кристаллизация церуссита второй и третьей генераций во многом происходит в результате растворения и переотложения раннего церуссита.

Поскольку при замещении кальцита и галенита растворы обогащаются кальцием и сульфат-ионом, в зоне окисления возможно образование гипса или ангидрита. Однако, на месторождении Ушкатын-III, как и многих других объектах, этого не происходит. Дело в том, что сульфаты кальция легко растворимы в воде. Например, произведение растворимости ангидрита  $\Pi P_{CaSO_4} = 2.5 \times 10^{-5}$  (Лурье, 2012) на четыре порядка большем, чем кальцита. Образование сульфатов кальция требует таких высоких концентраций компонентов в растворе, которые не достигаются при постоянном поступлении метеорных вод в область реакции. Кальций и сульфат-ион остаются в растворе и покидают зону окисления в составе грунтовых вод.

Минералогические исследования показывают также, что в зоне окисления месторождения Ушкатын-III не образуется и сульфат свинца (англезит) – типичный в целом минерал для зоны окисления сульфидных залежей многих других объектов. Даже тщательные и целенаправленные поиски англезита в ушкатынских рудах не увенчались успехом. Нам не удалось обнаружить даже микроскопических пленочных или иных выделений англезита вокруг зерен галенита. Этот факт можно объяснить несколькими причинами. Для образования англезита необходимы низкие значения рН, которые не могут поддерживаться в растворах, просачивающихся сквозь карбонатные отложения. Растворение кальцита неизбежно понижает кислотность среды. На поздних же стадиях развития гипергенных процессов, когда карбонаты уже полностью растворены, сохранившиеся в рудах реликтовые зерна галенита уже полностью покрыты защитной "рубашкой" ранее образованного церуссита. Она предохраняет галенит от дальнейшего окисления и тем самым лишает растворы главного источника сульфат-иона, необходимого для образования англезита. Наконец, как было отмечено ранее, кристаллизация англезита требует высоких концентраций свинца и/или сульфат-иона в растворе, что трудно достижимо в системах с постоянным обновлением проточных вод. Таким образом, приводимая во многих учебниках (Смирнов, 1982; и многие другие) и статьях "классическая" схема преобразования галенита в зоне окисления PbS  $\rightarrow$  PbSO<sub>4</sub>  $\rightarrow$  PbCO<sub>3</sub> в данном случае не реализуется, а галенит непосредственно замещается церусситом  $PbS \rightarrow PbCO_3$ , минуя промежуточное звено в виде англезита.

В окисленных рудах закономерно сохраняется барит. Простое выщелачивание кальцита должно увеличивать концентрации в руде слабо растворимого (тем более в присутствии сульфат-иона) барита. Однако, результаты добычных работ свидетельствуют о том, что это происходит не повсеместно: на отдельных участках месторождения содержание барита резко возрастает, но на других остается практически неизменными. Следовательно, в зоне окисления всё же происходит локальное перераспределение барита. Об этом же свидетельствуют и минералогические наблюдения. Для сильноокисленных руд типичны комковато-колломорфные агрегаты барита, срастающегося с церусситом, кварцем, каолинитом, малахитом, гётитом и другими минералами. Подобные агрегаты развиваются как в основной массе руд, так и выполняют поздние полости. В неокисленных же и слабоокисленных рудах структуры баритовых обособлений совершенно иные — это либо отдельные зерна и уплощенно-таблитчатые кристаллы, либо неравномерно-зернистые, сферолитовые и т.п. агрегаты. Кроме того, в зоне окисления широко распространены достаточно крупные почти мономинеральные скопления массивного микрозернистого барита, что также не характерно для исходных руд. Таким образом, нет сомнений, что в зоне окисления присутствует не только реликтовый барит первичных руд, но также и новообразованный барит, кристаллизующийся в результате локального переотложения вещества циркулирующими в породах водами.

Типичным второстепенным минералом барит-свинцовых руд является пирит. На ранних стадиях окисления руд изменение пирита происходит по-разному, в зависимости от того, в какой ассоциации он изначально находился. Чаще всего пирит срастается с галенитом. В таком случае первым происходит замещение галенита церусситом, а пирит при этом остается неизменным. Лишь после того, как галенит оказывается полностью преобразован (или изолирован коркой церуссита от окружающей среды) начинается растворение пирита. Большая устойчивость пирита по сравнению с галенитом в зоне окисления отмечалась для многих месторождений (Яхонтова, Грудев, 1978). Но, в изученных рудах есть случаи, когда сульфиды железа и свинца изначально не контактировали друг с другом. Тогда в ходе окисления происходит коррозия пирита и обрастание его тонкой пленкой новообразованного гипергенного галенита. По всей видимости, подобные процессы реализуются при наличии в составе просачивающихся с поверхности вод не только растворенного кислорода, но и трехвалентного железа, выступающего в качестве дополнительного окислителя. Кислород расходуется на окисление серы исходного галенита с переводом свинца в раствор, тогда как трехвалентное железо участвует в разложении пирита. Комбинация этих процессов может привести к локальному осаждению галенита:

$$FeS_2 + Pb^{2+} + 6Fe^{3+} + 4H_2O = PbS + 7Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+.$$

Снижение кислотности раствора за счет растворения кальцита будет смещать равновесие вправо в сторону образования сульфида свинца. Поступление же новых порций метеорных вод обеспечит, в конечном счете, замещение галенита церусситом, а пирита оксидами железа, прежде всего, гётитом. Редкость гипергенного галенита в изученных рудах отражает специфичность условий его образования. Однако, минералогические наблюдения определенно свидетельствуют о том, что такие условия иногда всё же реализуются. На это указывают и результаты изучения зоны окисления других месторождений, где широко проявлено замещение исходных сульфидов, в том числе и пирита, новообразованными гипергенными сульфидами (Самама, 1989). Участие же ионов трехвалентного железа в окислении галенита и пирита также широко обсуждается в литературе (Rimstidt, Vaughan, 2003; Reichert, Borg, 2008; Szczerba, Saweowicz, 2009; Pirajno et al., 2010).

Барит-свинцовые руды характеризуются низкими содержаниями цинка и меди, концентрирующимися преимущественно в составе акцессорных сфалерита и халькопирита соответственно. Как известно, преобразование этих минералов в зоне окисления приводит к принципиально разным результатам. Продуктом разложения сфалерита является хорошо растворимый в воде сульфат цинка, который полностью выносится из зоны окисления. При присутствии в растворе углекислоты можно было ожидать осаждение цинка в форме его карбоната (смитсонита). Произведение растворимости этого минерала почти равно соответствующему значению для карбоната марганца (родохрозита):  $\Pi P_{ZnCO_3} = 1.5 \times 10^{-11}$  и  $\Pi P_{MnCO_3} = 1.8 \times 10^{-11}$  (Лурье, 2012). Однако, в отличие от родохрозита, смитсонит в изученных рудах не встречен. В то же время цепочка трансформаций сульфида меди, в конечном счете, дает очень слабо растворимый и поэтому устойчивый в зоне окисления карбонат – малахит, произведение растворимости которого составляет всего  $1.7 \times 10^{-34}$  (Лурье, 2012).

В окисленных рудах не установлен флюорит – характерный второстепенный минерал исходных минеральных ассоциаций. Произведение растворимости фторида кальция  $\Pi P_{CaF_2} = 4 \times 10^{-11}$  (Лурье, 2012) сопоставимо с соответствующими цифрами для барита и карбонатов. Видимо, флюорит растворяется в проточных грунтовых водах, а фтор, также как и кальций, покидают зону окисления. В окисленных рудах установлены фазы ртути, серебра, селена и иода – киноварь, науманнит и иодаргирит. Имеющиеся данные не позволяют судить о том, образуются ли эти соединения в зоне окисления или наследуются как реликты из первичных руд. С учетом информации по зонам окисления других сульфидных месторождений первый вариант представляется более вероятным

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главными минералами гидротермальных барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III являются кальцит, барит и галенит, типичными второстепенными – кварц, пирит, мусковит-фенгит, калиевый полевой шпат, альбит и флюорит, а среди акцессорных фаз наиболее характерны гематит, сфалерит, халькопирит, шамозит и апатит. Спорадически в рудах встречаются скопления Fe–Mn карбонатов: родохрозита и обогащенного марганцем сидерита. В зоне окисления происходит растворение кальцита, замещение галенита церусситом и фосфатами свинца (пироморфитом и фосфогедифаном), образование за счет полевых шпатов, шамозита и слюды монтмориллонита и каолинита, а за счет пирита и, отчасти, гематита – гётита. Барит в зоне окисления остается устойчивым, но подвергается локальной перекристаллизации и перераспределению.

Главные процессы изменения руд происходят в такой последовательности: 1) ассоциации исходных руд: кальцит + барит + галенит ± кварц ± пирит ± гематит ± полевые шпаты ± мусковит ± шамозит  $\rightarrow$  2) ассоциации слабо окисленных руд: кальцит + + барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц ± галенит ± пирит ± гематит ± гётит ± мусковит ± шамозит ± монтмориллонит  $\rightarrow$  2) ассоциации сильно окисленных руд: барит + церуссит + пироморфит (фосфогедифан) + кварц + монтмориллонит + каолинит ± галенит ± гематит ± гётит ± мусковит. В первом приближении этот ряд отвечает строению разреза месторождения от глубинных горизонтов до приповерхностных. Но, на практике реликтовые фрагменты слабоокисленных руд встречаются в разных частях разреза, вплоть до самых верхних. Основной объем зоны окисления сложен сильно окисленными рудами. По сравнению с исходными породами в зоне окисления повышаются концентрации свинца, бария, кремния, титана, алюминия, железа, калия и фосфора.

По сравнению с кальцитом Mn—Fe карбонаты менее растворимы. Поэтому на ранних стадиях развития зоны окисления они сохраняются в ассоциации с галенитом, баритом, церусситом, фосфогедифаном, кварцем, шамозитом и некоторыми другими минералами. На поздних стадиях родохрозит и обогащенный марганцем сидерит полностью замещаются оксидами трех- и четырехвалентного марганца.

Авторы выражают благодарность председателю правления АО "Жайремский ГОК" (поселок Жайрем, Республика Казахстан) А.Ю. Бурковскому и геологам этого предприятия В.А. Волкову, О.А. Муратову, А.Н. Абдельмановой, Ж.Ж. Акимееву, К.А. Акшаловой, А.С. Бурханову, Р.Б. Иваковой, Г.К. Турлыновой за содействие в реализации полевых работ. Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета "Рентгенодифракционные методы исследования", "Микроскопии и микроанализа" и "Геомодель".

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Браунлоу А.Х.* Геохимия. М.: Недра, **1984**. 463 с.

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав (δ<sup>13</sup>С и δ<sup>18</sup>О) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. **2020**. № 6. С. 522–548.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО, **2021**а. № 1. С. 1–29.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO<sub>4</sub>–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия, **2021**6. Т. 66. № 7. С. 818–850.

Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO<sub>4</sub>) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и (δ<sup>34</sup>S, δ<sup>13</sup>C, δ<sup>18</sup>O) данных // Геол. рудн. месторожд., **2022**. № 3. С. 247–275.

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геол. рудн. месторожд. **1975**. № 1. С. 32–46.

Варенцов И.М., Веймарн А.Б., Рожнов А.А., Шибрик В.И., Соклова А.Л. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полез. ископаемые. **1993**. № 3. С. 56–79.

Веймарн А.Б., Милановский Е.Е. Фаменский рифтогенез на примере Казахстана и некоторых других регионов Евразии. Статья 1 // Бюлл. МОИП. Отд. геол. **1990**. № 4. С. 34–47.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.

Зверев В.П. Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, **2007.** 256 с.

Калинин В.В. Метаморфизм в марганцевых и железо-марганцевых рудах месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, **1982**. С. 122–127.

Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинец-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. И.В. Витовская. М.: Наука, **1985**. С. 5–64.

*Калинин В.В., Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середа В.Я., Щибрик В.И.* Вещественный состав руд и генетические особенности месторождений Ушкатынского рудного поля / Марганцевое рудообразование на территории СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, **1984**. С. 131–137.

Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, **1974**. 232 с.

Куделина Л.Д., Лыткин В.А., Рожнов А.А., Эйриш М.В. Кора выветривания месторождения Жайрем, ее особенности и поисковое значение // Известия Ан КазСССР. Сер. геол. **1975**. № 5. С. 17–35. *Линдер М.Р.* Седиментология. Процессы и продукты. М.: Мир, **1986**. 439 с.

*Лисицына Н.А.* Древняя кора выветривания западной части Казахского нагорья. М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по горному делу, **1960**. 99 с.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 440 с.

*Мазуров А.К.* Металлогения океанических и континентальных палеорифтов Казахстана // Известия Томского политехн. ун-та. **2002**. № 6. С. 76–89.

Милановский Е.Е. Геология России и ближнего зарубежья. М.: Изд-во МГУ, 1996. 448 с.

*Митряева Н.М.* Минералогия барито-цинково-свинцовых руд месторождений Атасуйского района. Алма-Ата: Наука, **1979**. 219 с.

Рожнов А.А. О геолого-генетических особенностях марганцевого оруденения западной части Джаильминской мульды и месте марганцевого оруденения в ряду проявлений железа и полиметаллов района / Марганцевые месторождения СССР. Отв. ред. Д.Г. Сапожников. М.: Наука, **1967**. С. 311–324.

*Рожнов А.А.* Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. И.М. Варенцов. М.: Наука, **1982**. С. 116–121.

Самама Ж.-К. Выветривание и рудные поля. М.: Мир, 1989. 448 с.

*Свешников Г.Б.* Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, **1967**. 159 с.

*Скрипченко Н.С.* Прогнозирование месторождений цветных металлов в осадочных породах. М.: Недра, **1989**. 207 с.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1982. 669 с.

Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых. М.: Академический Проект, 2004. 512 с.

Шерба Г.Н. Некоторые особенности изучения месторождений атасуйского типа // Известия АН КазССР. Сер. геол. **1964**. № 5. С. 15–33.

Щерба Г.Н. Месторождения атасуйского типа // Геол. рудн. месторожд. **1967**. № 5. С. 106–114. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд-во Моск. ун-та, **1978**. 228 с.

# Mineralogy and Genesis of the Oxidation Zone of Baryte-Lead Ores, of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn<sup>*a*</sup>, \*, E. N. Perova<sup>*a*</sup>, E. S. Loginov<sup>*a*</sup>, N. V. Platonova<sup>*b*</sup>, \*\*, L. A. Panova<sup>*b*</sup>, O. S. Vereshchagin<sup>*a*</sup>, and S. N. Britvin<sup>*c*</sup>, \*\*\*

<sup>a</sup>Saint Petersburg State University, Department of Mineralogy, Saint Petersburg, Russia <sup>b</sup>Research Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia <sup>c</sup>Saint Petersburg State University, Department of Crystallography, Saint Petersburg, Russia \*e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru \*\*e-mail: natalia.platonova@spbu.ru

\*\*\*e-mail: sergei.britvin@spbu.ru

The Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan is a complex object that combines industrially significant deposits of: a) hydrothermal lead and baryte ores, b) hydrothermal-sedimentary iron and manganese ores, c) supergene (oxidized) lead and baryte ores. The mineralogy of the oxidation zone of baryte-lead ores was studied. Unoxidized hydrothermal barite-lead ores are almost entirely composed of calcite, barite and galena, typical minor minerals are quartz, pyrite, muscovite-phengite, potassic feldspar, albite and fluorite. among the accessory phases hematite, sphalerite, chalcopyrite, chamosite and apatite are the most characteristic. Fe-Mn carbonates (rhodochrosite and manganes-rich siderite) occur sporadically in ores. The following processes occur in the oxidation zone: (1) dissolution of calcite, (2) replacement of galena by cerussite and lead phosphates (pyromorphite and phosphohedyphane), (3) formation of montmorillonite and kaolinite due to decomposition of feldspars, chamosite and mica, (4) formation of goethite due to the alteration of pyrite and, in part, hematite. Baryte remains stable in the oxidation zone, but undergoes local recrystallization and redistribution. The main mineralogical changes in ores occur in the following sequence: 1) assemblages of initial ores: calcite + baryte + galena  $\pm$  quartz  $\pm$  pyrite  $\pm$  $\pm$  hematite  $\pm$  feldspars  $\pm$  muscovite  $\pm$  chamosite  $\rightarrow$  2) assemblages of weakly oxidized ores: calcite + baryte + cerussite + pyromorphite (phosphohedyphane) + quartz  $\pm$  galena  $\pm$  pyrite  $\pm$  hematite  $\pm$  goethite  $\pm$  muscovite  $\pm$  chamosite  $\pm$  montmorillonite  $\rightarrow$  3) assemblages of highly oxidized ores: baryte + cerussite + pyromorphite (phosphohedyphane) + quartz + + montmorillonite + kaolinite  $\pm$  galena  $\pm$  hematite  $\pm$  goethite  $\pm$  muscovite. The bulk of the oxidation zone is composed of highly oxidized ores. Mn-Fe carbonates are less soluble than calcite. Therefore, at the early stages of the development of the oxidation zone, they are preserved in association with galena, baryte, cerussite, phosphohedyphane, quartz, chamosite, and some other minerals. Rhodochrosite and manganese-roch siderite are completely replaced by oxides of tri- and tetravalent manganese at late stages.

Keywords: minerals of barite-lead ores, oxidation zone of sulfide deposits, Ushkatyn-III

#### REFERENCES

Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan. Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A. Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", **2004**. 141 p. (*in Russian*).

Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc, 1996. 397 p.
Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Berlin, Heidelberg New York, Totyo: Springer, 2011. 176 p.

Brownlow A.H. Geochemistry. Englewood Cliffs and London (Prentice-Hall Inc.), 1979. 498 p.

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N. Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Isotopic Composition ( $\delta^{13}$ C и  $\delta^{18}$ O) and Genesis of Mn-bearing Sediments in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. Lithology and Mineral Resources. **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.

Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskhikh V.V. The Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit in Central Kazakhstan. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2021. N 1. P. 1–29 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021a. Vol. 63. N 8. p. 1–21).

*Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N.* Geochemical Features and Accumulation Conditions of Mn-Bearing Sediments in the Complex (Fe–Mn and BaSO<sub>4</sub>–Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.

Brusnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Genesis of Barite–Galena Ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ( $\delta^{34}$ S,  $\delta^{13}$ C,  $\delta^{18}$ O) data. Geol. Ore Deposits. **2022**. Vol. 63. N 3. P. 1–21.

Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). Geol. Ore Deposits. 1975. N. 1. P. 32–46 (in Russian).

*Garrels R.M., Christ C.L.* Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, **1965**. 450 p. *Kalinin V.V.* Metamorphism of manganese and ferromanganese ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 122–127 (*in Russian*).

*Kalinin V.V.* Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Volcano-sedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 5–64 (*in Russian*).

Kalinin V.V., Rozhnov A.A., Buzmakov E.I., Sereda V.Ya., Shchibrik V.I. Mineral composition of ores and genetic peculiarities of the Ushkatyn ore field. In: Manganese Ore Formation in the Soviet Union. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1984**. P. 131–137 (*in Russian*).

*Kayupova M.M.* Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (*in Russian*).

*Keim M.F., Markl G.* Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 1584–1594. *Konhauser K.* Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, **2007**. 425 p.

Kudelina L.D., Lytkin V.A., Rozhnov A.A., Eyrish M.V. The weathering crust of the Zhairem deposit, its features and search value. News Acad. Sci. Kazakh SSR. Ser. Geol. **1975**. N 5. P. 17–35 (in Russian).

*Leeder M.R.* Sedimentology. Process and Product. London: George Allen & Unwin, **1982**. 344 p. *Li J., Tian X., Bai R., Xiao X., Yang F., Zhao F.* Transforming cerussite to pyromorphite by immobilising Pb(II) using hydroxyapatite and Pseudomonas rhodesiae. *Chemosphere*. **2022**. Vol. 287. 132235.

Li X., Azimzadeh B., Martinez C.E., McBride M.B. Pb Mineral precipitation in solutions of sulfate, carbonate and phosphate: measured and modeled Pb solubility and  $Pb^{2+}$  activity. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. P. 620.

*Lisitsyna N.A.* Ancient weathering crust of the western part of the Kazakh Highlands. Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Literature on Mining, **1960**. 99 p. (*in Russian*).

*Lurie Yu. Yu.* A Reference Book on Analytical Chemistry. Moscow: Kniga potrebovaniyu, **2012**. 440 p. (*in Russian*).

*Mazurov A.K.* Metallogeny of oceanic and continental paleorifts of Kazakhstan. *News Tomsk Politech. Univ.* **2002**. N 6. P. 76–89 (*in Russian*).

*Milanovsky E.E.* Geology of Russia and the near abroad. Moscow: Moscow State University, **1996**. 448 p. (*in Russian*).

*Mitryaeva N.M.* Mineralogy of Barite–Zinc–Lead Ores in Deposits of the Atasu Region. Alma-Ata: Nauka, **1979**. 219 p. (*in Russian*).

Nriagu J.O. Lead ortophoshates-IV: Formation and stability in the environment. Geochim. Cismochim. Acta. 1974. Vol. 38. P. 887-898.

*Nriagu J.O.* Formation and stability of base metal phoshates in soil and sediments. In: *Phosphate minerals*. Ed. Nriagu J.O. and Moore P.B. Berlin, Heidelberg New York, Totyo: Springer, **1984**. P. 318–329.

*Pirajno F., Burlow R., Huston D.* The Magellan Pb deposit, Western Australia; a new category within the class of supergene non-sulphide mineral systems. *Ore Geol. Reviews.* **2010.** Vol. 37. P. 101–113.

*Rimstidt J.D., Vaughan D.J.* Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2003**. Vol. 67. P. 873–880.

*Redwan M., Rammlmair D., Berkh K.* Secondary minerals in a calcareous environment: an example from Um Gheig Pb/Zn mine site, Eastern Desert, Egypt. *Envir. Earth Sci.* **2021**. Vol. 80. P. 274.

*Reichert J., Gregor Borg G.* Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonatehosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geol. Reviews.* **2008**. Vol. 33. P. 134–151.

*Rozhnov A.A.* Geological–genetic features of manganese mineralization in the western part of the Zhailminskaya depression and position of manganese mineralization in iron and polymetal ore occur-

rences of the region. In: *Manganese Ore Deposits in the Soviet Union*. Ed. Sapozhnikov D.G. Moscow: Nauka, **1967**. P. 311–324 (*in Russian*).

Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopolchiatursky types. In: Geology and Geochemistry of Manganese. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (*in Russian*).

Samama J.-C. Ore field and continental weathering. New York: Van Nostrand Reinhold, **1986**. 326 p. Shcherba G.N. Some features of studying of the Atasu-type deposits. News Acad. Sci. Kazakh SSR. Ser. Geol. **1964**. N 5. P. 15–33 (*in Russian*).

Shcherba G.N. The Atasu-type deposits, Geol. Ore Deposits. **1967**. N 5. P. 106–114 (*in Russian*). *Skripchenko N.S.* Prediction of of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Nedra, **1989**. 207 p. (*in Russian*).

Smirnov V.I. Geology of minerals resources. Moscow: Nedra, 1982. 669 p. (in Russian).

Starostin V.I., Ignatov P.A. Geology of minerals resources. Moscow: Academic Project, 2004. 512 p. (in Russian).

Sveshnikov G.B. Electrochemical processes in sulfide deposits. Leningrad: Leningrad University, **1967**. 159 p. (*in Russian*).

*Szczerba M., Saweowicz Z.* Remarks on the origin of cerussite in the Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland. *Mineralogy.* **2009**. Vol. 40. P. 53–64.

*Varentsov I.M., Veimarn A.B., Rozhnov A.A., Shibrik V.I., Soklova A.L.* Geochemical model of the formation of manganese ores in the Famennian riftogenic basin in Kazakhstan (main components, rare earth and trace elements). *Lithology and Mineral Resources.* **1993**. N 3. P. 56–79 (*in Russian*).

*Veimarn A.B., Milanovskii E.E.* The Fammenian riftogenesis: Example from Kazakhstan and some other regions in Eurasia: Communication 1. *Bull. Moscow Soc. Naturalists. Dep. Geol.* **1990**. N 4. P. 34–47 (*in Russian*).

Yakhontova L.K., Grudnev A.P. Zone of hypergenesis of ore deposits. Moscow: Moscow State University, **1978**. 228 p. (*in Russian*).

Zverev V.P. Underground waters of the Earth's crust and geological processes. Moscow: Scientific world, **2007**. 256 p. (*in Russian*).

# НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

#### НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ. LXXVI

© 2022 г. Д. чл. В. Н. Смольянинова\*, \*\*

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия \*e-mail: smolvernik@yandex.ru \*\*e-mail: smvn14@mail.ru

> Поступила в редакцию 16.05.2022 г. После доработки 16.05.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Представлен обзор новых минералов, опубликованных в 2021 г. Для каждого минерала приведены кристаллохимическая формула, параметры кристаллической структуры, главные физические свойства, химический состав, место находки, этимология названия, ссылка на первую публикацию о нем. Всего в обзоре приводятся данные для 77 минералов, утвержденных ММА. Кроме того, приводятся ссылки на публикации, посвященные вопросам классификации и номенклатуры минералов, уточнения состава и структуры уже известных минеральных видов.

*Ключевые слова:* новые минералы **DOI:** 10.31857/S0869605522050070

### САМОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**1.** Самородный вольфрам (native tungsten) – W. Куб. с. Im3m. a = 3.1648 Å. Z = 2. Кристаллы нескольких морфологических типов: 1) пористые поликристаллические образования до 5 мм; 2) кубо-октаэдры до 2 мм с формами {100} и {111}, сдвоенные по {111} и образующие кластеры; 3) неправильные глобулярные зерна до 5 мм. Цв. серебристобелый до стально-серого. Черта серая. Бл. метал. Микротв. 571.45 (тв. предположительно ~7.5). Плотн. 19.226 (выч.). Изотропный. R на воздухе (%): 54.5 при 470 нм, 56.0 при 546, 56.8 при 589, 57.7 при 650 нм. Хим. (м.з., средн.): W 99.27, Мо 0.06, Мп 0.04, Fe 0.01, сумма 99.38. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.2422(100)(110), 1.5835(25)(200), 1.2929(48)(211), 1.0010(23)(310), 0.8457(24)(321). В золотоносных россыпях долины реки Большая Полья, Приполярный Урал (Россия) и в кварцевых жилах горы Неройка, Усть-Пуйва, Тюменская обл. (Россия) с иттриаитом-(Y). Назван по составу. *Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Rumsey M.S., Ma C., Stanley C.J., Spratt J., Rossman G.R., Novgorodova M.I.* Міпет. Маg. 2021. Vol. 85. N 1, p. 76–81.

### ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

**2. Куфарит** (kufahrite) – PtPb. ГПМ. Гекс. с.  $P6_3/mmc. a = 4.2492, c = 5.486$  Å. Z = 2. Каймы до 10 мкм вокруг зерен тетраферроплатины и туламинита или отдельные зерна до 10 мкм. Непрозрачный. Цв. белый. Бл. метал. Микротв. 295 (тв. 4). Плотн. 14.80 (выч.).  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  на воздухе (%): 47.11 и 50.26 при 470 нм, 52.73 и 57.14 при 546, 55.56 и 60.59 при 589, 57.73 и 63.73 при 650 нм. Хим. (м.з., EDS, средн. из 23 опр.): Pt 47.51, Pb 45.41, Sb 6.03, Rh 1.21, сумма 100.16. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.052(80)(101), 2.197(100)(102), 2.125(28)(110), 1.747(18)(210), 1.528(35)(202), 1.240(18)(212), 0.958(22)(312). В россыпном м-нии Ледяной Крик, Корякское нагорье (Россия) с тетраферроплатиной, туламинитом, изоферроплатиной, сам. иридием, холлингуортит. Назван в честь российского ученого Фарида Шакировича Кутыева (Fahrid Shakirovitch Kutyev, 1943–1993). Sidorov E.G., Kutyrev A.V., Zhitova E.S., Agakhanov A.A., Sandimirova E.I., Vymazalova A., Chubarov V.M., Zolotarev A.A. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 254–261.

**3.** Флитит (fleetite) – Cu<sub>2</sub>RhIrSb<sub>2</sub>. ГПМ. Куб. с.  $Fd\bar{3}m. a = 11.6682$  Å. Z = 16. Единичное зерно ~50 × 25 мкм в россыпи зерен Os-Ir-(Ru) сплавов. Цв. светло-серый. Непрозрачный. Бл. метал. Хрупкий. Плотн. 10.83 (выч.). *R* на воздухе (%): 45.9 при 470 нм, 46.4 при 546, 46.7 при 589, 46.9 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): Cu 13.93, Ni 8.60, Fe 0.10, Ir 28.07, Rh 7.91, Ru 1.96, Sb 39.28, сумма 99.85. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.70(75)(111), 4.13(100)(220), 3.52(30)(311), 2.380(50)(422), 2.064(40)(440). В Миасской россыпной зоне, Ю. Урал (Россия) в срастании с Os–Ir–Ru сплавом. Назван в честь русского геолога Михаила Эдварда Флита (Michail Edward Fleet, 1938–2017). *Barkov A.Y., Bindi L., Tamura N., Martin R.F., Ma C., Winkler B., Shvedov G.I., Morgenroth W.* Canad. Mag. 2021. Vol. 59. N 2, p. 423–430.

**4.** Палладоталлит (palladothallite) —  $Pd_3TI$ . ГПМ. Тетр. с. *I4/mmm. a* = 4.10659, *c* = 15.3028 Å. *Z* = 4. Ангедральные зерна до 5–20 мкм. Непрозрачный. Бл. метал. Плотн. 13.04 (выч.). В отр. св. белый. Двуотражение, анизотропия и внутренние рефлексы не наблюдаются. *R* на воздухе (%): 53.9 при 470 нм, 57.1 при 546, 59.4 при 589, 61.7 при 650 нм. Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): Pd 59.99, Cu 1.19, Fe 0.35, Ag 1.1, Tl 35.64, Se 0.34, S 0.09, сумма 98.7 (в оригинале 99.67). Рентгенограмма (интенс. л.): 2.313(100)(114), 2.0533(33.8)(200), 1.9128(13)(008), 1.4519(9)(220), 1.3996(15.4)(208), 1.2297(18.2)(314), 1.1676(7.3)(1.1.12). В ортопироксенитах Мончетундровской интрузии, Кольский п-ов (Россия) с бортниковитом, туламинитом, сплавами Pt–Pd–Fe–Cu и Pt–Pd–Fe–Cu "окислами" в гётитовой матрице. Назван по составу. *Grokhovskaya T.L., Vymazalova A., Laufek F., Stanley C.J., Borisovskiy S.Ye.* Canad. Miner. 2021, Vol. 59. N 6, p. 1821–1832.

**5.** Маратонит (marathonite) – Рd<sub>25</sub>Ge<sub>9</sub>. МПГ. Триг. с. *Р*3. *a* = 7.391, *c* = 10.477 Å. *Z* = 1. Округлые, удлиненные ангедральные зерна до 33 × 48 мкм. Хрупкий. Изл. заноз. Плотн. 10.933 (выч.). В отр. св. белый, но розовато-коричневый в сравнении с палладогерманидом и борнитом. Анизотропия очень слабая, почти изотропный. R на воздухе (%): 40.8 при 470 нм, 44.1 при 546, 45.3 при 589, 47.4 при 650 нм. Хим. (EDS, средн. из 19 опр.): Si 0.11, Cu 2.32, S 0.39, Ge 18.46, Pd 77.83, Pt 1.10, сумма 100.21. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.436(10)(014,104,120,210),2.374(29)(023,203,121,211), 2.148(100)(114,030),1.759(10)(025,205,131,311), 1.3605(13)(233,323,036,306), 1.2395(14)(144,414,330). В рудах м-ния Маратон, пров. Онтарио (Канада) с высоцкитом, Аи–Ад сплавом, изоферроплатиной, Ge-содержащим кейтконнитом, маякитом, колдвеллитом, минералами серии феродсита, котульскитом, мертиитом-II, халькопиритом, борнитом, миллеритом, Rh-содержащим пентландитом, обертюритом, торривайзеритом и силикатами (клинопироксеном и Fe-содержащим минералом гр. хлорита). Название от города Маратон, по которому названо м-ние. McDonald A.M., Ames D.E., Kjarscaard I.M., Cabri L.J., Zhe W., Ross K.C. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 6, p. 1865–1886.

**6.** Палладогерманид (palladogermanide) –  $Pd_2Ge. МПГ. Гекс. с.$ *P62m. a*= 6.712,*c*= 3.408 Å.*Z*= 3. Угловатое ангедральное зерно размером 29 × 35 мкм. Плотн. 10.74 (выч.). В отр. св. белый, но серовато-белый по сравнению с маратонитом, борнитом и халькопиритом, тускло-серый по сравнению со звягинцевитом. Двуотражение, плеохроизм и анизотропия не наблюдаются.*R*и*R*' на воздухе (%): 46.8 и 53.4 при 470 нм, 49.5 и 55.4 при 546, 50.1 и 55.7 при 589, 51.1 и 56.5 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 14 опр.): Si 0.04, Fe 0.14, Cu 0.06, Ge 25.21, Te 0.30, Pd 73.10, Pt 0.95, Pb 0.08, сумма 99.88. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.392(100)(111), 2.211(58)(201), 2.197(43)(210), 1.937(34)(300), 1.846(16)(211), 1.7037(16)(002), 1.2418(18)(321). Нахождение и ассоциации те же, что и у маратонита. Назван по составу. *McDonald A.M., Ames D.E., Kjarscaard I.M., Cabri L.J., Zhe W., Ross K.C.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 6, p. 1865–1886.

#### СИЛИЦИДЫ

**7. Карлетонмурит** (carletonmooreite) – Ni<sub>3</sub>Si. Куб. с. *Рm3m. a* = 3.51 Å. *Z* = 1. Эвгедральные до субгедральных кристаллы до  $1-5 \times 5 \times 14$  мкм. Цв. серебристый с оранжевым оттенком. Изотропный. Бл. метал. Плотн. 7.89 (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 11 опр.): Ni 81.44, Fe 5.92, Cu 0.13, Si 13.01, сумма 100.50. Рентгенограмма (интенс. л., *d, I*): 3.510(8), 2.026(100), 1.755(49), 1.241(31), 1.058(34), 1.013(10), 0.805(11), 0.785(10). В металлических нодулях в метеорите (обрите) Нортон Каунти (США) с камаситом, шрейберзитом, никельфосфидом, перриитом и в небольшом кол-ве с добреитом, тэнитом и графитом. Назван в честь американского химика и геолога Карлетона Мура (Carleton B. Moore). *Garvie L.A.J., Ma C., Ray S., Domanik K., Witttmann A., Wadhwa M.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 11, p. 1828–1834; https://doi.org/10.2138/am-2021-7645

### СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ

**8. Краунингшилдит** (crowningshieldite) – NiS. Гекс. с.  $P6_3/mmc. a = 3.44, c = 5.36$  Å. Z = 2. Высокотемпературный полиморф NiS. Мелкие до 10–20 мкм зерна в алмазе. Непрозрачный. Цв. бронзово-желтый. Бл. метал. Тв. предположительно 3–3.5. Плотн. 5.47 (выч.). Хим. (EDS, средн. из 4 опр.): Ni 58.50, Fe 5.89, S 35.61, сумма 100.00. Рентгено-грамма (интенс. л.): 2.978(53)(100), 2.608(35)(101), 1.992(100)(102), 1.718(55)(110), 1.304(17)(202). В алмазе на алмазном руднике Лешенг (Лесото) с магнетит-магнезио-ферритом, гематитом и графитом. Назван в честь американского геммолога Роберта Краунингшилда (G. Robert Crowningshield, 1919–2006). *Smith E.M., Nestola F., Pasqualetto L., Zorzi F., Secco L., Wang W.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 2, p. 301–308. https://doi.org/10.2138/am-2020-7567

**9.** Гриммит (grimmite) — NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Куб. с. *Fd3m. a* = 9.3933 Å. *Z* = 8. Идиоморфные до гипидиоморфных зерна до 200 × 70 мкм или прожилки агрегатов до 500 × 30 мкм. Цв. серый с розоватым оттенком. Бл. метал. Непрозрачный. Тв. предположительно 4.5—5.5. Плотн. 4.96 (выч.). В отр. св. кремово-серый с розоватым оттенком. *R* на воздухе (%): 42.5 при 470 нм, 45.9 при 546, 47.7 при 589, 50.2 при 650 нм. Хим. (м.з., средн. из 13 опр.): Fe 1.16, Mn 0.03, Pb 0.46, Ni 19.27, Co 38.23, Cu 0.08, Bi 0.62, As 0.09, S 41.05, сумма 100.99. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.3210(75)(220), 2.7116(7)(222), 2.3483(81)(400), 1.9174(27)(422), 1.6605(100)(440), 1.4852(11)(620), 1.3558(15)(444). В отвалах шахты N 9 уранового рудного района Пршибрам, Богемия (Чехия) с сульфидами и сульфоарсенидами. Назван в честь чешского геолога, горного инженера Иоганна Гримма (Johann Grimm, 1805–1874). *Škácha P, Sejkora J., Plášil J., Dolniček Z., Ulmanova J.* Europ. J. Miner. 2021. Vol. 33. N 2, p. 175–187.

**10.** Ауэрбахит (auerbakhite) –  $MnTl_2As_2S_5$ . Ромб. с. *Стее a* = 15.3280, *b* = 7.662, *c* = 16.6330 Å. *Z* = 8. Редкие очень мелкие короткопризмат. кристаллы до 15 × 5 мкм. Прозрачный. Цв. ярко-красный. Бл. алмаз. Хрупкий. Изл. неправ. Плотн. 5.245 (выч.). В отр. св. светло-серый со слабым двуотражением. Отчетливо анизотропный в светло-серых и коричневых тонах. Внутренние рефлексы многочисленные ярко-красного цвета. Плеохроизм от оранжево-красных до темно-красных тонов.  $R_{max}$  и  $R_{min}$  на воздухе (%): 27.1 и 25.2 при 470 нм, 25.2 и 24.0 при 546, 24.7 и 23.7 при 589, 24.0 и 23.0 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): Mn 7.34, Tl 51.89, Pb 0.50, As 18.79, S 20.70, сумма 99.22. На Воронцовском золоторудном м-нии, Сев. Урал (Россия) с аурипигментом, пиритом, алабандином, бернардитом, криститом, киноварью, колорадоитом, дальнегроитом, гиллулиитом, золотом, хатчинсоитом, им-хофитом, лорандитом, метациннабаритом, ребулитом, рутьеитом, сфалеритом и врба-

итом. Назван в честь русского горного инженера, промышленника и минералога Александра Андреевича Ауэрбаха (Alexander Andreevich Auerbakh, 1844–1916). *Kasat-kin A.V., Plášil J., Macovicky E., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Stepanov S.Y., Palamarchuk R.S.* J. Geosci. 2021. Vol. 66. N 2, p. 89–96.

11. Грабакит (hrabákite) — Ni<sub>9</sub>PbSbS<sub>8</sub> — гр. гаухекорнита. Тетр. с. P4/mmm. a = 7.3085, c = 5.3969 Å. Z = 1. Эвгедральные призмат. кристаллы до 120 × 120 мкм и аллотриоморфные зерна до 100 мкм. Непрозрачный. Цв. серый с коричневатым оттенком. Бл. метал. Изл. раков. Тв. 5-6. Плотн. 6.37 и 6.41 (выч. по эмпир. и идеальной ф-лам). В отр. св. серый с коричневым оттенком. Двуотражение слабое. Не плеохроирует. Анизотропия очень слабая в коричневатых тонах или отсутствует. R<sub>min</sub> и R<sub>max</sub> на воздухе (%): 39.6 и 42.5 при 470 нм, 45.0 и 47.5 при 546, 46.9 и 49.2 при 589, 48.9 и 51.2 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 11 опр.): Ag 0.03, Cu 0.01, Ni 47.51, Co 0.50, Fe 0.16, Hg 0.67, Tl 0.09, In 0.02, Pb 17.63, Sb 10.10, As 0.56, S 23.26, сумма 100.54. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.6543(57)(200), 3.2685(68)(210), 2.7957(100)(211), 2.3920(87)(112), 2.3112(78)(310), 1.8663(74)(222), 1.8083(71)(302). В сидерит-сфалеритовой жиле на одной из выработок рудного района Пршибрам, Богемия (Чехия) с Pb-содержащим тучекитом, Hg-содержащим серебром, стефанитом, никелином, миллеритом, герсдорфитом, сфалеритом и галенитом. Назван в честь чешского горного инженера Йосефа Грабака (Josef Hrabak, 1833–1921). Sejkora J., Škácha P., Plášil J., Dolniček Z., Ulmanova J. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 189-196.

**12.** Панскиит (panskyite) –  $Pd_9Ag_2Pb_2S_4$ . МПГ. Тетр. с. *I4/mmm. a* = 7.973, *c* = 9.139 Å. *Z* = 2. Отдельные ангедральные зерна до 0.5–10 мкм, их срастания, включения в сульфидах, срастания с другими МПГ. Непрозрачный. Бл. метал. Искусств. аналог серый, черта серая. Хрупкий. Плотн. 9.81 (выч.). В отр. св. кремово-белый. Двуотражение и плеохроизм слабые. Анизотропия отчетливая.  $R_1$  и  $R_2$  на воздухе (%): 43.8 и 44.1 при 470 нм, 44.4 и 44.7 при 546, 45.6 и 45.8 при 589, 47.2 и 47.2 при 650 нм. Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): Pd 55.61, Ag 12.36, Pb 23.50, S 7.17, Ni 0.24, Fe 0.21, сумма 99.09. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.8260(50)(220), 2.4044(100)(222), 2.3203(72)(213), 2.2877(44)(004), 1.9984(67)(400), 1.5049(28)(404). На рудопроявлении Южные Кейвы Федорово-Панской интрузии, Кольский п-ов (Россия) с сульфидами (миллеритом, халькопиритом, борнитом, халькозином) и МПГ (звягенцевитом, лафламмеитом, высоцкитом, талхаммеритом, неназванной фазой Pd<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>(Tl,Pb)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>). Название от Панского массива, части Федорово-Панской интрузии. *Уутагаlova A., Subbotin V.V., Laufek F., Savchenko Y.E., Stanley C.J., Gabov D.A., Plášil J.* Miner, Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 161–171.

**13.** Обертюрит (oberthürite) – Rh<sub>3</sub>(Ni,Fe)<sub>32</sub>S<sub>32</sub>. МПГ. Куб. с.  $F\overline{4}$  3*m*. a = 10.066 Å. Z = 1. Ангедральные зерна до 100 × 100 мкм. Хрупкий. Плотн. 5.195 (выч.). В отр. св. кремово-коричневый в сравнении с колдвеллитом и борнитом, белый в сравнении с халькопиритом и миллеритом и серый в сравнении с халькопиритом, звягинцевитом и кейт-коннитом. *R* на воздухе (%): 36.2 при 470 нм, 39.1 при 546, 40.5 при 589, 42.3 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (EDS, средн. из 11 опр.): S 32.36, Fe 16.54, Co 4.12, Ni 36.83, Cu 0.23, Rh 10.22, сумма 100.30. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.06(100)(311), 2.929(18)(222), 1.9518(39)(115, 333), 1.7921(74)(440), 1.3184(15)(137,355), 1.0312(30)(448). В рудах м-ния Маратон, пров. Онтарио (Канада) с высоцкитом, Аи–Аg сплавом, изоферроплатиной, Ge-содержащим кейтконнитом, маякитом, колдвеллитом, миллеритом и Rh-содержащим пентландитом. Назван в честь немецкого минералога Томаса Обертюра (Thomas Oberthür, b. 1949). *McDonald A.M., Kjarsgaard I.M., Cabri L.J., Ross K.C., Ames D.E.* Canad. Miner. 2021, Vol. 59. N 6, p. 1833–1863.

**14.** Торривайзерит (torryweiserite) —  $Rh_5Ni_{10}S_{16}$ . МПГ. Триг. с.  $R\overline{3}m$ . a = 7.060, c = 34.271 Å. Z = 3. Ангедральные кристаллы до 50 мкм. Хрупкий. Плотн. 5.555 (выч.). В отр. св. слегка голубоватый в сравнении с обертюритом, серый в сравнении с халько-

пиритом, звягинцевитом и кейтконнитом и бледно-кремово-коричневый в сравнении с борнитом и колдвеллитом. *R* на воздухе (%): 34.7 при 470 нм, 34.4 при 546, 33.8 при 589, 33.8 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): S 31.03, Fe 9.22, Co 1.89, Ni 17.60, Cu 7.41, Ru 0.11, Rh 28.29, Os 0.11, Ir 1.60, Pt 2.61, сумма 99.87. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.080(33)(021), 3.029(58)(116,0.1.10),1.9329(30)(036,1.1.15,1.2.10), 1.7797(100)(220,0.2.16), 1.2512(49)(0.4.16),1.0226(35)(060,2.4.16,0.2.32). Нахождение и ассоциации те же, что и у обертюрита. Назван в честь немецкого минералога Торольфа (Торри) Вайзера [Thorolf (Torry) Weiser]. McDonald A.M., Kjarsgaard I.M., Cabri L.J., Ross K.C., Ames D.E. Canad. Miner. 2021, Vol. 59. N 6, p. 1833–1863.

**15.** Ферроторривайзерит (ferrotorryweiserite) – Rh<sub>5</sub>Fe<sub>10</sub>S<sub>16</sub>. МПГ. Триг. с. Предполо-

жительная пр. гр.  $R\bar{3}m$  (по аналогии с торривайзеритом). a = 7.069, c = 34.286 Å. Z = 3. Вероятно, составляет с торривайзеритом серию твердых растворов. Зерна до 20 мкм. Непрозрачный. В отр. св. серый до коричневато-серого. Двуотражение, плеохроизм (сероватых до светло-коричневых тонов) и анизотропия очень слабые. Плотн. 5.93 (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): Cu 4.97, Ni 13.63, Fe 14.14, Co 0.09, Ir 18.68, Rh 18.34, Pt 0.64, Os 0.07, Ru 0.03, S 29.06, сумма 99.65. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.7650(38.6)(1.0.1.2), 5.7143(60.8)(0.0.0.6), 3.0486(39.4)(2.0.2.1), 3.0058(36.5)(1.1.2.6), 2.7950(100)(2.0.2.5), 2.5956(37.8)(2.0.2.7), 1.7671(44.4)(2.2.4.0), 1.5029(35.3)(4.2.2.12). В каплеобразных включениях в россыпной зоне Сисим, Вост. Саяны (Россия) с обертюритом или с Rh-содержащим пентландитом, лауритом и Os-Ir-сплавом. Назван по составу и за сходство с торривайзеритом. *Barkov A.Y., Tolstykh N.D., Tamura N., Martin R.F., McDinald A.M., Carbi L.J.* Minerals. 2021. Vol. 11. N 12, paper 1420. https://doi.org/10.3390/min11121420

**16.** Звестовит-(Zn) [zvěstovite-(Zn)] – Ад<sub>6</sub>(Ад<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>)Аs<sub>4</sub>S<sub>13</sub> – гр. тетраэдрита. Куб. с.

*I43m. a* = 10.850 Å. *Z* = 2. Реликтовые ангедральные зерна до 100 мкм, окаймленные акантитом. Непрозрачный. Цв. серый. Бл. метал. Хрупкий. Изл. раков. Тв. предположительно 3.5–4. Плотн. 5.16 (выч.). В отр. св. серый с зеленоватым оттенком. Двуотражение, плеохроизм и анизотропия отсутствуют. Обильные внутренние рефлексы в темно-красных тонах. *R* на воздухе (%): 28.5 при 470 нм, 26.9 при 546, 25.5 при 589, 23.8 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): Cu 1.23, Ag 55.60, Fe 0.24, Zn 5.29, Cd 0.18, As 8.57, Sb 9.11, S 20.30, сумма 100.52. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.1321(100)(222), 2.7125(21)(400), 1.9809(11)(521), 1.9180(31)(440), 1.6357(15)(622). В кварц-баритовой жиле в рудных отвалах заброшенного небольшого м-ния Звестов, Богемия (Чехия) с теннантитом-(Zn), тетраэдритом-(Zn), аргентотеннатитом-(Zn), *Biagioni C., Vrtiška L., Moëlo Y.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 716–724.

17. Теннантит-(Hg) [tennantite-(Hg)] – Cu<sub>6</sub>(Cu<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>)As<sub>4</sub>S<sub>13</sub> – гр. тетраэдрита. Куб. с.

*I43m. a* = 10.455 Å. *Z* = 2. Агрегаты тетраэдрических кристаллов до 0.1 мм. Цв. и черта черные. Бл. метал. Тв. предположительно 3.5–4. Хрупкий. Сп. нечеткая. Изл. раков. Плотн. 4.838 (выч.). В отр. св. изотропный, серый с кремовым оттенком. Внутренние рефлексы отсутствуют. *R* на воздухе (%): 29.1 при 470 нм, 29.1 при 546, 28.5 при 589, 27.7 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): Си 32.57, Ад 6.38, Tl 0.29, Zn 0.04, Hg 17.94, Pb 0.70, As 17.83, Sb 0.34, S 24.10, сумма 100.19. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.268(9)(211), 3.018(100)(222), 2.614(23)(400), 1.909(8)(521), 1.848(41)(440), 1.576(23)(622). В карьере Ленгенбах, Винн Вале, кантон Вале (Швейцария) с зиннеритом и реальгаром. Назван в соответствии с номенклатурой гр. тетраэдрита (Biagioni *et al.*, 2020). *Biagioni C., Sejkora J., Raber T., Roth P., Moëlo Y., Dolniček Z., Pasero M.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 744–751.

#### ГАЛОГЕНИДЫ

**18.** Диоскурит (dioskouriite) — CaCu<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Представлен двумя политипами моноклинным (2*M*) и ромбическим (2*O*). Для монокл.политипа пр. гр.  $P2_1/c. a = 7.2792$ , b = 10.3000, c = 20.758 Å,  $\beta = 100.238^{\circ}$ . Z = 4; для ромб. политипа пр. гр.  $P2_12_12_1$ . a = 7.3193, b = 10.3710, c = 20.560 Å. Z = 4. Таблитч., пластинч. или уплощенные призмат., обычно мечеобразные кристаллы до  $0.01 \times 0.04 \times 0.1$  мм, их агрегаты до  $1 \times 2$  мм<sup>2</sup>. Прозрачный. Цв. ярко-зеленый. Бл. стекл. Хрупкий. Сп. отчетливая. Тв. 3. Плотн. 2.75 (изм.), выч. по эмп. ф-ле 2.820 для политипа 2*M* и 2.765 для политипа 2*O*. Двуосный(+).  $n_p = 1.695, n_m = 1.715, n_g = 1.750, 2V = 70^{\circ}$  (изм.), 75.5° (выч.). Дисперсия сильная, r < v. Плеохроизм: по Np — бледно-желтовато-зеленый, по Nm — желтовато-зеленый, по Ng — травяно-зеленый. Дан рамановский спектр. Хим. политипа 2*O* (SEM SE, средн. из 6 опр.): К<sub>2</sub>O 0.03, MgO 0.08, CaO 8.99, CuO 49.24, Cl 32.53, H<sub>2</sub>O (выч.) 16.48, -O=Cl 7.35, сумма 100.00. Хим. политипа 2*M* (SEM SE, средн. из 6 опр.): К<sub>2</sub>O 0.21, MgO 0.47, CaO 8.60, CuO 49.06, Cl 32.66, H<sub>2</sub>O (выч.) 16.38, -O=Cl 7.38, сумма 100.00.

Рентгенограмма политипа 2М (интенс. л.): 10.29(100)(002), 5.960(22)(111,110), 5.492(11)(112,111), 5.170(16)(020,004), 5.035(13)(021), 2.717(28)(134,133,224,222,206,204). Рентгенограмма политипа 20 (интенс. л.): 10.34(100)(002), 5.940(15)(110), 5.754(9)(111), 5.177(13)(020,112,004), 5.033(10)(021), 2.735(21)(223,205). В продуктах фумарол Главная Теноритовая и Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с авдонинитом, беллоитом, хлоротиноитом, эриохальцитом, сильвином, галитом, карналлитом, митчерлихитом, хризоталлитом, сангвитом, романорловитом, феодосиитом, меллицинкалитом, флинтеитом, каинитом, гипсом, селлаитом и более ранними гематитом, теноритом и халькокианитом в Главной Теноритовой фумароле и с авдонинитом и более ранними гематитом, теноритом, фторфлогопитом, диопсидом, клиноэнстатитом, санидином, галитом, сульфатами гр. афтиталита, ангидритом, псевдобрукитом, повеллитом и баритом в фумароле Арсенатная. Название от слова Диоскуры, в древнегреческой мифологии братья — близнецы Кастор и Полидевк, похожие друг на друга внешне, но отличавшиеся по своим способностям и достижениям. Диоскуры — на греческом языке  $\Delta i \delta \sigma \kappa o v \rho o i$  означает  $\Delta \iota \delta \zeta$  Ко $\ell \rho \circ \iota = 0$  сыновья Зевса. Название минерала, таким образом, отражает тот факт, что оба политипа неотличимы друг от друга внешне, но различаются по своей симметрии. Pekov I.V., Zubkova N.V., Zolotarev A.A., Yapaskurt V.O., Krivovichev S.V., Belakovskiy D.I., Lykova I., Vigasina M.F., Kasatkin A.V., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Minerals. 2021. Vol. 11. N 1, p. 90. https://doi.org/10.3390/min11010090

**19.** Ураноклит (uranoclite) –  $(UO_2)_2(OH)_2Cl_2(H_2O)_4$ . Монокл. с.  $P2_1/n$ . a = 10.763, b = 6.156, c = 17.798 Å,  $\beta = 95.656^\circ$ . Z = 4. Агрегаты до нескольких мм тесно сросшихся неправильных кристаллов. Полупрозрачный. Цв. желтый. Черта очень бледно-желтая. Бл. стекл. Хрупкий. Очень мягкий. Тв. вероятно ~1.5. Изл. неправ. Плотн. 4.038 (выч.). Флюоресценция в УФ (405 мкм) в ярких зелено-белых тонах. Опт. св-ва не определены из-за малого размера кристаллов. Раств. в воде при комнат. т-ре. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., EMPA-WDS, средн. из 6 опр.): UO<sub>3</sub> 79.58, Cl 8.95, H<sub>2</sub>O 12.77 (выч. по стехиометрии), -O=Cl 2.02, сумма 99.28. Рентгенограмма (интенс. л. *d*, *I*): 8.85(38)(002), 5.340(100)(200,110), 5.051(63)( $\overline{2}$ 02), 4.421(83)(112,004,202), 3.781(38)( $\overline{2}$ 12), 3.586(57)(014, $\overline{2}$ 04). Вторичный на м-нии Блю Лизард, шт. Юта (США) с гипсом на кварцевой матрице. Назван по составу. *Катрf А.R., Plášil J., Olds T.A., Nash B.P., Marty J.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 438 – 443.

**20.** Термессаит-(NH<sub>4</sub>) [thermessaite-(NH<sub>4</sub>)] – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AlF<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>). Ромб. с. *Pbcn. a* = 11.3005, b = 8.6125, c = 6.8501 Å. Z = 4. Радиальные агрегаты игольчатых кристаллов до 0.2 мм. Прозрачный до полупрозрачного. Бесцветный до белого. Черта белая. Бл.

стекл. Хрупкий. Плотн. 2.185 (выч.).  $n_{\text{средн}} = 1.54$ . Хим. (SEM EDS, средн. из 11 опр.): K<sub>2</sub>O 3.38, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.35, SO<sub>3</sub> 36.58, F 26.12, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 22.47, -O=F 11.00, сумма 102.90. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.85(74)(110), 5.65(100)(200), 4.84(89)(111), 3.08(47)(311), 3.06(56)(112), 3.06(53)(221), 2.78(26)(130), 2.68(28)(022). В фумаролах кратера Ла Фосса, о-в Вулькано, Липарские о-ва (Италия) с термессаитом, серой, арканитом, масканьитом и промежуточными членами арканит – масканьитовой серии. Назван по составу и за сходство с термессаитом. *Garavelli A., Pinto D., Mitolo D., Kolitsch U.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 665–672.

#### ОКИСЛЫ, ГИДРООКИСЛЫ

**21.** Вангдаодеит (wangdaodeite) — FeTiO<sub>3</sub>. Высокобарный полиморф ильменита со структурным типом LiNbO<sub>3</sub>. Изучена только стр-ра. Триг. с. *R3c. a* = 5.148, *c* = 13.649 Å. Зерна до 600 мкм. Хим. (м.з., средн. из 13 опр.): TiO<sub>2</sub> 52.48, FeO 43.09, MnO 3.73, MgO 0.04, сумма 99.34. Приведены данные ИК- и рамановского спектров. В импактной структуре Рис (Германия) с ильменитом. *Xie X., Gu X., Yang H., Chen M., Li K*. Meteoritics and Planetary Science. 2020. Vol. 55, p. 184–192.

**22.** Каленбергит (kahlenbergite) – KAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>. Гекс. с.  $P6_3/mmc. a = 5.6486, c = 22.8970$  Å. Z = 2. Пластинч. кристаллы до  $0.2 \times 0.02$  мм, уплощенные по (001). Мелкие зерна прозрачные. Цв. светло-коричневый, желто-коричневый или светло-оранжевый. Черта светло-коричневая. Бл. стекл. Сп. хорошая по {001}. Изл. раков. Микротв. 1199 (тв. 6– 7). Плотн. 3.40 (выч.). Одноосный(–).  $n_o = 1.795, n_e = 1.785$ . Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): Na<sub>2</sub>O 0.02, K<sub>2</sub>O 6.29, MgO 1.43, CaO 0.25, MnO 0.05, BaO 0.17, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 74.05, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.19, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.70, SiO<sub>2</sub> 0.15, сумма 99.30. Рентгенограмма (интенс. л.): 24.9141(100)(002), 12.4570(15.1)(004), 6.1462(15.7)(210), 5.9173(37.1)(107), 5.5118(28.5)(214), 4.4813(13.4)(206). В пирометаморфических породах формации Хартрурим, пустыня Негев (Израиль) с ибонитом, гематитом, шпинелью, корундом и псвдобрукитом. Назван в честь австрийского минералога и кристаллографа Фолкера Каленберга (Volker Kahlenberg, b. 1964). *Krüger B., Galuskin E.V., Galuskina I.O., Krüger H., Vapnik Y.* Europ. J.

Miner. 2021. Vol. 33. N 4, p. 341-355.

**23.** Эллинаит (ellinaite) — CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ромб. с. *Рпта. a* = 8.868, *b* = 2.885, *c* = 10.355 Å. Z=4. Характеристика приводится для голотипа. Субгедральные непрозрачные зерна до 30 × 20 мкм. Цв. и черта черные. Хрупкий. Тв ~ 4.5-5. Изл. неровн. Плотн. 5.217 (выч.). В отр. св. серый с голубоватым оттенком. Внутренние рефлексы красно-коричневые. Анизотропия слабая. R<sub>max</sub> и R<sub>min</sub> на воздухе (%): 15.63 и 15.35 при 470 нм, 14.73 и 14.59 при 546, 14.55 и 14.42 при 589, 14.54 и 14.48 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS-EDS, средн. из 38 опр.): TiO<sub>2</sub> 0.14, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.75, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62.50, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.17, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.62, FeO 0.56, MnO 0.01, CaO 26.13, Na<sub>2</sub>O 0,17, сумма 100.05. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.4341(23)(200), 2.5887(54)(004), 2.5671(100)(302), 2.4241(69)(112), 2.4181(32)(210), 2.1476(34)(113), 1.7671(35)(214), 1.7579(22)(410). В пирометаморфической формации Хатрурим (Израиль) (голотип) с геленитом, ранкинитом, пирротином, и в виде включений в алмазе из россыпи Сорризо, кимберлитовое поле Жуина (Бразилия) с ферропериклазом (+ магнезиоферритом), ромбическим MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, карбидом железа и графитом. Установлен также в мраморах формации Хартрурим в районе Тулул эль Хаммам (Иордания) с макконнелитом. Назван в честь русского минералога и петролога Эллины Владимировны Сокол (Ellina Vladimirovna Sokol, b. 1961). Shasrygin V.V., Britvin S.N., Kaminsky F.V., Wirth R., Nigmatulina E.N., Yakovlev G.A., Novoselov K.A., Murashko M.N. Europ. J. Miner. 2021. Vol. 33. N 6, p. 727-742.

**24.** Присциллагрюит-(Y) – [priscillagrewite-(Y)] –  $(Ca_2Y)Zr_2Al_3O_{12}$  – надгр. гранатов, гр. битиклеита. Куб. с.  $Ia\bar{3}d$ . a = 12.50 Å. Z = 8. Идиоморфные кристаллы до 15 мкм.

Установлены формы: ромб. додекаэдр {110} и дельтовидный додекаэдр {211}. Прозрачный. Цв. бледно-желтоватый. Бл. стекл. Изл. раков. Микротв. 1080–1240 (тв. ~7–7.5). Плотн. 4.48 (выч.). Изотропный. *n* = 1.96. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): UO<sub>2</sub> 0.58, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.60, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.44, Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.09, ZrO<sub>2</sub> 33.00, TiO<sub>2</sub> 1.60, SiO<sub>2</sub> 0.38, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.02, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14.42, CaO 18.40, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.02, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.26, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.87, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.78, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.17, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.44, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.67, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.61, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.53, сумма 98.88. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.419(35)(220), 3.125(72)(440), 2.795(84)(420), 2.552(100)(422),1.733(32)(640), 1.670(96)(642), 1.141(25)(10.4.2). В спурритовых мраморах района Даба-Сивака, комплекс Хартрурим (Иордан) с фторапатитом. Назван в честь американского геолога и археолога Присциллы Кросвелл Перкинс Грю (Priscilla Croswell Perkins Grew, b. 1940). Galuskina I., Galuskin E., Vapnik Y., Zeliński G., Prusik K. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 4, p. 641-649. https://doi.org/10.2138/am-2021-7692

**25.** Гидроксикенопирохлор (hydroxykenopyrochlore) –  $(\Box, Ce, Ba)_2(Nb, Ti)_2O_6(OH, F)$  –

надгр. пирохлора. Куб. с.  $Fd\overline{3}m. a = 10.590$  Å. Z = 2. Обломки гранулированных зерен до 0.1 мм. Полупрозрачный. Цв. лимонно-желтый до желтого. Черта белая. Бл. стекл. до субалмазн. Хрупкий. Изл. неровный. Тв. 4.5. Плотн. 4.36 (выч.).  $n_{cpeдh} = 2.02$ . Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 9 опр.): La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.90, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.05, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.43, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.57, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.13, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.07, UO<sub>2</sub> 0.50, ThO<sub>2</sub> 4.25, BaO 4.10, PbO 0.24, CaO 0.45, Na<sub>2</sub>O 0.29, K<sub>2</sub>O 0.50, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 47.98, TiO<sub>2</sub> 6.84, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.79, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.11, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.93, ZrO<sub>2</sub> 1.25, F 0.77, -O=F 0.33, H<sub>2</sub>O 5.06, сума 102.88. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.06(49)(111), 3.18(27)(311), 3.05(100)(222), 2.64(29)(400), 1.870(56)(440), 1.594(50)(622), 1.213(15)(662), 1.182(13)(840). В выветрелой руде из м-ния Араша, Минас-Жерайс (Бразилия) с Ва-со-держащим гидрокенопирохлором, баритом и магнетитом. Назван по составу в соответствии с номенклатурой надгруппы пирохлора (Atencio et al., 2010). *Miyawaki R., Мотта К., Matsubara S., Sano T., Shigeoka M., Horiuchi H.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 3, p. 589–601.

**26.** Цезиокенопирохлор (cesiokenopyrochlore) –  $\Box_2(Nb,W,Ta)_2O_6Cs$ , надгр. пирохло-

ра, гр. пирохлора. Куб. с.  $Fd\overline{3}m$ . a = 10.444 Å. Z = 8. Грубые изометричные кристаллы до 0.05 мм. Цв. светло-коричневый. Микротв. 598 (тв. ~ 5). Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 5.984 (выч.). n = 2.064 (выч.). R на воздухе (%): 14.5 при 470 нм, 14.1 при 546, 13.9 при 589, 13.9 при 650 нм. Хим. (м.з., средн.): Ni<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.87, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 21.27, WO<sub>3</sub> 30.67, CaO 0.64, Cs<sub>2</sub>O 22.66, Na<sub>2</sub>O 1.74, H<sub>2</sub>O 0.12 (выч.), сумма 97.97 (в оригинале 99.77). Рентгенограмма (интенс. л.): 6.03(37)(111), 3.70(9)(220), 3.15(100)(311), 3.02(36)(222), 2.012(17)(511,333), 1.848(19)(440), 1.576(11)(622). В гранитном пегматите в районе Тетезанцио, Бетафо (Мадагаскар) с бехиеритом и ринесонитом. Назван в соответствии с номенклатурой гр. пирохлора. Agakhanov A.A., Kasatkin A.V., Britvin S.N., Siidra O.I., Pautov L.A., Pekov I.V., Karpenko V.Yu. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 149–157.

# 27. Гидроплюмбоэлсмореит (hydroplumboelsmoreite)

 $(Pb_1\square_1)_{\Sigma 2}(W_{1.33}Fe_{1.67}^{3+})_{\Sigma 2}O_6(H_2O)$  — надгр. пирохлора, гр. элсмореита. Куб. с.  $Fd\overline{3}m. a = 10.3377$  Å. Z = 8. Микрокристал. до криптокрист. агрегаты до 300 мкм кристаллов до 20 мкм. Редкие субгедральные или аллотриоморфные монокристаллы с доминирующей формой {111}. Цв. агрегатов желтый или красновато-коричневый. Кристаллы бесцветные. Черта белая. Полупрозрачный. Бл. жирн. Хрупкий. Изл. раков. Микротв. 278.59–302.3 (тв. ~4.5–5). Плотн. 7.47 (выч.). Изотропный. n = 2.29 (выч.). Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): Na<sub>2</sub>O 0.03, WO<sub>3</sub> 48.71, PbO 37.49, SrO 0.90, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.50, K<sub>2</sub>O 0.01, MnO 0.01, CaO 0.04, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.03, ZrO<sub>2</sub> 0.26, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.73, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.06, UO<sub>2</sub> 0.01, TiO<sub>2</sub> 0.03, H<sub>2</sub>O 1.27 (выч.), сумма 99.09. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.070(28)(111), 3.012(100)(222), 2.603(32)(004), 1.836(35)(044), 1.568(30)(226). На вольфрамовом м-нии Яньхэ, район Цзисянь (Китай) с распитом и
35

другими членами гр. элсмореита. Назван по составу в соответствии с номенклатурой надгруппы пирохлора (Atencio et al.,2010). *Yuan X., Ningyue S., Guowu Li., Guangming Y.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 6, p. 890–900.

**28.** Магнезиохёгбомит-6*N*12*S* (magnesiohögbomite-6*N*12*S*) – Mg<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>TiO<sub>23</sub>(OH) – гр. хёгбомита. Триг. с.  $R\bar{3}m.~a = 5.7194,~c = 83.069$  Å. Z = 6. Таблитч. до короткопризмат. кристаллы до 5 мм. Простые формы: {0001} (пинакоид), {1121} (часто исштрихованная гекс. пирамида), иногда {1120} (исштрихованная гекс. призма). Цв. темно-коричневый до черного. Черта коричневая. Бл. стекл. Тв. 6.5. Изл. неровн. Плотн. 3.87 (выч). Одноосный(–).  $n_{средн} = 1.857.$  Плеохроизм слабый: по *No* – коричневый, по *Ne* – светло-коричневый. Дан ИК-спектр. Хим. голотипа (м.з., WDS, средн. из 6 опр.): MgO 13.09, ZnO 0.46, FeO 11.91, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.84, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 62.70, TiO<sub>2</sub> 4.44, H<sub>2</sub>O 0.99 (выч. по стехиометрии), сумма 100.43. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.921(26)(0.1.23), 2.863(49)(110), 2.687(29)(0.1.26), 2.547(31)(0.1.28.), 2.434(100)(1.1.18). В кальцитовых "жильных дайках" в районе Девитт Корнер, пров. Онтарио (Канада) со шпинелью, корундом, магнезиогастингситом, паргаситом, клинохлором и кальцитом. Назван в соответствии с номенклатурой надгруппы хёгбомита (Агтврихором и кальцитом. I. *Rowe R., Poirier G., Giester G., Helwig K.* Miner. Mag. 2021, Vol. 85, N 3, p. 398–405.

**29.** Таллиомелан (thalliomelane) – TIMn $_{7.5}^{4+}$ Cu $_{0.5}^{2+}$ O<sub>16</sub> – гр. коронадита, надгр. голландита. Тетр. с. *I4/m. a* = 9.866, *c* = 2.872 Å. *Z* = 1. Стр-ра голландита. Тонкие пористые волокнистые агрегаты до 50 мкм. Размер отдельных волокон – 1–2 мкм.  $n_{средн}$  = 2.61 (выч.). Физ. св-ва не определены из-за малого размера индивидуумов. Плотн. 5.285 и 5.370 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Хим. (м.з., WDS, средн. из 14 опр.): SiO<sub>2</sub> 0.17, MnO<sub>2</sub> 67.23, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.02, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.49, CoO 0.64, NiO 0.23, MgO 0.05, CuO 5,47, ZnO 0.04, SrO 0.01, BaO 3.53, PbO 0.14, Na<sub>2</sub>O 0.04, K<sub>2</sub>O 0.14, Tl<sub>2</sub>O 17.67, H<sub>2</sub>O 0.32 (выч.), сумма 96.19. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.1200(85)(130), 2.4666(39)(040), 2.4071(66)(121), 2.1633(66)(031), 1.8385(45)(141), 1.6444(100)(060), 1.5446(39)(251), 1.4361(76)(002). Гипергенный, в юрских песчанистых известняках в местечке Залас, недалеко от Кракова (Польша) с гипергенными минералами меди и иодаргиритом. Назван по составу и за сходство по темному цвету с окислами марганца по аналогии с криптомеланом и стронциомеланом. *Golębiowska B., Pieczka A., Zubko M., Voegelin A., Göttlicher J., Rzepa G.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 12, p. 2020–2027.

**30.** Людуншэнит (liudongshengite) –  $Zn_4Cr_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$  – гр. квинтинита, надгр. гидроталькита. Триг. с.  $R\bar{3}m. a = 3.1111, c = 22.682$  Å. Z = 3/6 (или 0.5). Слюдоподобные агрегаты или гекс. пластинч. кристаллы до  $0.10 \times 0.10 \times 0.01$  мм. Прозрачный. Цв. розоватый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~1.5. Сп. совершенная по {0001}. Плотн. 2.95 (изм.), 3.00 (выч.). Одноосный(–).  $n_o = 1.720, n_e = 1.660$ . Плеохроизм слабый: по No – слабо-розовый, по Ne – бесцветный. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): ZnO 38.78, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.72, MgO 1.02, CO<sub>2</sub> 8.33, H<sub>2</sub>O 23.78, сумма 100.63. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.5300(46.2)(003), 3.7710(63.9)(006), 2.6200(100)(012), 2.3140(82.6)(015), 1.9520(48.0)(018), 1.5550(42.1)(110), 1.5230(31.7)(113). В кварц-сульфидной жиле на руднике 79, округ Гила, шт. Аризона (США) с церусситом, малахитом, розазитом, гемиморфитом, хризоколлой, миметитом, вульфенитом и форнаситом. Назван в честь китайского геолога и археолога Лю Дуншэна (Liu Dongsheng, 1917–2008). *Yang H., Gibbs R.B., Schwenk C., Xie X., Gu X., Downs R.T., Evans S.H.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 4, p. 763–769.

# ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, АРСЕНИТЫ, ВАНАДАТЫ, НИОБАТЫ

31. Ферробобфергусонит (ferrobobfergusonite) –  $\Box Na_2Fe_5^{2+}Fe^{3+}Al$  (PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> – надгр. аллюодита, гр. бобфергусонита. Монокл. с.  $P2_1/n$ . a = 12.715, b = 12.3808, c = 10.9347 Å,  $\beta = 97.3320^{\circ}$ . Z = 4. Массивные агрегаты кристаллов до  $0.9 \times 0.7 \times 0.4$  мм. Прозрачный. Цв. темно-зелено-коричневый. Черта бледно-зелено-желтая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~5. Сп. совершенная по {010}. Плотн. 3.68 (изм.), 3.69 (выч.). Двуосный(+). *aNp* = 16°,  $b = Nm. n_p = 1.698, n_m = 1.705, n_g = 1.727, 2V = 65^{\circ}$  (изм.),  $60^{\circ}$  (выч.). Дисперсия очень сильная, r > v. Плеохроизм: по Np – желтовато-коричневый, по Nm – коричневый, по Ng – темно-коричневый. Хим. (м.з., WDS, средн. из 15 опр.): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 45.30, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.50, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.70, MgO 0.30, MnO 31.50, FeO 0.30, ZnO 0.50, CaO 1.20, Na<sub>2</sub>O 6.70, K<sub>2</sub>O 0.02, H<sub>2</sub>O 0.30, сумма 100.32. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.182(26)(020), 4.180(34)(212), 2.790(28)(420),  $2.489(37)(\overline{4}31)$ , 4.085(35)(022), 3.019(24)(411), 2.845(34)(411), 2.070(26)(610). На м-нии Виктори Майн, Юж. Дакота (США) с уиллитом, шерлом, филловитом, арроядитом, кварцем и мусковитом. Назван по составу и за сходство с бобфергусонитом. Yang H., Yong T., Downs R.T. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 3, p. 617-627.

**32.** Чжанхуифенит – (zhanghuifenite) –  $Na_3Mn_4^{2+}Mg_2Al(PO_4)_6$ . Монокл. с.  $P2_1/n. a =$ = 12.8926, b = 12.4658, c = 10.9178 Å,  $\beta = 97.9200^{\circ}$ . Z = 4. Изоструктурен с бобфергусонитом. Кристаллы до  $0.8 \times 0.5 \times 0.5$  мм. Прозрачный. Цв. темно-зеленый (жадеитовый). Черта бледно-зеленая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~5. Сп. хорошая по {010}. Плотн. 3.63 (изм.), 3.62 (выч.). Двуосный(+). *aNp* = 8°, *b* =*Nm*. *n<sub>p</sub>* = 1.675, *n<sub>m</sub>* = 1.680, *n<sub>g</sub>* = 1.690,  $2V = 74^{\circ}$  (изм.), 71° (выч.). Дисперсия очень сильная,  $r \ge v$ . Плеохроизм: по Np – темно-сине-зеленый, по Nm – бледно-зеленый, по Ng – желтовато-зеленый. Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 45.11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.07, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.09, MgO 6.21, MnO 24.21, FeO 6.38, ZnO 0.12, CaO 0.50, Na<sub>2</sub>O 9.24, K<sub>2</sub>O 0.02, сумма 100.95 (в оригинале 100.99). Рентгенограмма (интенс. л.): 6.201(21)(020), 3.445(13)(013), 2.877(25)(411). 2.697(100)(042), 2.527(34)(431), 2.096(14)(610), 1.742(14)(435), 1.561(13)(046). На м-нии Санта Анна, пров. Сан Луис (Аргентина) с литиофилитом. Назван в честь китайского минералога Хуифен Чжана (Huifen Zhang, 1934–2012). Yang H., Kobsch A., Gu X., Downs R.T., Xie X. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 6. p. 1009-1015.

**33. Кеплерит** (keplerite)  $- Ca_9(Ca_0 \leq \Box_0 \leq D_0)Mg(PO_4)_7$ . Триг. с. *R3c. a* = 10.3330, *c* = = 37.0668 Å. Z = 6. Изоморфен с мерриллитом. Хар-ка приводится для типового образца. Образования овоидной или облакоподобной формы до 50 мкм. Прозрачный. Бесцветный. Бл. стекл. В пр. св. бесцветный, не плеохроирует. Одноосный(-). n<sub>o</sub> = 1.622, *n*<sub>e</sub>= 1.619. Хим. (м.з., SEM, средн. из 9 опр.): CaO 48.87, MgO 3.90, FeO 1.33, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 46.24, сумма 100.34. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.1665(25)(110), 3.4245(24)(1.0.10), 3.1772(46)(214), 2.8544(100)(2.0.10),2.5833(64)(220), 1.9153(22)(4.0.10), 1.7123(28)(2.0.20). В образце из метеорита Марьялахти, Юж. Карелия (Россия) с ортопироксен-троилитовыми срастаниями и оливином. Установлен также в пирометаморфических породах бассейна Хатрурим, пустыня Негев (Израиль) с маггемитом, фторапатитом, диопсидом, псевдобрукитом, гематитом, волластонитом, стенфилдитом и ксенотимом-(Ү). Назван в честь немецкого астронома и кристаллографа Иоганна Кеплера (Johannes Hepler, 1571–1630). Britvin S.Y., Galuskina I.O., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Bocharov V.N., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovshikh V.V., Galuskin E.V., Vapnik Ye., Obolonskaya E.V. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 12, p. 1917–1927.

34.Уайтит-(MnMnMn)[whiteite-(MnMnMn)]

 $Mn^{2+}Mn^{2+}Mn_2^{2+}Al_2(PO_4)_4(OH)_2\cdot 8H_2O$ , гр. джансита. Монокл. с. *P2/a. a* = 15.024, *b* = 6.9470, *c* = 9.999 Å,  $\beta$  = 110.71°. *Z* = 2. Сахароподобные агрегаты пластинчатых кристаллов до 20 × 100 мкм, уплощенных по {001} и удлиненных по [010]. Бесцветный до

очень бледно-коричневого. Черта белая. Плотн. 2.82 (выч.). Двуосный(–).  $Np = b. n_p = 1.599$ ,  $n_m = 1.605$ ,  $n_g = 1.609$ .  $2V = 78.2^{\circ}$  (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 18 опр.): CaO 2.58, Na<sub>2</sub>O 0.11, MnO 22.80, ZnO 1.62, MgO 0.40, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.70, FeO 2.05, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 33.70, H<sub>2</sub>O 19.50 (выч.), сумма 101.16. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.40(49)(001), 4.92(66)(210), 4.70(37)(002), 3.513(42)(312), 2.801(100)(022), 1.9500(26)(424), 1.8844(26)(802), 1.5680(28)(820). На м-нии Фут майн, шт. Сев. Каролина (США) с эосфоритом, гюролитом, файрфилдитом, мангангордонитом, уайтитом-(CaMnMn) и джейсонсмититом. Назван в соответствии с номенклатурой гр. джансита. *Grey I.E., Smith J.B., Kampf A.R., Мите W.G., МасRae C.M., Riboldi-Tunnicliffe A., Boer S., Glenn A.M., Gable R.W.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 6, p. 862–867.

**35.** Лимузенит (limousinite) – BaCa[Be<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Монокл. с.  $P2_1/c. a = 9.4958, b = 13.6758, c = 13.4696 Å, <math>\beta = 90.398^{\circ}$ . Z = 4. Каркас стр-ры идентичен таковому филлипсита. Изолированные, частично корродированные призмат. кристаллы с ромбическим сечением до 0.9 мм. Прозрачный. Бесцветный до снежно-белого. Бл. стекл. Плотн. 2.58 (выч.). Двуосный(–).  $Ng \parallel$ удлинению призмы.  $n_p = 1.532, n_m = 1.553, n_g = 1.558, 2V = 18^{\circ}$  (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 15 опр.): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 42.06, SiO<sub>2</sub> 0.02, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.99, MgO 0.02, ZnO 0.03, FeO 0.02, CaO 7.20, BaO 20.60, SrO 0.06, Na<sub>2</sub>O 0.21, K<sub>2</sub>O 0.47, BeO 14.34 (выч. по стр-ре), H<sub>2</sub>O 14.83 (выч. по стр-ре), сумма 100.85. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.89(100)(113), 3.75(60)(221), 3.09(60)(114), 3.01(90)(311), 2.219(50)(225), 2.058(60)(334), 1.879(40)(510), 1.735(40)(513). В пегматите Вилатт-От, Шантелуб, Лимузен (Франция) с грайфенштейнитом, аморфными стекловатыми Мпоксигидроокислами, триплитом и кварцем. Назван по месту находки. *Hatert F, Dal Bo F, Bruni Y., Meisser N., Vignola P., Risplendente A., Châtenet F.-X., Lebocey J.* Canad. Miner. 2020. Vol. 58. N 6, p. 815–827.

**36.** Лираит (liraite) – NaCa<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>[Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>]Mn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> – гр. виксита. Ромб. с. *Pcab.* a = 12.608, b = 12.918, c = 11.737 Å. Z = 4. Субпараллельные, иногда радиальные агрегаты таблитч. кристаллов от 0.25 до 2 мм. Цв. от темно-коричневого до темно-зеленого в массивных агрегатах до темно-оливково-зеленого в полупрозрачных кусочках. Черта темно-коричневато-зеленая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неправ. Две сп. совершенная и хорошая, перпендикулярные друг другу. Тв. 5. Плотн. 3.52 (изм.), 3.529 (выч.). Двуосный(–). Np = a, Nm = c, Ng = b.  $n_p = 1.732$ ,  $n_m = 1.739$ ,  $n_g = 1.754$ , 2V == 60° (изм.), 69.2° (выч.). Дисперсия сильная, r < v. Плеохроизм: по Np = Nm – оливковый, по Ng – желтовато-коричневый. Хим. для голотипа (м.з., средн. из 16 опр.): Na<sub>2</sub>O 1.58, FeO 5.29, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.45 (Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> выч. по зарядному балансу), CaO 10.52, MgO 0.77, MnO 24.00, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 41.55, SrO 0.72, ZnO 0.19, H<sub>2</sub>O 3.50 (выч. по стр-ре), сумма 99.57. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.9266(49)(004), 2.8563(65)(014), 2.7693(26)(402), 2.7452(100)(421), 2.7061(30)(412), 2.0966(29)(334). В пегматите Сеферино Намункура, деп. Кохо, пров. Кордова (Аргентина) (голотип) с варулитом, робертситом, фторапатитом, фосфосидеритом, Sr-содержащим метасвитцеритом и кварцем. Назван в честь аргентинского минералога Рауля Лиры (Raul Lira, b. 1956). Bigla M.E., Cooper M.A., Grew E.S., Yates M.G., Seragulla J.A., Guereschi A.B., Marquez-Zavalia M.F., Galliski M.A. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 4, p. 751-761.

**37.** Джейсонсмитит (jasonsmithite) –  $Mn_4^{2+}ZnA1(PO_4)_4(OH)(H_2O)_7 \cdot 3.5H_2O$ . Монокл. с.  $P2_1/c. a = 8.5822, b = 13.1770, c = 20.3040$  Å,  $\beta = 98.485^{\circ}$ . Z = 4. Кристаллы до 1 мм, слегка уплощенные по {001}, удлиненные по [100], их агрегаты субпараллельно сросшихся кристаллов. Простые формы: {010}, {001}, {011} и {111} (дан чертеж). Прозрачный. Цв. от бесцветного до светло-коричневого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~2. Сп. совершенная по {001}. Изл. неправ. Плотн. 2.63 (изм.), 2.630 и 2.627 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный(–).  $Nm = b, cNp = 18^{\circ}. n_p = 1.561, n_m = 1.580, n_g = 1.581, 2V = 25^{\circ}$  (изм.), 25.6° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., ЕРМА, средн. из 14 опр.): MnO 25.09, FeO 7.17, ZnO 9.75, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.69, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 32.48, H<sub>2</sub>O 22.72 (выч. по стр-ре), сумма 102.90. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.98(43)(011), 10.08(100)(002), 7.95(18)(012), 4.074(19)(104), 3.029(30)(204), 2.846(18)( $\overline{2}06$ ), 2.605(29)( $\overline{2}41$ ), 2.543(24)(045). На м-нии Фут майн, шт. Сев. Каролина (США) с эосфоритом, гюролитом, низамовитом, метасвитцеритом, мангангордонитом, кастингитом, уайтитом-(CaMnMn), джанситом-(MnMnMn), стюартитом и варисцитом. Назван в честь американского коллекционера минералов Джейсона Смита (Jason B. Smith, b. 1977). *Kampf A.R., Celestian A.J., Nash B.P.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106, N 2, p. 174–179.

**38.** Бонацинаит (bonacinaite) – ScAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – гр. метаварисцита. Монокл. с. *P*2<sub>1</sub>/*n*. *a* = 5.533, *b* = 10.409, *c* = 9.036 Å, β = 91.94°. *Z* = 4. Изучена только стр-ра. Эмпирич. ф-ла (Sc<sub>0.807</sub>Al<sub>0.193</sub>)(As<sub>0.767</sub>P<sub>0.233</sub>)O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Рентгенограмма (интенс. л., *d*, *I*): 4.865(100), 4.638(18), 4.525(32), 3.771(34), 2.924(44), 2.759(31), 2.665(94), 1.733(36). На м-нии Веренче, Сен-Бертелеми, Нус, Валле д'Аоста (Италия). *Camara F., Ciriotti M.E., Kolitsch U., Vignola P., Hatert F., Bittarello E., Bracco, R., Bortolozzi G.M.* // CNMNC Newsletter No. 45; Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82, p. 1228–1229.

39. Кальциойохиллерит (calciojohillerite) – NaCaMgMg<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – гр. аллюодита. Монокл. с. *C*2/*c*. *a* = 11.8405, *b* = 12.7836, *c* = 6.69165 Å, β = 112.425°. *Z* = 4. Призмат. кристаллы до 1 мм, редко до  $1 \times 2 \times 10$  мм, их пучкообразные или радиальные агрегаты. Прозрачный. Обычно бесцветный, бледно-зеленый, бледно-желтый или голубой, иногда бледно-лиловый, розовый, голубовато-, зеленовато- или желтовато-серый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Одна совершенная спайность. Изл. неровн. Тв. 3.5. Плотн. 3.915 (выч.). Двуосный(-). Nm = b. n<sub>p</sub> = 1.719, n<sub>m</sub> = n<sub>g</sub> = 1.732, 2V = 15° (изм.),  $0^{\circ}$  (выч.). Дисперсия умеренная, r > v. Дан рамановский спектр. Хим. для голотипа (м.з., средн. из 5 опр.): Na<sub>2</sub>O 7.32, K<sub>2</sub>O 0.10, CaO 6.82, MgO 20.31, MnO 0.68, CuO 0.27, ZnO 0.02, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.56, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.53, TiO<sub>2</sub> 0.01, SiO<sub>2</sub> 0.03, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.25, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.10, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 58.77, SO<sub>3</sub> 0.13, сумма 99.90. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.509(16)(310), 3.220(19)(112,040),  $2.910(17)(\overline{2}22,\overline{3}12),$ 2.620(12)(132). 2.758(100)(240), 2.735(25)(400). 1.661(16)(204,550,712,711), 1.582(11)(640). В сублиматах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с гематитом, теноритом, йохиллеритом, никенихитом, брадачекитом, бадаловитом, тилазитом, ламмеритом, эриклаксманитом, сульфатами гр. афтиталита, лангбейнитом, кальциолангбейнитом, ангидритом, санидином, фторфлогопитом, флюоборитом, касситеритом, псевдобрукитом, рутилом, сильвином и галитом. Назван по составу и за сходство с йохиллеритом. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 215–223.

**40.** Юргенсонит (yurgensonite) – K<sub>2</sub>SnTiO<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Изоморфная серия – катиарсит – юргенсонит. Ромб. с. *Pna*<sub>1</sub>. *a* = 13.2681, *b* = 6.6209, *c* = 10.8113 Å. *Z* = 4. Мечеобразные кристаллы до 0.01 × 0.05 × 1 мм, уплощенные по {100} или игольчатые или волосовидные индивиды до 1 мм в длину, удлиненные по [010]. Их агрегаты. Простые формы: {100}, {001} (призмы) и {011} (окончания). Прозрачный в кристаллах, полупрозрачный в агрегатах. Бесцветный, белый или бледно-бежевый. Черта белая. Бл. стекл. Флюоресцирует в УФ свете. Хрупкий. Изл. неров. Плотн. 3.877 (выч.). В пр. св. бесветный, не плеохроирует. Двуосный(–).  $N_p = b$ ,  $N_m = a$ , Ng = c.  $n_p = 1.764$ ,  $n_m = 1.780$ ,  $n_g = 1.792$ ,  $2V = ~90^\circ$  (изм.), 81° (выч.). Дисперсия отчетливая, r < v. Дан рамановский спектр. Хим. голотипа (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): Na<sub>2</sub>O 0.51, K<sub>2</sub>O 16.27, Rb<sub>2</sub>O 0.12, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.26, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.33, SiO<sub>2</sub> 0.29, TiO<sub>2</sub> 10.17, SnO<sub>2</sub> 22.01, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.14, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.19, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40.20, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.88,

 $SO_3$  0.28, сумма 99.65. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.930(16)(110), 5.656(100)(201,011), 3.171(50)(401,203,013), 2.861(49)(411,221), 2.830(82)(402,022), 2.707(17)(004), 2.600(14)(222). В сублиматах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с катиарситом, бадаловитом, панснеритом, юрмаринитом, ахирофанитом, арсенатротитанитом, хатертитом, хреновитом, свабитом, санидином, гематитом, касситеритом, рутилом и сульфатами группы афтиталита. Назван в честь русского геолога Георгия Александровича Юргенсона (Georgiy Aleksandrovich Yurgenson, b. 1935). *Pekov I.V., Zubkova N.V., Agachanov A.A., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 698–707.

**41.** Добшинаит (dobšináite) – Ca<sub>2</sub>Ca(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – гр. розелита. Монокл. с.  $P2_1/c$ . *a* = 5.990, *b* = 13.0132, *c* = 5.726 Å, β = 108.47°. *Z* = 2. Кластеры или поликристаллические агрегаты до 1-4 мм, состоящие из плотно сросшихся тонких пластинчатых кристаллов до 0.1 мм. Цв. белый до розового. В агрегатах непрозрачный до полупрозрачного; отдельные кристаллы полупрозрачные до прозрачных. Черта белая. Бл. стекл. Сп. хорошая по {010}. Тв. ~ 3. Хрупкий. Изл. неровный. Плотн. 3.395 и 3.405 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный(-).  $n_p = 1.601, n_g = 1.629, 2V = 60^{\circ}$  (изм.). Хим. (м.з., средн. из 19 опр.): CaO 36.74, MgO 0.89, CoO 0.51, NiO 0.37, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 52.75, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.03, SO<sub>3</sub> 0.18, H<sub>2</sub>O 8.31 (выч.), сумма 99.78. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.197(37)(110), 3.443(38)(130), 3.385(66)(031), 3.249(77)(040), 3.201(42)(131), 3.026(100)(121), 2.822(60)(102). Найден в рудном районе Диониз, жильная система Земберг-Терезиа, в 2.2 км от города Добшина (Словакия) с фонукситом, пикрофармаколитом, эритрингёрнеситом, гипсом и арагонитом. Назван по месту находки. Sejkora J., Števko M., Šcoda R., Višková E., Toman J., Hreus S., Plášil J., Dolniček Z. J. Geosci. 2021, Vol. 66. N 2, p. 127-135.

42. Армеллиноит-(Ce) [armellinoite-(Ce)] – Ca<sub>4</sub>Ce<sup>4+</sup>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Тетр. с.  $I4_1/a$ . a == 10.749, c = 12.030 Å. Z = 4. Изоструктурен с поттситом. Очень мелкие до 100-200 мкм псевдооктаэдрические кристаллы. Простые формы: {001}, {010}, {110}, {100} и {225} (дан чертеж). Полупрозрачный. Цв. бледно-желтый до коричнево-желтого. Черта белая. Бл. смол. до стекл. Хрупкий. Тв. ~ 3–3.5. Изл. неправ. Сп. хорошая || {110} и {100}. Плотн. 4.29 (выч.). Одноосный(-).  $n_o = 1.795$ ,  $n_e = 1.765$ . Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.06, CaO 24.81, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 52.26, SrO 0.19, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.99, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.48, CeO<sub>2</sub> 14.84, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.14, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.43, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.41, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.66, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.21, Ег<sub>2</sub>О<sub>3</sub> 0.04, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.23, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, ThO<sub>2</sub> 2.33, F 0.32, H<sub>2</sub>O 1.74 (выч.), -O=F 0.13, сумма 102.11 (в оригинале 102.21). Рентгенограмма (интенс. л.): 7.983(36)(101), 4.443(23)(211), 2.957(100)(312), 2.398(14)(420), 1.875(22)(424,325), 1.728(19)(316), 1.612(13)(613), 1.475(26)(712,552.). На м-нии Монтальдо, Пьемонт (Италия) в матрице, состоящей из кварца, гематита, криптомелана/голландита, тилазита, мусковита, браунита и монтмориллонита. Назван в честь итальянского коллекционера минералов Джанлуки Армеллино (Gianluca Armellino, b. 1962). Cámara F, Ciriotti M.E., Kolitsch U., Bosi F, Bittarello E. Brizio P, Vignola P, Blaß G. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 6, p. 901-909.

**43.** Керноуит (kernowite) –  $Cu_2Fe(AsO_4)(OH)_4 \cdot 4H_2O$  –  $Fe^{3+}$  – аналог лироконита. Монокл. с. *I2/a. a* = 12.9243, *b* = 7.5401, *c* = 10.0271 Å, β = 91.267°. *Z* = 4. Неправильные, таблитч. кристаллы до 0.166 × 0.117 × 0.80 мм. Прозрачный. Цв. зеленый. Плотн. 3.048 (выч.). Физ. и опт. св-ва не приводятся. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 9 опр.):  $Fe_2O_3$  15.38, CuO 36.00,  $As_2O_5$  31.12,  $As_2O_3$  1.15, CaO 0.02, SiO<sub>2</sub> 0.09, H<sub>2</sub>O 24.69 (выч.), сумма 108.45 (в оригинале 104.55). Рентгенограмма (интенс. л.): 6.560(100)(110), 6.067(91)(011), 3.066(41)(013), 3.035(33)(022), 2.841(30)(411). Предположительно в образце из м-ния Уил Горланд, Корнуэлл (Великобритания) с неидентифицированными сульфидами, плохо раскристаллизованными мышьяковыми фазами (фармакосидеритом и минералами гр. оливенита). Название от слова Керноу — названия Корнуэлла на корнском языке. *Rumsey M., Welch M.D., Spratt J., Kleppe A.K., Števko M.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 283–290.

**44.** Кардит (cardite) – Zn<sub>5.5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(AsO<sub>3</sub>OH)(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Ромб. с. *Стет. a* = 15.110, *b* = 15.492, *c* = 6.3850 Å. *Z* = 4. Радиальные агрегаты до 0.25 мм игольчатых кристаллов до 0.09 × 0.005 мм. Полупрозрачный. Цв. белый, розовато-белый и бледно-коричневый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровный. Плотн. 4.02 (выч.).  $n_{средн}$  = 1.707 (выч.). Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): ZnO 43.39, CdO 7.26, CoO 1.24, MnO 0.59, FeO 0.12, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 38.84, SO<sub>3</sub> 0.20, H<sub>2</sub>O 9.97 (выч.), сумма 101.61. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.783(100)(110), 7.564(85)(200), 4.143(48)(221), 3.328(31)(041), 3.012(20)(421), 2.763(31)(222), 2.668(24)(312), 2.451(21)(260,351,461). В зоне окисления м-ния Брокен Хилл (Австралия) с англезитом, пироморфитом и кёттингитом. Назван в честь австралийского петролога и минералога Джорджа Уильяма Карда (George William Card, 1865–1943). *Elliott P*. Miner. Petrol. 2021. Vol. 115. N 4, p. 467–475.

**45.** Крупичкаит (krupičkaite) – Cu<sub>6</sub>[AsO<sub>3</sub>(OH)]<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O. Монокл. с.  $P2_1/m$ . a = 15.504, b = 18.144, c = 10.563 Å,  $\beta = 103.30^{\circ}$ . Z = 4. Виноградоподобные агрегаты до 4 мм микрокристаллов размером в несколько мкм. Цв. зеленовато-голубой. Черта белая. Бл. стекл. Тв. 2. Плотн. 3.123 (выч.).  $n_{средн} = 1.597$  и 1.5975 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 22 опр.): CuO 31.83, CaO 0.22, CoO 1.95, NiO 1.90, MnO 0.05, ZnO 0.68, FeO 0.06, SiO<sub>2</sub> 0.14, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 53.16, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.06, H<sub>2</sub>O 15.35 (выч. по стр-ре), сумма 105.40. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.0895(100)(020),

3.9094(0.51)(141), 3.5334(1.03)(421), 2.9724(0.93)(033), 2.9372(0.54)(351). На шахте Ровност 1, Яхимов (Чехия) с теннантитом, галенитом, халькопиритом, борнитом и халькозином. Назван в честь чешского геолога Иржи Крупичка (Jiři Krupička, 1913–2014). *Steciuk G., Sejkora J., Čejka J., Plášil J., Hloušek J.* J. Geosci. 2021. Vol. 66. N 1, p. 37–50.

**46.** Браттфорсит (brattforsite) –  $Mn_{19}(AsO_3)_{12}Cl_2$ . Монокл. с. (псевдотетр.). *I2/a. a* = 19.5806, *b* = 19.5763, *c* = 19.7595 Å,  $\beta$  = 90.393°. *Z* = 8. Структурно связан с магнуссонитом. Отдельные кристаллы неправильной формы до 0.5 мм. Полупрозрачный до прозрачного. Цв. оранжевый до красновато-коричневого. Черта белая. Бл. стекл. до смол. Тв. 3–4. Хрупкий. Изл. неровный. Плотн. 4.49 (изм.), 4.54 (выч.). Двуосный(–). *n* = 1.981. 2*V* = 44° (изм.). Дисперсия слабая, *r* < *v*. Плеохроизм слабый в желтых оттенках. Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (м.з., ЕМРА, средн из 4 опр.): MgO 0.62, CaO 1.26, MnO 48.66, FeO 0.13, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 46.72, Cl 2.61, –O=Cl 0.59, H<sub>2</sub>O 0.07 (выч.), сумма

99.48. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.843(100) (444), 2.828(99)(444), 2.448(28)(800), 1.7392(25)(088), 1.7314(32)(880). На м-нии Браттфорсгруван, Нордмарк, Вермланд (Швеция) с якобситом, аллеганитом, флогопитом, кальцитом и доломитом. Назван по месту нахождения. *Holstam D., Biagioni C., Hålenius U.* Miner. Petrol. 2021. Vol. 115. N 5, p. 595–609.

**47.** Бьянкиниит (bianchiniite) –  $Ba_2(Ti^{4+}V^{3+})(As_2O_5)_2OF$ . Тетр. с. *I4/mcm. a* = 8.7266, *c* = 15.6777 Å. *Z* = 8. Структурно связан с минералами гр. фресноита и мелилита. Квадратные таблитч. по {001} кристаллы до 1 мм. Прозрачный. Цв. коричневый. Черта коричневатая. Бл. стекл. Хрупкий. Сп. совершенная по {001}. Изл. неправ. Плотн. 4.863 (выч.).  $R_{min}$  и  $R_{max}$  на воздухе (%): 5.0 и 5.8 при 470 нм, 5.7 и 6.5 при 546, 5.7 и 7.0 при 589, 5.2 и 6.3 при 650 нм.  $n_{средн}$  = 2.044. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 10 опр.): TiO<sub>2</sub> 10.34, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.77, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.76, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 44.36, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.22, SrO 0.45, BaO 34.79, PbO 0.28, F 1.77, –O=F 0.75, сумма 98.99. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.826(слаб.)(202,211), 3.144(оч.сильн.)(213,220), 2.916(слаб.)(204), 2.789(слаб.)(310), 2.598(слаб.)(006), 2.119(слаб.)(411), 1.975(слаб.) (226,413,420,217), 1.903(слаб.)(325,316,118). На м-ни Монте-Арсиччио, Апуанские Альпы, Тоскана (Италия) с баритом, "гиалофаном" и "хлоритом". Назван в честь коллекционеров минералов Андреа Бьянкини (Andrea Bianchini, b. 1959) и Марио Бьянкини (Mario Bianchini, b. 1962). *Biagioni C., Pasero M., Hålenius U., Bosi F.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 354–363.

**48.** Галиклолуит (galeaclolusite) –  $[Al_6(AsO_4)_3(OH)_9(H_2O)_4]$ ·8H<sub>2</sub>O. Ромб. с. *Рпта. a* = 19.855, *b* = 17.6933, *c* = 7.7799 Å. *Z* = 4. Структурно связан с булахитом. Корочки комочков из субпараллельно сросшихся белых волокон до 50 × 0.4 × 0.1 мкм, удлиненных по [001] и уплощенных по (100). Плотн. 2.27 (выч.). Двуосный.  $N_p = a$ ,  $N_m = b$ ,  $N_g = c$ .  $n_p = 1.550$ ,  $n_m$  — не опрелен,  $n_g = 1.570$ . Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., ЕМРА, средн из 7 опр.): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.7, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 33.7, SiO<sub>2</sub> 0.5, H<sub>2</sub>O 31.3 (выч. по стр-ре), сумма 95.2. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.973(100)(200), 8.851(60)(020), 6.696(56)(111), 3.506(74)(122), 3.326(66)(250,341). На медном м-нии Кап-Гарон (Франция) с булахитом, бариофармакосидеритом, оливенитом, пиритом и мансфильдитом. Назван в честь французского минералога Валери Гали-Клолу (Valerie Galea-Clolus, b. 1964). *Grey I.E., Favreau G., Mills S.J., Mumme W.G., Bougerol C., Brand H.E.A., Kampf A.R., MacRae C.M., Shanks F.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 142–148.

**49.** Василсевергинит (vasilseverginite) –  $Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$ . Монокл. с.  $P2_1/n$ . a == 8.1131, b = 9.9182, c = 11.0225 Å,  $\beta$  = 110.855°. Z = 2. Хорошо оформленные призмат. кристаллы до  $0.02 \times 0.02 \times 0.06$  мм со сложными острыми окончаниями, их агрегаты (инкрустации) до 10 × 20 × 0.1 мм. Прозрачный. Цв. ярко-зеленый, иногда с отчетливым золотистым оттенком. Черта светло-зеленая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 4.409 (выч.). Двуосный(-).  $n_p = 1.816$ ,  $n_m = 1.870$ ,  $n_g = 1.897$ ,  $2V = 30^{\circ}$  (изм.), 69°(выч.). Такая большая разница связана, очевидно, с низким качеством кристаллов. Дисперсия слабая, r > v. Плеохроизм: по Np – желтовато-зеленый, по Nm и Ng – изумрудно-зеленый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): CuO 64.03, ZnO 0.79, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.25, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.05, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20.83, SO<sub>3</sub> 14.92, сумма 100.87. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.13(41)(011), 5.99(70)(110,111), 5.260(100)(101), 4.642(46)(111), 3.140(31)(031.221).  $2.821(35)(02\overline{3}), 2.784(38)(13\overline{2},03\overline{2}), 2.597(35)(20\overline{4},31\overline{1}),$ 2.556(50)(231,212). В продуктах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с теноритом, ламмеритом, странскиитом, ламмеритом- $\beta$ , лангбейнитом, долерофанитом, санидином, гематитом и ганитом. Назван в честь русского минералога, геолога и химика Василия Михайловича Севергина (Vasiliy Mikhailovich Severgin, 1765–1826). Pekov I.V., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 4, p. 633-640. https://doi.org/10.2138/am-2020-7611

50. Ниобохефтетьернит (nioboheftetjernite) – ScNbO<sub>4</sub>. Монокл. с. P2/c. a = 4.7092, b = 5.6531, c = 5.0530 Å,  $\beta = 90.453^{\circ}, Z = 2$ . Ангедральные зерна и грубые удлиненные кристаллы до 200 мкм. Непрозрачный. Цв. черный. Черта темно-коричневая до черной. Бл. субметал. Тв. 5.5. Изл. неровн. Плотн. 5.855 (выч.). В отр. св. очень умеренно серый. Анизотропия слабая. Двуотражение или плеохроизм не различимы. *R* на воздухе (%): 17.5 при 470 нм, 16.9 при 546, 17.0 при 589, 17.3 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): MgO 0.06, MnO 2.49, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.14, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.34, TiO<sub>2</sub> 5.94, SnO<sub>2</sub> 1.45, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 32.23, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 29.93, WO<sub>3</sub> 3.38, сумма 98.96. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.722(22)(100), 3.776(22)(011), 3.628(44)(110), 2.961(100)(111), 2.938(83)(111), 2.472(30)(021), 1.4497(21)(023,311,132). В пегматите Бефанаму (Мадагаскар) с россовскиитом, ильменитом, рутилом, тортвейтитом, эвксенитом-(Y), полевым шпатом и кварцем. Назван по составу и за сходство с хефтетьернитом. Lykova I., Rowe R., Poirier G., Mcdonald A.M., Giester G. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 2, p. 445-452.

### СУЛЬФАТЫ, СУЛЬФИТЫ, ТУЛЛУРАТЫ

**51.** Добровольскийит (dobrovolskyite) — Na<sub>4</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Триг. с. *R*3. *a* = 15.7223, *c* = 22.0160 Å. *Z* = 18. Агрегаты таблитч. кристаллов до 1–2 мм с большим количеством газовых включений. Черта белая. Бл. стекл. Изл. раков. Тв. 3.5. Плотн. 2.68 (выч.). Одноосный(+).  $n_o$  = 1.489,  $n_e$  = 1.491. Хим. (м.з., средн. из 10 опр.): Na<sub>2</sub>O 29.93, K<sub>2</sub>O 1.08, CaO 6.18, CuO 2.17, MgO 1.58, SO<sub>3</sub> 59.56, сумма 100.50. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.58(40)(101), 5.79(22)(202), 4.54(18)(030), 3.86(88)(033), 3.67(32)(006), 3.11(24)(321), 3.09(26)(107), 2.855(50)(306), 2.682(100)(330). В фумаролах Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с петровитом, а также с эвхлорином, теноритом, ангидритом и англезитом. Назван в честь русского петролога и минералога Владимира Витальевича Доливо-Добровольского (Vladimir Vitalievich Dolivo-Dobrovolsky, 1927–2009). *Shablinskkii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 233–241.

52. Ферроефремовит (ferroefremovite) –  $(NH_4)_2Fe_2^{2+}(SO_4)_3$ . Куб. с.  $P2_13$ . a = 10.0484 Å. Z = 4. Кубические кристаллы до 0.1 мм, их агрегаты до 3 мм. Простая форма {100}, на некоторых кристаллах наблюдается {111}. Прозрачный. Бесцветный, в агрегатах белый. Черта белая. Хрупкий. Изл. неровный. Тв. 2. Плотн. 2.69 (изм.), 2.700 (выч.). Растворяется в воде. В пр. св. бесцветный. Изотропный. n = 1.574. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, CNH, средн.): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 11.51, Na<sub>2</sub>O 0.11, K<sub>2</sub>O 1.35, MgO 8.38, MnO 0.98, FeO 18.94, SO<sub>3</sub> 57.08, сумма 98.35. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.80(40)(111). 4.50(20)(201,210), 4.11(30)(211), 3.17(100)(310,301), 3.02(20)(311). 2.68(50)(312,321), 1.86(18)(502,432), 1.62(18)(523,532,611). В фумароле Сульфатара ди Поццуоли, Флегрейские поля (Италия) с адраноситом, адраноситом-(Fe), годовиковитом, хьюзингитом-(Al), масканьитом и опалом. Назван по составу и за сходство с ефремовитом. Kasatkin A.V., Plášil J., Škoda R., Campostrini I., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Yu., Belakovskiy D.I. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 59-68.

**53.** Ферит (fehrite) — MgCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O — гр. ктенасита, его магниевый аналог. Монокл. с.  $P2_1/c$ . a = 5.6062, b = 6.1294, c = 23.834 Å,  $\beta = 95.29^\circ$ . Z = 2. Радиальные агрегаты пластинчатых кристаллов до 200 мкм. Прозрачный. Цв. бирюзовый. Черта бледно-сине-зеленая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Сп. совершенная по {001}. Плотн. 2.73 (выч.).  $n_{средн} = 1.584$  (выч.). Отчетливый плеохроизм. Хим. (м.з., средн.): MgO 5.31, MnO 0.49, CuO 33.12, ZnO 11.48, SO<sub>3</sub> 26.01, H<sub>2</sub>O 24.63 (выч.), сумма 101.04. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.94(100)(002), 5.92(31)(004), 4.85(11)(013), 3.93(11)(006), 2.96(10)(008), 2.66(12)(202). На м-нии Касуалидад, район Баньос де Аламилла, Альмерия (Испания) с клиноатакамитом, капелласитом, гордаитом, серпьеритом, коннелитом и гипсом. Назван в честь немецкого минералога Карла Томаса Фера (Karl Thomas Fehr, 1954–2014). Schlüter J., Malcherek T., Mihailova B., Rewitzer C., Hochleitner R., Müller D., Günter A. NeuesJb. Miner. Abh. 2021. Bd. 197, Hf. 1, s. 1–10.

**54.** Сиборгит (seaborgite) — LiNa<sub>6</sub>K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O). Трикл. с. *P*I. *a* = = 5.4511, *b* = 14.4870, *c* = 15.8735 Å,  $\alpha = 76.295^{\circ}$ ,  $\beta = 81.439^{\circ}$ ,  $\gamma = 85.511^{\circ}$ . *Z* = 2. Призмы или пластинки до 2 мм, уплощенные по {010} и удлиненные по [100]. Простые формы: {100}, {001} и {101} (дан чертеж). Прозрачный. Цв. светло-зелено-желтый. Черта очень бледно-желтая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~ 2.5. Изл. раков. Сп. хорошая по {100}. Плотн. 2.97 (изм,), 3.015 и 3.004 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Яркая люминесценция в зеленых цвета лайма тонах (при 405 нм). Быстро раств. в воде при комн. т-ре. Двуосный(–). *aNp* = 10°. *n<sub>p</sub>* = 1.505, *n<sub>m</sub>* = 1.522, *n<sub>g</sub>* = 1.536, 2*V* = 85° (изм.), 83.6° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., ЕРМА, LA-ICP-MS, средн. из 8 опр.): Li<sub>2</sub>O 1.09, Na<sub>2</sub>O 14.83, K<sub>2</sub>O 8.75, UO<sub>3</sub> 26.50, SO<sub>3</sub> 44.27, H<sub>2</sub>O 2.49 (выч. по стр-ре), сумма 97.93.

Рентгенограмма (интенс. л.): 14.67(97)(001,010), 5.320(100)(100,101,013), 5.093(67)(110,003), 4.733(75)(031,1-11,112,030,023, 1-11), 3.489(65)(040,014,103,131), 3.331(61)(034,104,131,124), 3.078(61)(141,142,024,025,134,132), 2.954(98)(123,143,042,044,104). На м-нии Блю Лизард, шт. Юта (США) с копиапитом, ферринатритом, ивситом, метавольтином и рёмеритом. Назван в честь американского химика Глена Сиборга (Glenn T. Seaborg, 1912– 1999). *Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Perry S.N., Corcoran L., Burns P.C.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 1, p. 105–111.

**55.** Эрссонит (erssonite) – CaMg<sub>7</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O – надгр. гидроталькита. Триг. с. P3c1. a = 9.3550, c = 22.5462 Å. Z = 2. Отдедьные пластинч. гекс. кристаллы до 0.5 × 10 мкм, уплощенные по [0001], агрегаты до нескольких мм. Простые формы: {0001} (основная) и {1010} (узкая боковая). Прозрачный. Бесцветный. Бл. стекл. Ков-кий, некоторые кристаллы гибкие. Сп. совершенная по {0001}. Плотн. 2.02 (выч.). Опт. св-ва не приведены. Дан рамановский спектр. Хим. (EDS, средн. из 19 опр.): MgO 28.67, CaO 2.76, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,23, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.23, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.00, SiO<sub>2</sub> 0.48, SO<sub>3</sub> 14.80, H<sub>2</sub>O 35.58, сумма 98.75. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.22(90)(002), 5.63(64)(004), 4.670(100)(110,104,014), 2.626(64)(032,302), 2.435(66)(034,304), 1.951(45)(038,308). В образце из отвалов м-ния Лонгбан, Вермланд (Швеция) с доломитом, кальцитом, членами твердого раствора магнетит – магнезиоферрит, флогопитом, хризолитом, пироауритом и норбергитом, Назван в честь шведского любителя минералов Андерса Эрссона (Anders Ersson, b. 1971). *Zhitova E.S., Chukanov N.V., Jonsson E., Pekov I.V., Belskovskiy D.I., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Van K.V., Britvin S.N.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 817–826.

56. Обервольфахит – (oberwolfachite) –  $SrFe_3^{3+}(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$  – надгр. алунита.

Хар-ка приведена для голотипа. Триг. с.  $R\bar{3}m. a = 7.3270, c = 17.0931$  Å. Z = 3. Таблитч. до пластинч. кристаллы до  $3 \times 0.5$  мм, их глобулярные и розетковидные агрегаты. Простые формы: основная {0001} (пинакоид) и ромбоэдрические латеральные грани

{0112}. Полупрозрачный. Бл. алмаз. Цв. коричневый, черта коричневато-желтая. Хрупкий. Тв. 5. Сп. отчетливая по {0001}. Изл. неровн. Плотн. 3.874 (выч.). n<sub>срелн</sub> = = 1.91 (выч.). В отр. св. серый. Двуотражение и анизотропия слабые.  $R_1$  и  $R_2$  на воздухе (%): 9.2 и 9.5 при 470 нм, 8.6 и 8.8 при 546, 8.4 и 8.6 при 589, 8.3 и 8.5 при 650 нм. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 3 опр.): K<sub>2</sub>O 1.25, SrO 6.41, BaO 8.13, PbO 2.18, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.16, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38.99, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.68, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.28, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.12, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 17.55, SO<sub>3</sub> 12.86, H<sub>2</sub>O 8.72 (выч. по стехиометрии), сумма 99.33. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.95(56)(101), 2.280(22)(107), 3.664(37)(110), 3.117(16)(021), 3.082(100)(113), 2.548(15)(024),1.983(26)(303), 1.832(19)(220). На м-нии Клара, Обервольфах, (Германия) (голотип) с кварцем, баритом, гематитом, иллитом, гётитом, бёдантитом и дюссеритом, и на м-нии Монтернье, пров. Рона (Франция) (котип) с арсеногояцитом, ярозитом, граулихитом-(Се), гётитом и гематитом. Назван по месту находки. Chukanov N.V., Möhn G., Dal Bo F., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Pekov I.V., Jouffret L., Henot J.-M., Chollet P., Vessely Y., Friis H., Ksenofontov D.A., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Desor J., Koshlyakova N.N., Pushcharovsky D. Yu. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 808-816.

**57.** Натросульфатомочевина (natrosulfatourea) – Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]. Ромб. с. *Рbcn.* a = 5.5918, b = 18.1814, c = 6.7179 Å. Z = 4. Призмат. кристаллы до 0.3 мм, удлиненные по [100] и более или менее уплощенные по {010}. Простые формы: {010}, {110}, {021}, {041} и {131} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Тв. ~ 1.5. Хрупкий. Изл. неправ. Сп. совершенная по {100}. Плотн. 1.97 (изм.), 1.963 и 1.965 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). При комн. т-ре растворяется в воде; разлагается в некоторых органических растворителях. Двуосный (+). Np = a, Nm = c, Ng = b.  $n_p = 1.456$ ,  $n_m = 1.464, n_e = 1.524, 2V = 42°$  (изм.), 41.4° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з.,

WDS, средн. из 5 опр., норм.): Na 23.01, S 15.16, N 13.87, C 5.94, H 2.00, O 39.62, сумма 99.60 (в оригинале 100.00). Рентгенограмма (интенс. л.): 9.08(100)(020), 5.34(36)(110), 4.179(77)(111), 3.765(34)(041), 3.047(61)(150), 2.835(29)(112), 2.792(29)(200), 2.599(33)(132). На м-нии Роули, округ Марикопа, шт. Аризона (США) с аллантоином, афтиталитом и мочевиной. Название отражает состав: натрий (natro), сульфат (sulfato) и мочевина (urea). *Катрf A.R., Celestian A.J., Nash B.P., Marty J.* Canad. Miner. 2021, Vol. 59. N 3, p. 603–616.

**58.** Уайдкэтит (wildcatit) – CaFe<sup>3+</sup>Te<sup>6+</sup>O<sub>5</sub>(OH). Триг. с. P31m. a = 5.2003, c = 4.9669 Å. Z = 1. Землистые кремово-белого цвета или поликристаллические стекловатые полупрозрачные до прозрачных оранжевого до коричневого цвета агрегаты – корочки до 0.5 мм толщиной. Средний размер кристаллитов ~13 мкм. Черта тускло-оранжевая до белой. Изл. раков. Тв. ~ 3. Плотн. 4.557 и 4.739 (выч. по эмпир. и идеальной ф-лам). Изотропный. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): MgO 0.52, CaO 15.37, MnO 0.33, CuO 0.08, ZnO 0.12, PbO 0.47, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.39, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.69, SiO<sub>2</sub> 0.07, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.99, TeO<sub>3</sub> 56.37, H<sub>2</sub>O 1.43(выч.), сумма 93.83. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.33(100)(011), 2.60(55)(110), 2.30(59)(111), 2.05(33)(021), 1.80(88)(112). В разработке Уайлдкэт, шт. Юта (США) с золотом, кальцитом, арагонитом, сам. теллуром, окислами Mn и Fe, клинобисванитом, парателлуритом, теллуритом, эндимакдональдитом, буркхардтитом, карлфризитом, экхардитом, франкхоторнитом, макальпинеитом, тлапаллитом и ксоколатлитом. Назван по месту находки. *Missen O.P., Mills S.J., Kampf A.R., Coolbaugh M.F., Najorka J., Rumsey M.S., Marty J., Spratt J., Raudsepp M., Mccormack J.K.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 4, p. 729–739.

## СИЛИКАТЫ, ГЕРМАНАТЫ

**59.** Араваит (aravaite) — Ba<sub>2</sub>Ca<sub>18</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)]F<sub>3</sub>O — надгр. арктита. Триг. с.  $R\bar{3}m. a = 7.12550, c = 66.2902$  Å. Z = 3. Уплощенные кристаллы до 0.5 мм в тесном срастании с арьегилатитом. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Тв. ~ 5. Микротв. 486. Сп. несовершенная по (0001). Плотн. 3.327 (выч.). Одноосный(—).  $n_o = 1.635, n_e = 1.659$ . Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): SO<sub>3</sub> 1.43, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.23, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 8.92, SiO<sub>2</sub> 17.09, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.12, BaO 15.71, FeO 0.13, MnO 0.17, CaO 49.19, MgO 0.09, K<sub>2</sub>O 0.07, Na<sub>2</sub>O 0.26, CO<sub>2</sub> 2.88, F 3.15, -O=F 1.33, сумма 98.11. Рентгенограмма (интенс. л., *d*, *I*): 3.566(60), 3.075(89), 2.776(86), 2.764(57), 2.157(39), 1.967(50), 1.783(100), 1.498(49). В спурритовых пирометаморфических породах формации Хатрурим, пустыня Негев (Израиль). Название от долины Арава, недалеко от которой был обнаружен минерал. *Galuskin E., Galuskina I., Krüger B., Krüger H., Vapnik Y., Krzatala A., Środek D., Zielinski G.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 191–209; *Krüger B., Krüger H., Galuskin E.V., Galuskina I.O., Vapnik Y., Olieric V., Pauluhn A*. Acta Cryst. 2018. Vol. B74. N 6, p. 492–501; https://www.mindat.org/min-53192.html

**60.** Алекскузнецовит-(La) [alexkuznetsovite-(La)] – La<sub>2</sub>Mn(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – гр. бираита Монокл. с.  $P2_1/c. a = 6.5642, b = 6.7689, c = 18.7213$  Å, β = 108.684°. Z = 4. Отдельные ангедральные зерна до 0.3 × 0.4 мм, их зернистые агрегаты. Полупрозрачный в тонких сколах. Цв. коричневый до темно-коричневого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неров. Микротв. 722 (тв. 5). Плотн. 4.713 (выч.). В пр. св. светло-коричневый. Двуосный(–).  $n_p = 1.780, n_m = 1.807, n_g = 1.818, 2V = 65°$  (изм.), 64° (выч.). Дисперсия слабая, r > v. Раств. в соляной и азотной кислотах с выделением CO<sub>2</sub>. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 9 опр.): CaO 1.20, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.58, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.93, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.37, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.89, ThO<sub>2</sub> 0.22, MgO 0.25, MnO 6.34, FeO 3.66, SiO<sub>2</sub> 21.46, CO<sub>2</sub> 7.86, H<sub>2</sub>O 0.10, сумма 99.86. Рентгенограмма (интенс. л., *d*, *I*): 4.595(63), 4.208(50), 3.171(49), 2.962(100), 2.785(76). В полиметаллических нодулях исторического отвала россыпи "Куча № 2" на Мочалином Логу, Южный Урал (Россия) с алланитом-(Ce)/-(La), бастнезитом – (Ce)/-(La), фторбритолитом-(Ce), пербёеитом-(Ce)/-(La), перклевитом-(Ce)/-(La) и

тёрнебомитом-(Ce)/-(La). Корневая часть названия по имени русского коллекционера минералов Алексея М. Кузнецова (Alexey. M. Kuznetsov, b. 1962); суффикс La означает, что в минерале La доминирует среди редкоземельных элементов. *Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 772–783.

**61.** Алекскузнецовит-(Ce) [(alexkuznetsovite-(Ce)] – Ce<sub>2</sub>Mn(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – гр. бираита. Монокл. с.  $P_{2_1/c}$ , a = 6.5764, b = 6.7685, c = 18.7493 Å,  $\beta = 108.672^{\circ}$ . Z = 4. Отдельные ангедральные зерна до  $0.5 \times 0.9$  мм, их зернистые агрегаты. Полупрозрачный в тонких сколах. Цв. коричневый до темно-коричневого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неров. Микротв. 745 (тв. 5). Плотн. 4.687 (выч.). В пр. св. светло-коричневый. Двуосный(-).  $n_p = 1.790$ ,  $n_m = 1.812$ ,  $n_g = 1.824$ ,  $2V = 70^{\circ}$  (изм.),  $72^{\circ}$  (выч.) Дисперсия слабая, r > v. Раств. в соляной и азотной кислотах с выделением CO<sub>2</sub>. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): CaO 1.42, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.59, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.18, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.17, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.91, ThO<sub>2</sub> 0.28, MgO 0.17, MnO 6.35, FeO 4.22, SiO<sub>2</sub> 21.45, CO<sub>2</sub> 7.88, H<sub>2</sub>O 0.11, сумма 99.73. Рентгенограмма (интенс. л., *d*,*I*): 4.145(35), 3.177(26), 2.893(100), 2.797(36), 1.833(26). В полиметаллических нодулях исторического отвала россыпи "Куча № 2" на Мочалином Логу, Южный Урал (Россия) с алланитом-(Ce)/-(La), бастнезитом -(Ce)/-(La), фторбритолитом-(Ce), пербёеитом-(Ce)/-(La), перклевитом-(Ce)/-(La) и тёрнебомитом-(Ce)/-(La). Корневая часть названия по имени русского коллекционера минералов Алексея М. Кузнецова (Alexey. М. Kuznetsov, b. 1962); суффикс Се означает, что в минерале Се доминирует среди редкоземельных элементов. Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 772-783.

**62.** Бираит-(La) [biraite-(La)]) – La<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – гр. бираита. Монокл. с. *P*2<sub>1</sub>/*c*. a = 6.5660, b = 6.7666, c = 18.698 Å,  $\beta = 108.952^{\circ}$ . Z = 4. Отдельные ангедральные зерна до  $0.2 \times 1.2$  мм, их зернистые агрегаты. Полупрозрачный в тонких сколах. Цв. коричневый до темно-коричневого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неров. Микротв. 712 (тв. 5). Плотн. 4.682 (выч.). В пр. св. светло-коричневый. Двуосный(–). n<sub>p</sub> = 1.770, *n<sub>m</sub>* = 1.790, *n<sub>g</sub>* = 1.800, 2*V* = 70° (изм. и выч.). Дисперсия слабая, *r* > *v*. Раств. в соляной и азотной кислотах с выделением CO2. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): CaO 1.24, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 27.81, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.88, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.29, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.56, ThO<sub>2</sub> 0.45, MgO 0.48, MnO 4.82, FeO 5.67, SiO<sub>2</sub> 21.67, CO<sub>2</sub> 7.98, H<sub>2</sub>O 0.19, сумма 100.04. Рентгенограмма (интенс. л., d, I): 4.594(49), 3.055(100), 2.962(66), 2.787(35), 2.690(38). В полиметаллических нодулях исторического отвала россыпи "Куча № 2" на Мочалином Логу, Южный Урал (Россия) с алланитом-(Се)/-(La), бастнезитом-(Се)/-(La), фторбритолитом-(Се), пербёеитом-(Се)/-(La), перклевитом-(Се)/-(La) и тёрнебомитом-(Се)/-(La). Назван по соству и за сходство с бираитом-(Ce). Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 5, p. 772-783.

**63.** Силезиянт (silesiaite) – Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>Sn(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>OH) – Fe<sup>3+</sup> аналог кристиансенита. Трикл. с. *C*1. *a* = 10.028, *b* = 8.048, *c* = 13.339 Å,  $\alpha$  = 90.01°,  $\beta$  = 109.10°,  $\gamma$  = 90.00°. *Z* не приводится. Агрегаты субгедральных кристаллов до 0.5 мм. В пр. св. бесцветный до желтоватого. *n* – <1.887 и >1.55. Дан рамановский спектр. Состав зерен неоднородный. Хим. (м.з.) зон, обогащенных Sn (средн. из 27 опр.) и Fe (средн. из 23 опр.): SiO<sub>2</sub> 37.93 и 38.95, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.35 и 1.04, TiO<sub>2</sub> 0.00 и 0.06, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.89 и 10.95, SnO<sub>2</sub> 33.10 и 28.24, MnO 0.05 и 0.04, CaO 17.63 и 18.19, CuO 0.12 и 0.08, сумма 98.07 (в оригинале 97.53) и 98.55 (в оригинале 97.44). Рентгенограмма (интенс. л., *d*, *I*): 9.147(100), 8.408(12), 6.607(64), 5.195(6), 4.413(10), 3.312(7), 3.151(12), 3.095(9). В известковых скарнах Эль Валле-Бойнас, Астурия (Испания) с андрадитом, клинопироксеном, актинолитом, бабингтонитом, апофиллитом-(КОН) и гидроандрадитом. Впервые установлен в пегматите Крконоше, Нижняя Силезия (Польша) (proposal IMA – 2017–064). Название от региона Силезия в южной части Польши, где расположено место первой находки минерала. *Pieczka A., Ma C., Rossman G.R., Evans R.J., Groat L.A., Golębiowska B.* Miner. Mag. 2017. Vol. 81. N 6, p. 1577 – 1581; *Cepedal A., Fuertes-Fuente M., Martin-Izard A.* Europ. J. Miner. 2021. Vol. 33. N 2, p. 165–174.

64. Цинкгруванит (zinkgruvanite) –  $Ba_4Mn_4^{2+}Fe_2^{3+}(Si_2O_7)_2(SO_4)_2O_2(OH)_2$  – гр. эрикссонита. Трикл. с. P1. a = 5.3982, b = 7.0237, c = 14.8108 Å,  $\alpha = 98.256^{\circ}, \beta = 93.379^{\circ}, \gamma =$  $= 89.985^{\circ}$ . Z = 1. Структурно близок к эрикссониту и ферроэрикссониту, по составу – к иошимураиту. Пластинчатые субгедральные до эвгедральных кристаллы до 4 мм, уплощенные по {001} и удлиненные по [100], их агрегаты. Полупрозрачный. Цв. черный до красновато-черного. Черта темно-коричневая. Бл. стекл. до алмаз. на гранях и жирн. на изломе. Сп. совершенная по {001} и хорошая по {110}. Хрупкий. Изл. неровн. Микротв. 539 (тв. 4.5). Плотн. 4.42 (выч.). Слабо раств. в 30% HCl. Двуосный(+). n = = 1.79 (выч.).  $2V_z > 70^\circ$ . Дисперсия сильная, r > v. Плеохроизм сильный от темно-коричнево-красного до оливкового-бледно-коричневого. R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> на воздухе (%): 8.21 и 8.07 при 470 нм, 7.98 и 7.79 при 546, 7.87 и 7.68 при 589, 7.80 и 7.65 при 650 нм. Даны рамановский и мёссбауэровский спектры. Хим. (м.з., средн. из 30 опр.): SiO<sub>2</sub> 17.38, TiO<sub>2</sub> 1.05, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.20, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01, FeO 7.53, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.56, MnO 8.49, ZnO 0.03, NiO 0.03, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.03, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.31, MgO 0.37, CaO 0.39, Na<sub>2</sub>O 0.07, K<sub>2</sub>O 0.01, BaO 41.26, F 0.10, Cl 0.70, SO<sub>3</sub> 8.63, H<sub>2</sub>O 0.99 (выч. по стр-ре), -O=Cl, F 0.20, сумма 98.94. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.508(70)(103), 2.980(70)(114), 2.814(68)(122), 2.777(70)(121), 2.699(71)(200), 2.680(68)(201), 2.125(100)(124,204), 2.107(96)(221). На м-нии Цинкгруван, муниц. Аскерсунд, графство Эребру (Швеция). Назван по месту находки. Cámara F., Holstam D., Jansson N., Jonsson E., Karlsson A., Langhof J., Majka J., Zettergvist A. Europian. J. Miner. 2021. Vol. 33. N 6, p. 659-673.

65. Демаджистрисит (demagistrisite) –  $BaCa_2Mn_4^{3+}(Si_3O_{10})(Si_2O_7)(OH)_4$ ·3H<sub>2</sub>O. Ромб. с. *Amm*2. a = 16.312, b = 6.176, c = 9.075 Å. Z = 2. Член полисоматической серии лавсонит ориентит. Срастания пластинок до 0.2 мм (голотип). Простые формы: {011}, {100}, {001}. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. оранжево-коричневый до коричнево-красного. Черта бежевая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неправ. Сп. хорошая по {001}. Тв. ~ 3.5. Плотн. 3.478 и 3.525 (выч. по эмпир. и идеалной ф-лам). Двуосный(–). Np = c, *Nm* = *b*, *Ng* = *a*. *n<sub>p</sub>* = 1.805, *n<sub>m</sub>* = 1.825, *n<sub>g</sub>* = 1.830, 2*V* = 58° (изм.), 54.7° (выч.). Дисперсия очень сильная, r > v. Плеохроизм сильный: по Np – оранжево-желтый, по Nm и Ng – красно-коричневый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 13 опр.): Na2O 0.38, CaO 7.32, BaO 11.06, SrO 2.31, MgO 0.09, MnO 5.18, Mn2O3 32.79, Al2O3 0.14, SiO<sub>2</sub> 31.40, H<sub>2</sub>O 9.54 (выч. по стр-ре), сумма 100.21. Рентгенограмма (интенс. л.): 16.21(49)(100), 4.86(44)(111), 4.34(56)(102,211), 2.871(54)(220), 2.73(100)(511,013),2.671(74)(320,113,502), 2.426(51)(222,313,611). На м-нии Черчьяра, Лигурия (Италия) с черчьяраитом-(Mn), намансилитом, ориентитом, рихтеритом, руицитом и сапонитом в матрице, состоящей из браунита, кальцита, криптомелана, ортоклаза и кварца. Назван в честь итальянского коллекционера минералов Леонардо де Маджистриса (Leonardo de Magistris, 1906–1990). Cámara F., Kampf A.R., Nestola F., Ciriotti M.E., Sparta D., Balestra C. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 91-105.

**66.** Таняжакоит (taniajacoite) – SrCaMn<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Трикл. с. *C*1. *a* = 9.1386, *b* = 6.2566, *c* = 12.0043 Å,  $\alpha$  = 90.019°,  $\beta$  = 91.643°,  $\gamma$  = 89.900°. *Z* = 2. Изоструктурен с руицитом. Радиальные агрегаты игольчатых или призмат. кристаллов до 015 × 0.04 × × 0.02 мм. Прозрачный. Цв. коричневый. Черта светло-коричневая. Хрупкий. Тв. 5 – 5.5. Сп. хорошая по {010}. Плотн. 3.05 (изм.), 3.09 (выч.). Двуосный(–). *n<sub>p</sub>* = 1.686, *n<sub>m</sub>* = = 1.729,  $n_g$  = 1.746, 2V = 63.7° (изм.), 62.5° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 14 опр.): SiO<sub>2</sub> 36.85, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.06, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.29, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.84, SrO 19.15, CaO 7.03, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 11.17 (выч. по стр-ре), сумма 99.39. Рентгенограмма (интенс. л.): 12.142(100)(001), 5.164(19.9)(110), 4.239(25.4)(201), 3.134(38)(113), 2.771(30.8)(022), 2.363(17.6)(222), 1.562(16.1)(040). На м-нии Н'Чванинг III, Мп-рудное поле, Калахари (ЮАР) с сугилитом, эгирином, пектолитом, рихтеритом, калийферриликитом и липу-итом. Назван в честь южноафриканских коллекционеров, открывателей минерала Тани и Жако Нювенхуицен (Tania and Jaco Nieuwenhuizen). *Yang H., Gu X., Cairncross B., Downs R. T., Evans S. H.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 2, p. 431–444.

**67.** Стронциорунцит (strontioruizite) – Sr<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Монокл. с. *C2. a* = 9.1575, *b* = 6.2857, *c* = 12.0431 Å,  $\beta$  = 91.744°. *Z* = 2. Изоструктурен с руицитом. Кластеры удлиненных кристаллов с дивергентным габитусом до 1.3 × 0.2 × 0.2 мм. Прозрачный. Цв. коричневый. Черта светло-коричневая. Хрупкий. Тв. 5–5.5. Сп. хорошая по {010}. Плотн. 3.20 (изм), 3.16 (выч). Двуосный(–).  $n_p$  = 1.692,  $n_m$  = 1.734,  $n_g$  = 1.747, 2V = 59.1° (изм.), 56.6° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 15 опр.): SiO<sub>2</sub> 36.06, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23.15, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.65, SrO 25.17, CaO 3.54, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 10.85 (выч. по стр-ре), сумма 99.42. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.762(42)(-111), 4.549(41)(200), 4.219(46)(201), 3.143(100)(113), 2.972(39)(203), 2.785(61)(022), 2.693(37)(311), 2.62(41)(114). На м-нии Н'Чванинг III, Mn-рудное поле, Калахари (ЮАР) с сугилитом, калиймагнезиоарфведсонитом и липуитом. Назван по составу и за сходство с руицитом. *Yang H., Gu X., Cairncross B., Downs R.T., Evans S.H.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 2, p. 431–444.

**68.** Джонкойвулаит (johnkoivulaite) — Cs(Be<sub>2</sub>B)Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> — гр. берилла. Гекс. с. P6/mmc. a = 9.469, c = 9.033 Å. Z = 2. Единичный кристалл 5.8 × 5.7 × 5.5 мм неправильной формы, но с различимыми кристалл. следами роста на гранях кристалла. Цв. зеленовато-фиолетовый. Тв. ~ 7.5. Плотн. 3.01 (изм.). Одноосный(—).  $n_o = 1.607, n_e = 1.605$ . Плеохроизм сильный от почти бесцветного до темно-сине-фиолетового. Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (LA-ICP-MS, средн. и м.з., средн.): ВеО 9.58 и 7.25, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.66 и 5.99, Na<sub>2</sub>O 0.03 и 0.04, MgO 10.08 и 10.34, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.39 и 0.38, SiO<sub>2</sub> 54.19 и 55.36, K<sub>2</sub>O 0.70 и 0.71, MnO 0.11 и 0.10, FeO 3.04 и 2.98, Cs<sub>2</sub>O 17.20 и 18.36, сумма 99.98 и 101.51. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.272(100)(112), 3.064(82)(210,202), 2.940(85)(211), 2.274(27)(310,004), 1.7939(29)(410), 1.7444(40)(411,304,322), 1.5444(30)(420,502,412). В районе россыпных м-ний драгоценных камней Магок (Мьянма). Назван в честь американского геммолога Джона Койвула (John Koivula). *Palke A.C., Henling L.M., Ma C., Rossman G.R., Sun Z., Renero N., Kampf A.R., Thu K., Myo N., Wongrawang P., Weeramonkhonlert V.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 11, p. 1844–1851.

**69.** Магнезиолуччезиит (magnesio-lucchesiite) – CaMg<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O – надгр. турмалина. Триг. с. *R3m. a* = 15.9270, *c* = 7.1270 Å. *Z* = 3. В дальнейшем все характеристики приводятся для голотипа. Ангедральный кристалл ~0.5–0.7 мм. Цв. черный. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. раков. Тв. 7–8. Плотн. 3.168 (выч.). Одноосный(–).  $n_o = 1.668$ ,  $n_e = 1.644$ . Плеохроизм: по *No* = темно-коричневый, по *Ne* – бесцветный. Даны мёссбауэровский и ИК- спектры. Хим. (м.з., средн. из 2 опр.): SiO<sub>2</sub> 35.23, TiO<sub>2</sub> 1.92, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.23 (выч.), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26.63, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.08, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.10, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.14, FeO 4.34, MgO 7.96, CaO 3.27, Na<sub>2</sub>O 1.19, K<sub>2</sub>O 0.04, F 0.41, H<sub>2</sub>O 2.29 (выч. по стехиометрии), -O=F 0.17, сумма 99.67. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.404(32)(101), 4.238(54)(211), 3.998(58)(220), 3.494(46)(012), 2.972(70)(122), 2.586(100)(051), 2.048(46)(152). В лампрофировой дайке, секущей турмалин-содержащие метапелиты в экзоконтакте батолита O'Грейди, Северо-Западные Территории (Канада) (голотип) с минералами гр. хлорита и слюдой. Установлен также в гидротермальных жилах, переслаивающихся с метасерпентинитами на контакте с интрузией Монте Капанне, о-в Эльба (Италия) (котип) с хлоритом,

титанитом и пиритом. Назван по составу и за сходство с луччезиитом. Scribner E.D., Cempírek J., Groat L.A., Evans R.J., Biagioni C., Bosi F., Dini A., Hålenius U., Orlandi P., Pasero M. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 6, p. 862–871.

**70.** Феррофторэденит (ferro-fluoro-edenite) – NaCa<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub><sup>2+</sup> (Si<sub>7</sub>Al)O<sub>22</sub>F<sub>2</sub> – надгр. амфиболов. Монокл. с. *C2/m. a* = 9.9132, *b* = 18.1736, *c* = 5.2943 Å,  $\beta$  = 104.85°. *Z* = 2. Призмат. кристаллы до 1 мм. Простые формы: {010}, {110}, {210}, {021}, {001}, {100}, {211} (дан чертеж). Прозрачный до полупрозрачного. Цв. темно-коричневый до черного. Черта светло-коричневая. Бл. стекл. Сп. плохая по {110}. Изл. неровн. Плотн. 3.358 (выч.). Двуосный(–). *Nm* = *b.*  $n_p$  = 1.629,  $n_m$  = 1.659,  $n_g$  = 1.667, 2V = 53.8° (выч.). Дисперсия слабая до очень слабой, r < v. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): SiO<sub>2</sub> 44.86, TiO<sub>2</sub> 1.03, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.74, FeO 22.13, MnO 0.74, CaO 10.21, MgO 9.56, K<sub>2</sub>O 1.15, Na<sub>2</sub>O 2.47, F 3.87, Cl 0.32, -O=F 1.63, -O=Cl 0.07, сумма 100.38 (в оригинале100.41). Рентгенограмма (интенс. л.): 8.54(100)(110), 4.506(16)(040), 3.154(52)(310), 2.833(43)(330), 2.057(14)(202), 1.910(12)(510), 1.662(15)(461). В пустотах ежектитов извержения вулкана Ла Фосса в 1873 году, с кварцем, магнетитом и вонсенитом. Назван по составу и за сходство с эденитом. *Campostrini I., Demartin F., Vignola P., Pezzotta F.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 4, p. 741–749.

**71.** Донвильгельмсит (donwilhelmsite) – CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> Гекс. с.  $P6_3/mmc. a = 5.42, c = 12.70$  Å. Z = 2. Тонкоигольчатые кристаллы до ~20 мкм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 10 опр.): SiO<sub>2</sub> 32.6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 52.7, CaO 15.0, сумма 100.3. Высокобарный в полевошпатовом лунном метеорите Oued Awiltis 001. Назван в честь американского геолога Дональда (Дона) Э. Вильгельмса (Donald (Don) Edward Wilhelms; b. 1930); Геологическая служба США. *Fritz J., Greshake A., Klementova M., Wirth R., Palatinus L., Trønnes R.G., Fernandes V.A., Böttger U., Ferriere L.* Amer. Miner. 2020. Vol. 105. N 11, p. 1704–1711.

**72.** Феррипренит (ferriprehnite) –  $Ca_2Fe^{3+}(AlSi_3O_{10})(OH)_2 - Fe^{3+}$  аналог пренита. Ромб. с. *Рта2. а* = 18.6149, *b* = 5.4882, *c* = 4.6735 Å. *Z* = 2. Таблитч. и пластинч. кристаллы до 300 × 100 × 50 мкм, их радиальные агрегаты. Бесцветный до бледно-зеленого. Черта белая. Бл. стекл. Тв. 6.5. Сп. хорошая по {100}. Плотн. 2.97 (выч.). Опт. св-ва не определены Хим. (м.з., EMPA, средн из 21 опр.): SiO<sub>2</sub> 40.50, TiO<sub>2</sub> 0.05, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15.61, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.93, MnO 0.01, MgO 0.03, CaO 25.18, BaO 0.02, Na<sub>2</sub>O 0.02, F 0.02, H<sub>2</sub>O 4.06 (выч.), -O=F 0.01, сумма 97.46. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.495(54)(111), 3.324(45)(211), 3.298(43)(401), 3.087(100)(311), 2.572(77)(511), 1.779(45)(022). Вторичный минерал в гидротермально измененных долеритах п-ва Симане (Япония) с пренитом, кальцитом и томсонитом-Са. Назван по составу и за сходство с пренитом. *Nagashima M., Nishio-Hamane D., Ito S., Tanaka T.* J. Miner. Petrol. Scie. 2021. Vol. 116. N 3, p. 129–139.

**73.** Аррениусит-(Се) — [arrheniusite-(Се)] — CaMg[(Ce<sub>7</sub>Y<sub>3</sub>)Ca<sub>5</sub>](SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>18</sub>)(AsO<sub>4</sub>)(BO<sub>3</sub>)F<sub>11</sub> — гр. виканита. Триг. с. *R3m. a* = 10.8082, *c* = 27.5196 Å. *Z* = 3. Зерна до 20–100 мкм, редко ангедральные зерна до 0.8 мм. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. зеленовато-желтый. Бл. стекл. Тв. ~5. Хрупкий. Изл. раков. Плотн. 4.78 (выч.). Одноосный(–).  $n_o$  = 1.750,  $n_e$  = 1.725. В пр. св. бесцветный. Не плеохроирует. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., EMPA-WDS, средн. из 19 опр.): SiO<sub>2</sub> 14.49, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.07, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11.82, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.38, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.97, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.29, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.38, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.49, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.91, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.51, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.79, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.27, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.77, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03 (выч.), Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.05, CaO 9.51, MgO 0.86, FeO 0.78, PbO 0.02, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.31, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.90, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.70, F 7.93, -O=F 3.34, сумма 99.89 (в оригинале 99.86). Рентгенограмма (интенс. л.): 7.74(24)(012), 4.431(43)(022), 3.146(51)(124), 3.010(100)(027), 2.976(70)(125), 2.954(61)(033), 2.702(46)(220). В метасоматических Fe-содержащих скарнах на м-нии Останмосса, Норберг (Швеция) с доломитом, тремолитом, тальком,

магнетитом, кальцитом, пиритом, долласеитом-(Ce), бастнезитом-(Ce), фторбритолитом-(Ce) и гадолинитом-(Nd). Назван в честь шведского химика С.А. Аррениуса (C.A. Arrhenius, 1775–1824). *Holstam D., Bindi L., Bonazzi P., Förster H.-J., Andersson U.B.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 177–189.

**74.** Штёфлерит (stöfflerite) – (Ca,Na)(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Высокобарный полиморф анортита. Тетр. с. *I4/m. a* = 9.255, *c* = 2.742 Å. *Z* = 2. Структура голландитового типа. Тонкозернистые кристаллические массы со средним размером зерен 20 мкм. Прозрачный. Бесцветный. Плотн. 3.84 (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 11 опр.): SiO<sub>2</sub> 55.47, TiO<sub>2</sub> 0.06, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.25, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.04, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.83, MnO 0.04, MgO 0.07, CaO 11.46, Na<sub>2</sub>O 4.19, K<sub>2</sub>O 0.27, сумма 100.68. Рентгенограмма (интенс. л. *d*, *I*): 6.54(32), 4.63(42), 2.93(80), 2.05(100), 1.74(32), 1.54(37), 1.46(41), 1.28(44). Включения в марсианском метеорите NWA 856 с загамитом и стишовитом. *Tschauner O., Ma C., Spray J.G., Greenberg E., Prakapenka V.B.* Amer. Miner. 2021, Vol. 106, N 4, p. 650–655; https://doi.org/10.2138/am-2021-7563

# ОРГАНИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

**75.** Фрайталит (freitalite) –  $C_{14}H_{10}$ . Монокл. с.  $P2_1/a$ . a = 8.5572, b = 6.0220, c = 11.173 Å,  $\beta = 124.174^{\circ}$ . Z = 2. Тонкие пластинки или чешуйки неправильной формы до нескольких мм, редко почти до 1 см. Более крупные чешуйки состоят из нескольких кристаллов, срастающихся по (001). Доминирующая форма {001}. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. ярко-фиолетовый или беловато-фиолетовый до белого. Черта белая. Бл. стекл. до перл. Тв. 1. Гибкий. Плотн. 1.240 (изм.). Интенсивная флюоресценция в синевато-белых тонах в КУФ и ДУФ. В пр. св. бесцветный. Двуосный. Измерен только  $n_p = 1.57$ . Дан ИК-спектр. Хим. (HPLS, GC, MS и CHN, средн. из 3 опр.): С 94.07, H 5.571, сумма 99.641. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.252(98)(001), 4.877(19)(111), 4.587(100)(110), 4.181(22)(201), 3.538(27)(200), 3.434(22)(211), 3.050(20)(210). В отвалах шахты Кёнигин Карола, около Фрайталя (Германия) с серой и гёлитом. Назван по месту находки. *Witzke T., Schreyer M., Brandes B., Csuk R., Pöllmann H.* Europ. J. Miner. 2021. Vol. 33. N 1, p. 1– 8.

**76.** Аллантоин (allantoin) – C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Монокл. с.  $P2_1/c. a = 8.0304, b = 5.1596, c = 14.8011 Å, <math>\beta = 93.017^{\circ}$ . Z = 4. Пластинчатые кристаллы до 0.3 мм, удлиненные и исштрихованные по [010] и уплощенные по {001}. Простые формы: {100}, {001}, {102}, {110} и {012} (дан чертеж). Бесцветный. Черта белая. Прозрачный. Бл. стекл. Тв. 1.5. Хрупкий. Изл. раков. Сп. хорошая по {100}. Плотн. 1.72 (изм.), 1.715 (выч.). При комн. т-ре медленно растворяется в воде и в спирту. Двуосный(+).  $n_p = 1.558, n_m = 1.593, n_g = 1.715, 2V = 60^{\circ}$  (изм.), 59.8° (выч.).  $Nm = b, aNg = 30^{\circ}$  (в тупом углу  $\beta$ ). Дисперсия слабая, r > v. Дан рамановский спектр. Хим. чистого соединения C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: N 35.43, C 30.39, O 30.36, H 3.82, сумма 100.00. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.567(31)(102), 4.864(37)(011), 4.197(100)(012,111,111), 3.604(40)(202), 3.190(33)(113,210), 3.010(51)(014), 2.809(42)(204). На м-нии Роули, округ Марикопа, шт. Аризона (США) с натросульфатомочевиной, афтиталитом и мочевиной. Название по хим. соединению аллантоин аналогичного состава. *Каmpf А.R., Celestian А.J., Nash B.P., Marty J.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 3, p. 603–616.

77. Тебаит-(NH<sub>4</sub>) – [thebaite-(NH<sub>4</sub>)] – (NH<sub>4</sub>,K)<sub>3</sub>Al(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(PO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O). Монокл. с.  $P2_1/c.\ a = 11.156,\ b = 6.234,\ c = 18.651$  Å,  $\beta = 102.928^{\circ}.\ Z = 4$ . Пластинч. кристаллы до 0.1 мм, уплощенные по {001} и удлиненные по [010], их агрегаты {001}. Простые формы: {100}, {001}, {320} (дан чертеж). Возможно двойникование по {100}. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 1.5–2. Изл. заноз. Две хорошие сп. в [010] зоне, возможно по {100} и {102}. Плотн. 2.093 и 1.991 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Легко

раств. в разбавленной HCl. Двуосный(–). Np = b,  $cNm = 13^{\circ}$  (в тупом углу β).  $n_p = 1.490$ ,  $n_m = = 1.534$ ,  $n_g = 1.570$ ,  $2V = 82.7^{\circ}$  (изм.),  $82^{\circ}$  (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 3 опр., нормал.): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O 13.84 (по стр-ре), K<sub>2</sub>O 8.10, Na<sub>2</sub>O 1.52, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.81, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.14, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.81, SiO<sub>2</sub> 0.32, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 35.24, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.07 (по стр-ре), H<sub>2</sub>O 9.15 (по стр-ре), сумма 100.00. Рентгенограмма (интенс. л., *d*, *I*): 9.21(88), 7.88(24), 5.39(44), 4.93(26), 4.56(32), 3.350(39), 3.112(100), 2.964(42). На м-нии Роули, недалеко от местеч-ка Теба, шт. Аризона (США) в необычных образованиях, связанных с гуано летучих мышей и состоящих из ванадатов, фосфатов, оксалатов и хлоридов. Назван по месту находки. *Катрf А.R., Cooper М.А., Celestian А.J., Nash B.P., Marty J.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 379–386; https://doi.org/10.1180/mgm.2021.26

#### НЕНАЗВАННЫЕ (НЕДОСТОВЕРНЫЕ), НЕУТВЕРЖДЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

**Pt(Cu<sub>0.67</sub>Sn<sub>0.33</sub>)** – в россыпи р. Большой Хайлык, Зап. Саяны (Россия). *Barkov A.Y., Bindi L., Erick A. Arellano J, Tamura N., Shvedov G.I., Ma C., Martin R.F.* Minerals. 2021. Vol. 11. N 10, paper 1240. https://doi.org/10.3390/min11111240

Рd<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>(Tl,Pb)<sub>2</sub>S<sub>4</sub> – Федорово-Панский массив, Кольский п-ов (Россия). *Vymazalova A., Subbotin V.V., Laufek F., Savchenko Y.E., Stanley C.J., Gabov D.A., Plášil J.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 2, p. 161–171.

 $Tl_{2.36}Sb_{5.98}As_{4.59}S_{17}$  – безсвинцовый конечный член группы шабурнеита, золоторудное м-ние Воронцовское, Урал (Россия). *Makovicky E., Plášil J., Kasatkin A.V., Škoda R.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 3, p. 533–549.

**Гидроксилпироморфит** — дано современное описание минерала из м-ния Коппс, шт. Мичиган (США). Предложено реабилитировать минерал, как минеральный вид. *Olds N.A., Kampf A.R., Rakovan J.T., Burns P.C., Mills O.P., Yubs C.L.* Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 6, p. 922–929.

**Na**<sub>2.53</sub>**K**<sub>2</sub>**Ca**<sub>2.73</sub>**(Si**<sub>6</sub>**Al**<sub>6</sub>**O**<sub>24</sub>**)(SO**<sub>3</sub>**)**<sub>0.5</sub>**[(SO**<sub>4</sub>**)**<sub>0.53</sub>**(SO**<sub>3</sub>**)**<sub>0.47</sub>**](OH)**<sub>0.99</sub>**Cl**<sub>0.30</sub> – сульфитный аналог аллориита из Сакрофано, Лацио (Италия). *Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Гистер Г., Пущаровский Д.Ю.* Записки РМО. 2021. Т. 150. № 1, с. 48–62.

## ВОПРОСЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Динерит — был дескридитирован в 2006, сейчас решением IMA (proposal 19-E) вновь признан самостоятельным видом. *Bonazzi P., Bindi L.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 6, p. 1887–1898.

**Цугаруит** – решена стр-ра, переопределен как Pb-As-Cl сульфосоль, Pb<sub>28</sub>As<sub>15</sub>S<sub>50</sub>Cl (Proposal 19-A). *Biagioni C., Bindi L., Momma K., Miyawaki R., Matsushita Y., Moëlo Y.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 125–137.

**Ромеита группа** — обзор, новые кристаллохимические и рамановские данные для фторкальциоромеита и гидроксикальциоромеита. *Lopes G.A.C., Atencio D., Ellena J., Andrade M.B.* Minerals. 2021. Vol. 11. N 12, paper 1409. https://doi.org/103390/min11121409.

Арктита надгруппа — номенклатура и классификация. Galuskin E., Galuskina I., Krüger B., Krüger H., Vapnik Y., Krzątała A., ŚRodek D., Zieliński G. Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 1, p. 191–209.

**Нордита надгруппа** – дана номенклатура. *Fabrice Dal Bo F., Gulbransen E.H., Friis H.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 431–437.

**Лазурит** — подтвержден статус минерального вида с новой формулой  $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^- H_2O$  (proposal IMA 20-H). Сапожников А.Н., Чуканов Н.В., Шендрик Р.Ю., Вигасина М.Ф., Таусон В.Л., Липко С.В., Белаковский Д.И., Левицкий В.И., Суворова Л.Ф., Иванова Л.А. Записки РМО. 2021. Т. 150. № 4, с. 92–102.

**Органические минералы** – обсужден вопрос места веществ органического происхождения в общей систематике минералов. *Мартиросян О.В.* Записки РМО. 2021. Т. 150. № 2, с. 105 – 111.

#### НОВЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ. НОВЫЕ ФОРМУЛЫ. НОВЫЕ СТРУКТУРЫ

Аллабогданит — Fe<sub>2</sub>P, первая земная находка. Britvin S.N., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Vlasenko N.S., Pakhomova A.S., Anatoly N., Zaitsev A.N., Andrey A., Zolotarev A.A., Bykov M., Lozhkin M.S., Nestola F. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. N 6, p. 944–952.

Ибонит, Fe-содержащий (до 24.25 вес. %) – пирометаморфические породы формации Хартрурим, пустыня Негев (Израиль). *Krüger B., Galuskin E.V., Galuskina I.O., Krüger H., Vapnik Y.* Europ, J. Miner. 2021. Vol. 33. N 3, p. 341–355.

**Олдерманит** – новая ф-ла [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Na(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH,F)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O, определена стр-ра, монокл, пр. гр. *P*2<sub>1</sub>/*c. Elliott P., Grey I.E., Willis A.C.* Miner. Mag. 2021. Vol. 85. N 3, p. 332–347.

**Флюоборит, максимальнофтористый (F 30.83 вес. %)** – фумарола Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка (Россия). *Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г.* Записки РМО. 2021. Т. 150. № 2, с. 42–56.

Ютаит — новая ф-ла  $MgCu_4^{2+}Zn_2Te_3^{6+}O_{14}(OH)_4 \cdot 6H_2O$ , определение стр-ры. *Missen O.P., Mills S.J., Rumsey M.S., Back M.E., Di Cecco V.E., Birch W.D., Spratt J.* Miner. Petrol. 2021, Vol. 115. N 4, p. 477–486.

Циркон – голубого цвета в сиенитовых ежектитах Везувия, Кампания (Италия). Sun Y., Schmitt A.K., Häger T., Schneider M., Pappalardo L., Russo M. Miner. Petrol. 2021. Vol. 115, N 1, p. 21–36.

Эвдиалит Zr-содержащий (Zr до 4.17 на apfu) – Ловозерский щелочный массив, Кольский п-ов (Россия). Panikorovskii T.L., Mikhailova J.A., Pakhomovsky Y.A., Bazai A.V., Aksenov S.M., Kalashnikov A.O., Krivovichev S.V. Minerals. 2021. Vol. 11. N 9, paper 982. https://doi.org/10.3390/min11090982

# ДИСКРЕДИТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Ферротеллурит – тождественен кейстоуниту (proposal IMA 19-G). *Missen O.P., Back M.E., Mills S.J., Andrew C., Roberts A.C., LePage Y., Pinch W.W., Mandarino J.A.* Canad. Miner. 2021. Vol. 59. N 2, p. 355–364.

#### СПИСОК МИНЕРАЛОВ, РАССМОТРЕННЫХ В ДАННОМ ОБЗОРЕ И УТВЕРЖДЕННЫХ КНМ ММА ДО ОПУБЛИКОВАНИЯ<sup>1</sup>

Алекскузнецовит-(*La*) (60) La<sub>2</sub>Mn(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) Алекскузнецовит-(*Ce*) (61) Ce<sub>2</sub>Mn(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) Аллантоин (76) C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Араваит (59) Ba<sub>2</sub>Ca<sub>18</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)]F<sub>3</sub>O Армеллиноит-(Ce) (42) Ca<sub>4</sub>Ce<sup>4+</sup>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O Аррениусит-(Ce) (73) CaMg[(Ce<sub>7</sub>Y<sub>3</sub>)Ca<sub>5</sub>](SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>O<sub>18</sub>)(AsO<sub>4</sub>)(BO<sub>3</sub>)F<sub>11</sub> *Ауэрбахит* (10) MnTl<sub>2</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> *Бираит-(La*) (62) La<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>(CO<sub>3</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) *Бонацинаит* (38) ScAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Курсивом выделены названия минералов, открытых учеными России и СНГ, а также изученных ими совместно с учеными других стран. Цифры в скобках после названия указывают на порядковый номер минерала в данном обзоре.

Браттфорсит (46) Mn<sub>19</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub> Бьянкиниит (47) Ва<sub>2</sub>(Ті<sup>4+</sup>V<sup>3+</sup>)(Аs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>OF Вангдаодеит (21) FeTiO<sub>3</sub> Василсевергинит (49)  $Cu_9O_4(AsO_4)_2(SO_4)_2$ Вольфрам (1) W Галиклолуит (48) [Al<sub>6</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>9</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O Гидроксикенопирохлор (25) (□, Ce, Ba)<sub>2</sub>(Nb, Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH, F) Гидроплюмбоэлсмореит (27) (Pb<sub>1</sub>□<sub>1</sub>)<sub>Σ2</sub>(W<sub>133</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>167</sub>)<sub>Σ2</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O) Грабакит (11) Ni<sub>9</sub>PbSbS<sub>8</sub> Гриммит (9) NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Демаджистрисит (65)  $BaCa_2Mn_4^{3+}(Si_3O_{10})(Si_2O_7)(OH)_4$ ·3H<sub>2</sub>O Джейсонсмитит (37)  $Mn_4^{2+}ZnAl(PO_4)_4(OH)(H_2O)_7 \cdot 3.5H_2O$ Джонкойвулаит (68) Cs(Be<sub>2</sub>B)Mg<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> Диоскурит (18) CaCu<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub> Добровольскийит (51)  $Na_4Ca(SO_4)_3$ Добшинаит (41) Ca<sub>2</sub>Ca(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Донвильгельмсит (71) CaAl<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>11</sub> Звестовит-(Zn) (16)  $Ag_6(Ag_4Zn_2)As_4S_{13}$ Каленбергит (22) КАl<sub>11</sub>O<sub>17</sub> Кальциойохиллерит (39) NaCaMgMg<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Кардит (44) Zn<sub>5 5</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(AsO<sub>3</sub>OH)(OH)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O Карлетонмурит (7) Ni<sub>3</sub>Si Кеплерит (33)  $Ca_9(Ca_0 5 \square_0 5)Mg(PO_4)_7$ Керноуит (43) Cu<sub>2</sub>Fe(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O Краунингшилдит (8) NiS Крупичкаит (45) Cu<sub>6</sub>[AsO<sub>3</sub>(OH)]<sub>6</sub>·8H<sub>2</sub>O Kydapum (2) PtPb Лимузенит (35) BaCa[Be<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>16</sub>] 6H<sub>2</sub>O Лираит (36) NaCa<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>[Fe<sup>3+</sup>Fe<sup>2+</sup>]Mn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Людуншэнит (30) Zn<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(CO<sub>3</sub>) 3H<sub>2</sub>O Магнезиолуччезиит (69) CaMg<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O Магнезиохёгбомит-6*N*12*S* (28) Mg<sub>5</sub>Al<sub>11</sub>TiO<sub>23</sub>(OH) Маратонит (5) Pd<sub>25</sub>Ge<sub>9</sub> Натросульфатомочевина (57) Na<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)[CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] *Обервольфахит* (56) SrFe<sub>3</sub><sup>3+</sup> (AsO<sub>4</sub>)(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>6</sub> Обертюрит (13) Rh<sub>3</sub>(Ni,Fe)<sub>32</sub>S<sub>32</sub> Палладогерманид (6) Pd<sub>2</sub>Ge Палладоталлит (4) Pd<sub>3</sub>Tl Панскиит (12) Pd<sub>9</sub>Ag<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Присциллагрюит-(Y) (24) (Ca<sub>2</sub>Y)Zr<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Сиборгит (54) LiNa<sub>6</sub>K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SO<sub>3</sub>OH)(H<sub>2</sub>O) Силезияит (63) Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>Sn(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>OH) Стронциоруицит (67) Sr<sub>2</sub>Mn<sup>3+</sup><sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O Таллиомелан (29) TlMn<sub>7,5</sub>Cu<sub>0,5</sub>O<sub>16</sub>

```
Таняжакоит (66) SrCaMn<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O
Теннантит-(Hg) (17) Cu<sub>6</sub>(Cu<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>)As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>
Термессаит-(NH<sub>4</sub>) (20) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>AlF<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)
Тебаит-(NH<sub>4</sub>) (77) (NH<sub>4</sub>,K)<sub>3</sub>Al(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(PO<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)
Торривайзерит (14) Rh<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>S<sub>16</sub>
Уайлдкэтит (58) CaFe<sup>3+</sup>Te<sup>6+</sup>O<sub>5</sub>(OH)
Уайтит-(MnMnMn) (34) Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup>Al<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O
Ураноклит (19) (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>
Ферит (53) MgCu<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O
Феррипренит (72) Ca<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>
Ферробобфергусонит (31) \BoxNa<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub><sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>
\Phiерроефремовит (52) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Fe<sub>2</sub><sup>2+</sup> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
Ферроторривайзерит (15) Rh<sub>5</sub>Fe<sub>10</sub>S<sub>16</sub>
Феррофторэденит (70) NaCa<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub><sup>2+</sup>(Si<sub>7</sub>Al)O<sub>22</sub>F<sub>2</sub>

    Флитит (3) Cu<sub>2</sub>RhIrSb<sub>2</sub>

Фрайталит (75) C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>
Цезиокенопирохлор (26) \Box_2(Nb,W,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cs
Цинкгруванит (64) Ва<sub>4</sub>Mn<sup>2+</sup><sub>4</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub> (Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>
Чжанхуифенит (32) Na<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub><sup>2+</sup>Mg<sub>2</sub>Al(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>
Штёффлерит (74) (Са, Na)(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>
Эллинаит (23) CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
Эрссонит (55) CaMg<sub>7</sub>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> (OH)<sub>18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O
```

IO ресонит (40)  $K_2$ SnTiO<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Работа выполнена в рамках базовой темы Лаборатории петрографии ИГЕМ РАН "Петрология и минерагения магматизма конвергентных и внутриплитных обстановок: история формирования крупных континентальных блоков" (регистрационный № ЕГИСУ НИОКТР 121041500222-4).

### New Minerals. LXXVI

# V. N. Smolyaninova\*, \*\*

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia \*e-mail: smolvernik@yandex.ru \*\*e-mail: smvn14@mail.ru

The paper displays review of new minerals published in 2021. Data for each one mineral include its crystal-chemical formula, unit cell parameters, principal physical properties, chemical composition, type locality, etymology of its name, reference of the first publishing about it. In total, the review includes data on 77 newly discovered minerals approved by the IMA. There are also references for publications on questions of classification and nomenclature of minerals, improvements of composition and structure of known mineral specie

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

# МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ РТУТИ В АРГИЛЛИЗИТАХ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ Южной камчатки, россия

© 2022 г. Е. С. Житова<sup>1, \*</sup>, А. А. Нуждаев<sup>1</sup>, А. В. Сергеева<sup>1</sup>, В. В. Шиловских<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия <sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: zhitova es@mail.com

> Поступила в редакцию 21.04.2022 г. После доработки 14.07.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

В работе рассмотрены формы нахождения ртути в глинистой толще, в поровых растворах, условия вхождения ртути в сульфиды и глинистые минералы, распространенные на термальных полях Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальных систем. Показано, что при физико-химических условиях, характерных для изученных термальных полей, ртуть концентрируется преимущественно в сульфидах: пирите, марказите, киновари и на глинистых минералах: каолините и монтмориллоните в результате сорбции. В условиях термального поля, наиболее стабильной формой-концентратором ртути является киноварь, поскольку сульфиды железа нестабильны относительно процессов окисления. Оптимальный водородный показатель (pH) для сорбции ртути глинистыми минералами, в отсутствии хлоридов и сульфитов, составляет 3.15. В присутствии хлоридов, сульфитов и других анионов, связывающих ртуть, оптимальная сорбция ртути на слоистых силикатах начинается с pH > 5. В целом, сорбция ртути глинистыми минералами сильно зависит от локальной геохимической обстановки, имеющей высоко динамичный характер.

*Ключевые слова:* ртуть, термальное поле, пирит, каолинит, монтмориллонит, Камчатка, гидротермальная система, глина **DOI:** 10.31857/S0869605522050082

# **ВВЕДЕНИЕ**

Ртуть является высокотоксичным элементом первого класса опасности, и по этой причине знания о механизмах переноса и концентрирования ртути востребованы в области экологии и рационального природопользования. Повышенные концентрации ртути, в основном, характерны для границ сочленения литосферных плит (Kokh et al., 2021). Так, давно известно, что вулканические извержения являются основным по объему природным источником поступления ртути к дневной поверхности. Увеличение концентрации ртути было отмечено в продуктах фумарольной деятельности во время активизации вулканов Мутновский (Камчатка, Россия) (Озерова, 1986), Толбачик (Камчатка, Россия) (Меняйлов и др., 1984), Сент-Хеленс (США) (Varekamp, 1980), Этна (Bagnato et al., 2007) и Миякедзима (Friedli et al., 2004). Примерные оценки общего поступления ртути в атмосферу, связанного с активным вулканизмом, составляют от 30 до 100 тонн в год (Nriagu, Becker, 2003; Blum et al., 2014). Поставка ртути осуществляет-ся также гидротермальными растворами, связанными с активными вулканическими постройками. Известно несколько примеров формирования такой ртутной минерализации: Кереванские и Апапельские горячие источники, кальдера вулкана Узон (все – Камчатка, Россия) (Озерова, 1986), Сульфар Бэнк, Вилбур и Амэдии в США (Varekamp, Buseck, 1986; Nacht et al., 2004). В редких случаях сульфиды ртути, образованные на поверхности термальных полей, могут представлять промышленный интерес. Примером такого объекта является палеотермальное поле Пухипухи (Нортленд, Новая Зеландия), которое разрабатывалось с 1907 до середины 1970-х годов (Hamptonet al., 2004).

Существуют и техногенные источники ртути, такие как сжигание ископаемого топлива, добыча полезных ископаемых, выплавка цветных металлов, сжигание отходов, хлорщелочная промышленность (Fitzgerald et al., 1998; Zhang, Wong, 2007; Li et al., 2009; Sun et al., 2012). В природе ртуть, как правило, имеет степени окисления +1 и +2, связывание в неорганические соли значительно снижает ее токсичность (Sun et al., 2017). Однако в определенных условиях — при реминерализации, горении органического вещества, при выветривании ртутьсодержащих пород и, в частности, в вулканических процессах — ртуть может связываться в высокотоксичную метилртуть [CH<sub>3</sub>Hg]<sup>+</sup> (Rakociński et al., 2020), которая легко адсорбируется и накапливается живыми организмами, вызывая многочисленные заболевания и расстройства. Наиболее известный случай массового отравления соединениями ртути произошел в 1956 году в Японии в результате техногенного выброса этого элемента и его накопления морскими организмами, попавшими в рацион людей и домашних животных ("болезнь Минаматы").

Эмиссия ртути в атмосферу в результате естественных процессов доминирует в глобальном цикле ртути. Однако, несмотря на постоянные усилия по проведению количественной оценки такой эмиссии (Edwards et al., 2020), масштабы распространения и выноса ртути все еще относительно слабо изучены (Mason, 2009). Для экологической оценки содержаний ртути и ее опасности для окружающей среды необходимо понимать вклад природных источников поступления данного элемента в его круговорот.

Геохимия ртути является сопряженным вопросом при изучении гидротермальных систем, поскольку данный элемент маркирует прогретые и/или разломные зоны, что может быть использовано при разведке геотермальных ресурсов (VanKooten, 1987). Изучение поведения ртути на термальных полях Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальных систем показало, что, в целом, для полей характерны повышенные концентрации данного элемента (Рычагов и др., 2009, 2014), который переносится парогазовой фазовой и накапливается в приповерхностной зоне. Наиболее высокие концентрации ртути оказались характерны для глинистых минералов, пирита, техногенного силикатного геля и органического вещества – торфа (Рычагов и др., 2009, 2014). Приповерхностный горизонт аргиллизитов, сложенных глинистыми минералами, является геохимическим барьером ряда элементов, в том числе и ртути. Широкий спектр минералов, формирующихся в этой зоне, приводит к потенциальному разнообразию форм, в которых иммобилизуется ртуть.

Цели настоящей работы — установить и охарактеризовать природные формы-концентраторы ртути в горных породах, окружающих гидротермальные источники Южной Камчатки. Особый интерес представляет вопрос о возможности сорбции ртути на двух самых распространенных здесь глинистых минералах (каолините и монтмориллоните) — продуктах изменений исходных вулканитов, и условиях такой сорбции. Впервые определена концентрация ртути в аргиллизитах термальных полей, относящихся к Камбальной, Кошелевской и Паужетской гидротермальным системам и установлены минералы-концентраторы ртути.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Данная работа основана на изучении природного материала, отобранного с поверхности термальных полей, относящихся к Паужетскому геотермальному месторождению, Камбальному вулканическому хребту и Кошелевскому вулканическому массиву все расположены на Южной Камчатке (далее обозначены как Паужетская, Камбальная и Кошелевская гидротермальные системы) (рис. 1). В целом, данный район характеризуется проявлениям современного вулканизма и, сложен вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами, наиболее древние из которых имеют палеогеннеогеновый возраст (Белоусов, 1978). Вулканические породы четвертичного возраста имеют контрастный состав от базальтов до дацитов (Вакин, 1976). Новейшие центры извержений позднеголоценового возраста располагаются в непосредственной близости от кислых экструзий и современных термопроявлений Кошелевского и Камбального вулканов. Вулканы Кошелевский и Камбальный (последний расположен в южной оконечности Камбального хребта) считаются действующими (Действующие вулканы..., 1991). Историческое извержение вулкана Камбальный произошло весной 2017 года (Гирина и др., 2017) и сопровождалось выбросом пепла без излияния магм.

Термальные поля представляют собой участки с проявлениями гидротермальной активности на дневной поверхности: парогазовые струи (на Верхне-Кошелевском поле перегретый пар достигает температуры 170 °С, хотя в среднем температуры состав-

На рис. 6: 1 — Вулканиты алнейской серии (лавопирокластические нерасчлененные отложения фундамента неогенового возраста, Nal) и эталонской свиты (туфопесчаники, туфоалевролиты, туфы, гравелиты,конгломераты миоценового возраста, N1et); 2 – вулканогенноосадочные отложения паужетской свиты (туффитынижнесреднечетвертичного возраста, QI-II); 3 – игнимбриты (дациты, риодациты среднечетвертичного возраста, ζQII); 4 – лавовые комплексы Кошелевского вулканического массива: нижнечетвертичный андезидацитов-андезибазальтов (αζαβQI), среднечетвертичный контрастного состава (от дацитов до базальтов,  $\zeta\beta$ QIII), верхнечетвертичный андезибазальтов ( $\alpha\beta$ QIV); 5 – вулканиты Камбального хребта (лавы, пирокластические потоки, экструзии от кислогодо основного состава среднечетвертичного возраста, ζβQIII); 6 – пемзовые отложения дацитов верхнечетвертичноговозраста (ζQIV); 7 – субвулканические и экструзивные тела базальтов и андезитов неогенового возраста ( $\beta$ N2,  $\alpha$ N2),  $\delta$  – экструзивно-субвулканические тела среднечетвертичного возраста основного и контрастного состава (βQIII, ζβQIII) и верхнечетвертичного возраста кислого состава ( $\zeta$ QIV); 9 – поля гидротермально измененных пород: a – вторичных кварцитов,  $\delta$  – аргиллизитов; 10 – основные современные термоаномалии района: 1 – Первые Горячие Ключи (Пионерлагерь), 2 – Вторые Горячие Ключи (Паужетское месторождение), 3 – СевероКамбальная, 4 – Центрально-Камбальная, 5 – Южно-Камбальная, 6 – Верхне-Кошелевская, 7 – Нижне-Кошелевская. Fig. 1. a: Topographic scheme of the area of work. I – active volcanoes; II – thermal fieldsdiscussed in this paper: 1 – Nizhne-Koshelev; 2 - Verkhne-Koshelev; 3 - Yuzhno-Kambalny Central; 4 - Yuzhno-Kambalny Dalnee. 6: Geological map: (1) lava-pyroclastic sediments of Neogene age; (2) volcanogenic-sedimentary rocks (tuffites) of Pauzhetka suite; (3) ignimbrites; (4) lava complexes of Koshelev volcanic massif; (5) volcanic rocks (lavas, pyroclastic flows and extrusions) of Kambalny ridge; (6) pumice dacite; (7) subvolcanic and extrusive bodies of basalt and andesite; (8) extrusive subvolcanic bodies of contrast composition; (9) hydrothermally altered rocks: a - secondary quarzites,  $\delta$  – argillites; (10) geothermal fields: 1 – Perviye Goryachuye Istochniki, 2 – Pauzhetsky, 3 – Severo-Kambalny

**Рис. 1.** Географическое положение (а) и геологическая схема (б) района работ (составлена на государственных геологических съемок масштаба 1 : 200000).

На рис. а: I – действующие вулканы; II – термальные поля, материалы по которым приведены в работе: 1 – Нижне-Кошелевское; 2 – Верхне-Кошелевское; 3 – Южно-Камбальное Центральное; 4 – Южно-Камбальное Дальнее.



ляют порядка 100 °C), пульсирующие водные и грязеводные котлы, грязевые котлы (различаются долей глинистой составляющей в гидротермальном растворе) различной мощности, термальные озера и участки парящего грунта. Температуры грунта на поверхности, как правило, не превышают 100–110 °C в наиболее прогретых частях. На поверхности всех термальных полей широко развиты аргиллизиты, мощность которых в пределах одного поля может колебаться от 0.5 до 10 м.

Разгружающиеся на термальных полях Кошелевской гидротермальной системы (Нижне- и Верхне-Кошелевское) термальные воды имеют температуру до 100 °С, и относятся к кислым и слабокислым (рН 1.7–6.8) сульфатным, аммониевым или Ca(Na)-аммониевым водам с повышенным содержанием кремнекислоты. Общая минерализация вод составляет 0.6–0.8 г/л (Калачева и др., 2016).

На термальных полях, связанных с Камбальной гидротермальной системой (Северо-Камбальное, Южно-Камбальное Дальнее и Центральное термальные поля), в основании аргиллизитов разгружаются щелочные/близнейтральные воды, в то время как близповерхностные разгрузки, в результате окисления серосодержащих соединений и двухвалентного железа, приобретают кислую реакцию (рН 3.6–7.5). На перечисленных термальных полях разгружаются гидрокарбонатно-сульфатные аммониевые (кальций-аммониевые) воды с высоким содержанием редких щелочных, цветных и черных металлов, бора, фосфора, редкоземельных элементов. Общая минерализация составляет 4 г/л (Рычагов и др., 2019).

Воды, разгружающиеся на термальных полях Паужетской гидротермальной системы (Восточно- и Верхне-Паужетское), имеют температуру до 98 °С и относятся к кислым, близнейтральным и слабощелочным (pH 2.2–7.9) сульфатным и гидрокарбонатно-сульфатным с широким катионным составом, и общей минерализацией, не превышающей 0.8–1 г/л (Феофилактов и др., 2020).

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Образцы** для исследования были отобраны с поверхности термальных полей, относящихся к Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальным системам. На Нижне-Кошелевском, Восточно- и Верхне-Паужетском термальных полях и Южно-Камбальном Центральном термальном поле отбирались аргиллизиты на глубине до 40–45 см от дневной поверхности, на Северо-Камбальном термальном поле отбор проб проводился из устьев парогазовых струй. Отдельно отбирались аргиллизиты и промывались до серого шлиха. Шлиховые пробы просматривались под бинокуляром для проверки наличия или отсутствия в них зерен киновари. Образцы отбирались при проходке шурфов и неглубоких скважин на площади термальных полей. Масса каждой из проб, отобранных для определения содержания ртути, составляла не менее 1.5 кг.

Пробоподготовка и определение содержаний ртути. После отбора образцы высушивались при комнатной температуре (не превышающей 30 °C). Затем проба измельчалась и проводилось ручное сокращение пробы методом многократного квартования. Полученная в результате навеска  $100 \pm 10$  г истиралась в чугунной ступке и просеивалась (с помощью комплекта лабораторных сит, изготовленных из нержавеющей стали) для выделения фракции 0.1-0.2 мм. Данная размерность выбрана, так как ранее было показано (Фурсов, 1977; Рычагов и др., 2009, 2014), что из частиц такого размера удается при нагревании извлечь всю имеющуюся в них ртуть. В результате полученный материал массой  $50 \pm 5$  гр отправлялся на определение содержания ртути в лабораторию.

Определения содержания ртути выполнены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН методом беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии, на ртутном анализаторе Люмекс РА-915. Принцип работы основан на дифференциальном атомно-абсорбционном способе измерения концентрации ртути, который реализуется с помощью зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии с

Table 1. Mercury content (ppm) the near-surface part of the clay strata of the thermal fields of the Pauzhetka, Koshelev and Kambalny hydrothermal systems					
	Нижне- Кошелевское	Южно-Камбальное Центральное	Восточно- Паужетское	Верхне- Паужетское	
Ν	31	12	37	25	
X	10.7	26.2	1.3	1.7	

26.5

17.8

1.5

76

σ

Me

Min

Max

16.2

4.6

0.7

78

Таблица 1. Содержание ртути (г/т) в приповерхностной части глинистой толщи термальных полей Паужетской, Кошелевской и Камбальной гидротермальных систем

Примечание. Статистические характеристики: *N* – объем выборки, *X* – среднее арифметическое, σ – стандартное отклонение, Me – медиана, Min – минимальные значения, Max – максимальные значения.

высокочастотной модуляцией. Управление процессом измерения в анализаторе осуществляется от персонального компьютера с помощью специального программного комплекса RA-915P. В качестве рабочих аналитических характеристик прибора заявлены пределы обнаружения равные 0.05 мкг/л для водных проб и 5-10 мкг/кг для твердых материалов. Относительная погрешность составляет 25–35% (Машьянов и др., 2001; Андрулайтис, 2013).

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Исследование образцов, отобранных с площади выше указанных термальных полей, проводилось с полированных и неполированных препаратов в Ресурсном центре "Геомодель" СПбГУ с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 20, условия съемки: U = 20 kB, I = 1.0 нA, диаметр зонда 2 мкм. При измерениях задействованы следующие эталоны: Na, Al, Si, O (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Ca (CaSiO<sub>3</sub>), Mg (MgO), Fe и S (FeS<sub>2</sub>), K (KCl), Ti (Ti), Ni (Ni), Zn (Zn), Hg (HgTe).

Рентгенодифракционный анализ. Для нескольких зерен проводилось определение параметров элементарной ячейки с использованием монокристального рентгеновского дифрактометра Bruker Smart Apex, работающего при U = 50 кВ и I = 40 мА и оснащенном плоским детектором рентгеновских лучей типа ПЗС. Исследование проводили с помощью монохроматического излучения  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) в Ресурсном центре "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ.

Глинистые фракции образцов были выделены седиментационным методом и исследованы на базе Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН, с помощью рентгеновского дифрактометра XRD7000 Shimadzu (Cu $K\alpha$ ). Рентгенограммы были записаны в воздушно-сухом и насыщенном глицерином состоянии, в диапазоне углов 20 от 4 до 60 град, с шагом 0.1 град по 20 и скоростью сканирования 1 град/мин, что эквивалентно выдержке в точке 6 с. Так были идентифицированы минералы группы смектита и установлено отсутствие в рассмотренных образцах галлуазита (полиморфная модификация каолинита, у которого межслоевой пространство может расширяться). Дополнительное исследование локализации замещений, для отличия монтмориллонита (гетеровалентное замещение в октаэдрической сетке) от бейделлита (гетеровалентные замещения в тетраэдрической сетке), было сделано с помощью пробы Грин-Келли (Дриц, Косовская, 1990). Для этого образцы насыщали литием и отжигали при температуре 250 °C в течение 6 часов, а после отжига записывали порошкограммы в воздушно-сухом и в насыщенном глицерином состоянии. Монтмориллонит теряет способ-

2.2

0.8

0.1

9.3

1.7

0.7

0.1

9.7



**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы (CuK $\alpha$ ): (*a*) новообразованный каолинит в ассоциации с натроалунитом, устье парогазовой струи, Восточно-Паужетское термальное поле и (*б*) монтмориллонит в ассоциации с каолинитом, глубина отбора около 4 м, Восточно-Паужетское термальное поле: (1) в воздушно-сухом и (2) насыщенном глицерином состоянии. Серыми цифрами показаны межплоскостные расстояния основных рефлексов. Ка – каолинит, Alu – алунит, Ру – пирит, Sm – монтмориллонит (смектит) и Ma – марказит. **Fig. 2**. Powder diffraction patterns: (*a*) newly formed kaolinite in association with natroalunite, the mouth of a steam-gas jet, Vostochno-Pauzhetskoe thermal field and (*б*) montmorillonite in association with kaolinite, Vostochno-Pauzhetskoe thermal field and (*b*) montmorillonite in association with solinite, Py – pyrite, Sm – montmorillonite (smectite) and Ma – marcasite. Gray numbers show *d*-values of main lines.

ность разбухать, бейделлит ее сохраняет. Потеря лабильности слоев для монтмориллонита после отжига моноионной литиевой формы связана с миграцией Li<sup>+</sup> из межслоевого пространства в пустоты октаэдрического слоя, в результате чего заряд октаэдрической сетки компенсируется, и образуются нераздвижные слои пирофиллитового типа.

**Инфракрасная спектроскопия**. Ввиду близости порошковых рентгенограмм каолинита и его полиморфной модификации – диккита – для идентификации глинистых образцов была задействована инфракрасная спектроскопия. Спектры были записаны с помощью инфракрасного спектрофотометра с преобразованием Фурье IRAffinity-1, в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup>, с разрешением 4 см<sup>-1</sup>, число сканов 100. Для исследования воздушно-сухие образцы растирали в агатовой ступке с воздушно-сухим бромидом калия и прессовали в таблетки. Спектральные исследования проведены на базе Аналитического Центра ИВиС ДВО РАН.



**Рис. 3.** Хорошо окристаллизованный каолинит, Восточно-Паужетское термальное поле. **Fig. 3.** Well crystallized kaolinite, East Pauzhetskoe thermal field.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Содержание ртути в аргиллизитах. Результаты определения содержаний ртути в опробованных верхних слоях аргиллизитов на поверхности термальных полей приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что для всех термальных полей характерны широкие диапазоны этих содержаний, что объясняется неоднородностью распределения ртути в аргиллизитах. При этом фоновое содержание, определенное для неизмененных горных пород, представленных в районе исследования четвертичными андезитами и андезитобазальтами и не участвующих в гидротермальном процессе, по нашим данным, составляет 0.02 г/т, что советует ранее опубликованной информации (Леонова, 1979). Наименьшие средние содержания ртути в аргиллизитах характерны для Восточно-Па-ужетского и Верхне-Паужетского термальных полей, относящихся к Паужетской гидротермальной системе. На Нижне-Кошелевском и Южно-Камбальном Центральном термальных полях в верхних слоях аргиллизитов содержания ртути более высокие. При этом, средние содержания ртути для Южно-Камбального Центрального термального поля.

**Глинистые минералы.** На рис. 2 показаны типовые порошковые рентгенограммы новообразованного каолинита в ассоциации с натроалунитом из устья парогазовой струи и монтмориллонит в ассоциации с каолинитом. Дифрактометрические данные позволили однозначно идентифицировать ряд минералов, и показывают диоктаэдрический закон заполнения октаэдрических листов у смектитовых филлосиликатов.

На рис. 3 представлен инфракрасный спектр хорошо окристаллизованного каолинита. Спектр каолинита имеет отличительные особенности в сравнении со спектрами диккита, накрита и галлуазита в области 3700–3400 и 1200–900 см<sup>-1</sup>.

У каолинита в области 4000–3000 см<sup>-1</sup> расположены два острых интенсивных пика с максимумами около 3700 и 3620 см<sup>-1</sup>, между которыми прослеживаются два менее интенсивных пика около 3670 и 3655 см<sup>-1</sup>. В области 1000–900 см<sup>-1</sup> расположен чет-кий пик около 915 см<sup>-1</sup> и плечо около 940 см<sup>-1</sup>. У плохо окристаллизованных образцов каолинита пики при 3670 и 3655 см<sup>-1</sup> могут быть размыты и неявно выражены.



**Рис. 4.** Электронное изображение глинистой матрицы с зонами обогащенными Hg в образце с Нижне-Кошелевского термального поля.

Fig. 4. BSE image of clay with zones enriched in Hg; the sample from Nizhne-Koshelev thermal field.

У диккита в области 4000–3000 см<sup>-1</sup> расположены три отдельных, четких, сравнимых по интенсивности пика с максимумами 3700, 3655 и 3625 см<sup>-1</sup>. Пики при 915 и 940 см<sup>-1</sup> у диккита хорошо разрешены, на спектре есть экстремумы как у 915, так и у 940 см<sup>-1</sup> (940 не плечо).

У накрита пики около 3700 и 3655 см<sup>-1</sup> сливаются в один интенсивный пик; второй пик расположен около 3640 см<sup>-1</sup>. В диапазоне 1000–900 см<sup>-1</sup> виден четкий максимум около 915 см<sup>-1</sup>, и слабое плечо около 940 см<sup>-1</sup> (Madejova and Komadel, 2001; Madejová, 2003). Таким образом, на дневной поверхности и вблизи нее глинистые минералы представлены каолинитом, находящимся в ассоциации с марказитом, пиритом, минералами группы алунита. Монтмориллонит характерен для грязеводных котлов со слабокислым и близнейтральным pH, причем его особенностью является высокая дисперсность, поскольку его слои новообразованные и подвижные (Рычагов, 2009; Сергеева и др., 2019). Принадлежность смектитовых образцов к монтмориллониту подтверждена с помощью пробы Грин-Келли, которая показала отсутствие бейделлита.

Электронная микроскопия. Анализ химического состава образцов с Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 4), свидетельствует, что главный глинистый минерал в них – каолинит (основные элементы Al, Si, O, Al : Si ~ 1 : 1), это подтверждается и данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Ртуть обнаружена в сульфидной форме, в виде мелких вкрапленников, расположенных в глинистой матрице. Рассчитанная химическая формула сульфида ртути – (Hg<sub>0.73</sub>Fe<sub>0.18</sub>Ni<sub>0.05</sub>)<sub>Σ0.96</sub>S<sub>1</sub>.



**Рис. 5.** Электронное изображение мелкой вкрапленности HgS (белого цвета) на кристаллах пирита из образца с Северо-Камбального термального поля.

**Fig. 5**. BSE image of fine dissemination of HgS (white) on pyrite crystals on a sample from the Severo-Kambalny thermal field.

Элементы, встреченные в химическом составе образцов глин с Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 6, *a*), разделены следующим образом: Al, Si, O отнесены к глинистой составляющей, a Fe, Hg, Ni и Zn – к сульфидной. Не вполне понятна роль Ti: скорее всего, он образует мелкие включения собственной фазы, поскольку в глинистой толще встречаются зерна ильменита. Имеет место корреляция между суммой содержаний Ni + Zn + Hg и содержанием S с  $R^2 = 0.94$ , что подтверждает нахождение данных элементов в сульфидной форме.

Для проб с Северо-Камбального термального поля на поверхности сростков пирита и марказита обнаружены существенные концентрации ртути (рис. 5). Ртуть находится в сульфидной форме. Образцы с Северо-Камбального термального поля незначительно обогащены Mg, существенно обогащены N в аммонийной форме (Zhitova et al., 2018) и обеднены Ni по сравнению с пробами из Нижне-Кошелевского термального поля (рис. 6,  $\delta$ ). Для глинистой матрицы основными элементами опять же являются Al, Si, O. B данных образцах сульфид ртути хорошо идентифицируется визуально на изображениях, полученных в обратно-рассеянных электронах (рис. 5).

**Бинокулярный просмотр проб и рентгенодифракционный анализ**. Серый шлих просматривался под бинокулярным микроскопом с целью визуальной идентификации зерен киновари. В шлихе были встречены единичные зерна темно-красного цвета размером менее 100 микрон.

Для нескольких таких зерен рентгенодифракционными методами определены параметры элементарной ячейки: a = 4.1-4.2, c = 9.45-9.55 Å. Значительные вариации этих параметров вызваны низким качеством кристаллов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сульфиды. В результате исследования установлено, что ртуть, поступающая с перегретыми гидротермальными растворами к поверхности термальных полей Камбальной и Кошелевской гидротермальных систем, связывается серой с образованием сульфида ртути, HgS. Для сульфида ртути характерно несколько полиморфных модификаций, наиболее распространенными из которых являются киноварь и метациннабарит. В ходе просмотра проб под бинокуляром обнаружены зерна темно-красного цвета (характерного для киновари); определенные параметры элементарной ячейки (a = 4.1-4.2,



**Рис. 6.** Энергодисперсионные спектры, полученные для образцов с (*a*) Нижне-Кошелевского и (*б*) Северо-Камбального термальных полей.

**Fig. 6.** Energy-dispersive X-ray spectra obtained for samples from (*a*) Nizhne-Koshelev and ( $\delta$ ) Severo-Kambalny thermal fields.

c = 9.45-9.55 Å) также соответствуют киновари. Кроме того, нельзя отрицать возможность изоморфного вхождения ртути в кристаллическую решетку пирита (на место Fe) как это показано в ряде предыдущих работ (Пшеничкин, 2010; Manceau et al., 2018). Наиболее обогащены киноварью образцы, отобранные из устья парогазовых струй. Стоит отметить, что сульфидная форма ртути является наиболее стабильной и практически не наносит экологического вреда, несмотря на существенные концентрации. С точки зрения экологической обстановки, киноварь наиболее надежный концентратор ртути в пределах термальных полей ввиду ее стабильности в интервале от комнатной температуры до 340 °C (Dickson, Tunell, 1959) и значений водородного показателя (pH) в интервале от 3 до 9 (или 13 в зависимости от условий) (Svensson et al., 2006). Пирит является менее долговечным концентратором ртути ввиду процесса окисления серы, а затем двухвалентного железа (за счет гидротермальных растворов и атмосферного

Table 2. Forms of n	nercury in solutions with va	arying pH and low or high	content of Cl
	Кислая среда, pH < 2–3	Среднекислая, pH 3–4.5	Слабокислая, близнейтраль- ная и слабощелочная среда, pH > 4.5
Без хлора, мол. %	$[Hg^{2+}(H_2O)_n], >60$	$[Hg^{2+}(H_2O)_n], <6$	$[Hg^{2+}(H_2O)_n], <0.01$
	$[\mathrm{Hg}^{2+}(\mathrm{OH})_n]^{2-n}, <40$	$[\mathrm{Hg}^{2+}(\mathrm{OH})_n]^{2-n}, >94$	$[\mathrm{Hg}^{2+}(\mathrm{OH})_n]^{2-n}, >99.99$
Судором мод %	$[H_{\alpha}C_{1}]^{2-n} > 00.08$	$[H_{\alpha}C_{1}]^{2} - n > 0.4$	$[H_{\alpha}C_{1}]^{2} - n < 30$

**Таблица 2.** Формы ртути в гидротермальных растворах с разной величиной водородного показателя, с подчиненным и высоким содержанием хлора в растворе **Table 2** Forms of mercury in solutions with varying pH and low or high content of Cl

С хлором, мол. %  $\begin{bmatrix} [HgCl_n]^{2-n}, >99.98 \\ [Hg^{2+}(H_2O)_n], <0.01 \\ [Hg^{2+}(OH)_n]^{2-n}, <0.01 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [HgCl_n]^{2-n}, >94 \\ [Hg^{2+}(H_2O)_n], <0.02 \\ [Hg^{2+}(OH)_n]^{2-n}, <6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [Hgcl_n]^{2-n}, <30 \\ [Hg^{2+}(H_2O)_n], <0.001 \\ [Hg^{2+}(OH)_n]^{2-n}, <6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Hgcl_n]^{2-n}, <30 \\ [Hg^{2+}(H_2O)_n], <0.001 \\ [Hg^{2+}(OH)_n]^{2-n}, <70 \end{bmatrix}$  Примечание. Концентрация хлора 4 × 10<sup>-5</sup> моль/л, ртути 10<sup>-5</sup> моль/л. рН для каждого диапазона взят медианный, для близнейтрального 5.5.

кислорода), приводящего к разложению пирита и последующему образованию минералов трехвалентного железа. Подобные процессы также характерны для обстановок техногенного кислотного выщелачивания (Manceau et al., 2018).

Глинистые минералы. Для аргиллизитов изученных термальных полей характерны повышенные содержания ртути, однако открытым остается вопрос о минеральных формах ее нахождения. Однозначно можно заключить, что часть ртути представлена самостоятельной минеральной формой (крупные кристаллы киновари), но даже с привлечением современных аналитических методик сложно определить, сорбируется ли ртуть глинистыми минералами. В нашем исследовании с помощью электронной микроскопии обнаружены точки, где отдельные глинистые чешуйки отличаются повышенным содержанием ртути, однако это единичные анализы. Для того чтобы понять, возможна ли сорбция ртути глинистыми минералами, а именно каолинитом и монтмориллонитом, распространенными на изученных термальных полях, нами изучены литературные данные по сорбции ртути, а также проанализированы факторы, которые могут влиять на сорбцию ртути глинистыми минералами в условиях термального поля.

Каолинит и монтмориллонит принципиально отличаются кристаллической структурой, что определяет модели сорбции катионов этими минералами. Так, кристаллическая структура каолинита состоит из двухслойных пакетов ОТ (первый слой сложен октаэдрами Al(O,OH)<sub>6</sub>, второй слой сложен тетраэдрами SiO<sub>4</sub>) без межслоевого слоя, в результате чего сорбция реализуется за счет большой удельной поверхности слоя и наличию на поверхности фрагментов Al–OH. Сорбируемые атомы/комплексы образуют водородную связь с OH группой, либо донорно-акцепторную с силоксановыми мостиковыми кислородами Si–O–Si (Sarkar et al., 2000). Кристаллическая структура монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов (TOT), между которыми расположены межслоевые катионы, и сорбция ртути происходит путем ее внедрения в межслоевое пространство (Brigatti, 2005). При этом в обоих случаях (для каолинита и монтмориллонита) предпочтительной для сорбции является гидроксидная форма ртути. Сорбционная емкость для монтмориллонита достигает 150 мг Hg/1 г минерала, (Hristodor et al., 2010), а для каолинита – 30 мг Hg/1 г минерала (Sarkar et al., 2000).

Очевидно, что образование HgS помимо наличия ртути зависит от концентрации серы в растворе. Произведение растворимости HgS равно  $n \times 10^{-54}$  (Лурье, 2012), то есть, ничтожное количество серы способно осадить киноварь из ртутьсодержащего раствора. Далее рассмотрим влияние других анионов и водородного показателя (pH) на перенос ртути и ее сорбирование. В растворах применительно к термальным полям ртуть может образовывать гидроксокомплексы [Hg(OH)]<sup>+</sup> и [Hg(OH)<sub>2</sub>], находиться в

свободной форме в виде гидратированных ионов  $[Hg^{2+}]$ , а также связываться хлором в комплексы (табл. 2). Вхождение ртути в хлоридные комплексы препятствует сорбции ртути глинистыми минералами, поскольку они не способны связываться с группами [Si-O,OH] и [Al-O,OH] слоистых силикатов. Анализ ранее опубликованных данных по химическому составу вод, разгружающихся на термальных полях, задействованных в данной работе, показывает, что концентрация хлора в различных котлах варьирует от <0.7 до 14.2 мг/л в пределах Нижне-Кошелевского и от <0.7 до 7.8 мг/л в пределах Верхне-Кошелевского (Калачева и др., 2016). При этом распределение хлора не подчиняется какой-либо зональности в пределах термального поля. Соответственно, наличие хлора в контактирующем с глиной растворе будет иметь весьма локальный характер, который сложно отследить, но распределение хлора будет оказывать влияние на сорбцию ртути глинистыми минералами.

В наших предыдущих работах по минеральному разнообразию глин (Сергеева и др., 2019) и минеральному составу искусственно полученных солей, выпаренных из поровых растворов глин термальных полей, изучаемых в данной работе, показано, что существенное влияние на минералообразующие процессы термального поля, оказывает водородный показатель (Сергеева и др., 2022). Применительно к вопросу сорбции ртути глинистыми минералами водородный показатель будет иметь решающее значение в связи с формой ртути в растворе.

Кислая среда, pH < 2–3. На термальных полях эта обстановка отвечает доминированию каолинита (Сергеева и др., 2019). В растворе ртуть находится в виде гидратированных ионов (табл. 2), которые не столь эффективно сорбируются, как гидроксокомплексы. Незначительный процент гидроксокомплексов в этих кислых растворах конкурирует при сорбции с гидроксонием  $H_3O^+$ , поэтому сорбция из кислых растворов идет в незначительной степени и в ультракислых растворах ртуть накапливается в жидкой фазе, выделяясь затем в виде самостоятельных минералов.

Среднекислая среда, pH ~ 3–4.5. Это оптимальная кислотность для сорбции ртути из безхлоридных растворов, так как доля гидроксокомплекса  $[Hg(OH)]^+$  при данных условиях максимальна (табл. 2). На термальных полях эта кислотность отвечает каолинит-монтмориллонитовым смесям с преобладанием каолинита и присутствием марказита и пирита. Добавление хлора приводит к резкому падению доли гидроксо-комплексов и затруднению сорбции. Поэтому в хлоридных растворах при pH ~ 3–4 ртуть будет накапливаться в растворе и выделяться в виде самостоятельных минералов. В экспериментальных работах по изучению сорбции ртути каолинитом наиболее активно процесс протекал в диапазоне pH от 3.4 (50-процентная сорбционная активность) до 4.4 (наиболее высокая сорбционная активность) (Sarkar et al., 2000).

Слабокислая, близнейтральная и слабощелочная среда, pH > 4.5. В отсутствии хлора при pH > 4 преобладают гидроксокомплексы ртути (табл. 2). Если общее содержание ртути в растворе мало и выпадения HgO не ожидается, то область оптимальна для сорбции. Но, наличие хлора приводит к связыванию ртути в галогенидные комплексы и уменьшению содержания гидроксокомплексов. В результате сорбция подавляется вплоть до pH 6–7 (точная граница зависит от концентрации ртути и хлора), когда начинают доминировать гидроксокомплексы. Из глинистых минералов этим условиям отвечает монтмориллонит с подчиненным количеством каолинита и присутствием пирита и гидроокислов железа.

Прочное связывание ртути происходит с органическими молекулами и ионами, присутствие которых в поровом растворе обусловлено наличием биоты (Singh et al., 1996). Наличие органической составляющей может блокировать образование гидроксокомплексов и приводить к подавлению сорбции ртути на глинистых минералах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с помощью комплекса аналитических методов проведена идентификация глинистых минералов, слагающих поверхность термальных полей Кошелевской, Камбальной и Паужетской гидротермальных систем. Установлено что на поверхности термальных полей широко распространен каолинит, а монтмориллонит встречается более локально.

Определение содержания ртути в аргиллизитах, сложенных, в основном, каолинитом и монтмориллонитом, с поверхности термальных полей показывает, что они существенно обогащены ртутью: средние содержания для разных термальных полей могут превышать фоновые содержания на два-три порядка. Исследование образцов с помощью электронного микроскопа позволило установить, что ртуть, поступающая с перегретыми гидротермальными растворами к поверхности термальных полей, связывается серой с образованием сульфида ртути – киновари, HgS. Наиболее обогащены сульфидом ртути образцы из устьев парогазовых струй. При исследовании с помощью электронного микроскопа также обнаружены единичные скопления чешуек каолинита, обогащенных ртутью. Однако вопрос сорбции ртути собственно глинистыми минералами, распространенными на термальных полях (каолинит, монтмориллонит) остается открытым, поскольку минералы ртути могут находиться и в виде мельчайших кристаллитов в глинистой матрице.

На основе анализа литературных данных, предположено, что наиболее оптимальными для сорбции ртути глинистыми минералами являются безхлоридные растворы, имеющие pH от 3 до 4.5, что определяется доминирующей долей гидроксокомплекса [Hg(OH)]<sup>+</sup> (предпочтительная форма ртути для сорбции глинистыми минералами) в растворе. Такие обстановки широко распространены на изученных термальных полях, для них характерно доминирование каолинита при подчиненном количестве монтмориллонита.

Сорбция ртути глинистыми минералами гипотетически возможна в условиях изученных термальных полей, однако, согласно аналитическим исследованиям, основная доля ртути концентрируется все же в сульфидной форме.

Благодарности. Исследование выполнено в рамках НИР ИВиС ДВО РАН № АААА-A20-120121090008-4. Аналитические работы выполнены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Геомодель" в рамках Гранта Президента РФ для ведущих научных школ № НШ-1462.2022.1.5. Авторы выражают благодарность участникам полевых работ.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андрулайтис Л.Д., Рязанцева О.С. Использование современного ртутного анализатора РА-915+ для мониторинга водных объектов Приангарья / Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней. **2013**. С. 462–464.

*Белоусов В.И.* Геология геотермальных полей в областях современного вулканизма. Москва: Наука, **1978.** 174. с.

Вакин Е.А., Декусар З.Б., Сережников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива / Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, **1976**. С. 58–84.

Гирина О.А., Мельников Д.В., Маневич А.Г., Нуждаев А.А. Извержение вулкана Камбальный в 2017 г. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2017. Т. 14. №. 2. С. 263–267.

Действующие вулканы Камчатки. Под. ред. Федотова С.А., Масуренкова Ю.П. Москва: Наука, **1991**. Т. 1. 302 с.

*Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. Москва: Наука, **1990**. 214 с.

Калачева Е.Г., Рычагов С.Н., Королева Г.П., Нуждаев А.А. Геохимия парогидротерм Кошелевского вулканического массива (Южная Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **2016**. Т. 3. С. 41–56. Леонова Л.Л. Геохимия четвертичных и современных вулканических пород Курильских островов и Камчатки // Геохимия. **1979**. № 2. С. 179–197.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Книга по требованию, 2012. 440 с.

*Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Рыжов В.В., Шолупов С.Е.* Возможности атомно-абсорбционного спектрометра PA-915<sup>+</sup> с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах // Аналитика и контроль. **2001**. № 4. С. 375–378.

*Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н.* Геохимические особенности вулканических газов. Большое Трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка). Ред. Федотов С.А., Флеров Г.Б., Чирков А.М. Москва: Наука, **1984**. С. 368.

*Озерова Н.А., Лаверов Н.П.* Ртуть и эндогенное рудообразование. Москва: Наука, **1986**. 242 с. *Пшеничкин А.Я.* О форме нахождения элементов-примесей в пирите // Разведка и охрана недр. **2010**. № 11. С. 46–49.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Поведение ртути в зоне гипергенеза геотермальных месторождений (Южная Камчатка) // Геохимия. 2009. № 5. С. 533-542.

Рычагов С.Н., Нуждаев А.А., Степанов И.И. Ртуть как индикатор современной рудообразующей газо-гидротермальной системы // Геохимия. 2014. № 2. С. 145–157.

Рычагов С.Н., Кравченко О.В., Нуждаев А.А., Чернов М.С., Карташева Е.В., Кузьмина А.А. Южно-Камбальное Центральное термальное поле: структурное положение, гидрогеохимические и литологические характеристики / Материалы ежегодной конференции, посвященной Дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы". Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, **2019**. С. 213–216.

Сергеева А.В., Денисов Д.К., Назарова М.А. Ассоциации глинистых минералов современных термоаномалий Южной Камчатки // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 11. С. 1589–1601.

Сергеева А.В., Житова Е.С., Нуждаев А.А., Назарова М.А. Моделирование процесса минералообразования на термальных полях с аммонийно-сульфатными термальными водами: роль водородного показателя (pH) // Вулканология и сейсмология. **2022** (в печати).

Феофилактов С.О., Рычагов С.Н., Букатов Ю.Ю., Нуждаев И.А., Денисов Д.К. Строение зоны разгрузки парогидротерм в районе Верхне-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 9. С. 1194–1214.

*Фурсов В.З.* Ртуть – индикатор при геохимических поисках рудных месторождений. Москва: Недра, **1977**. С. 144.

## Mineral Forms of Mercury in Argillisites of Thermal Fields of South Kamchatka, Russia

# E. S. Zhitova<sup>*a*</sup>, \*, A. A. Nuzhdaev<sup>*a*</sup>, A. V. Sergeeva<sup>*a*</sup>, and V. V. Shilovskikh<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Volcanology and Seismology Far East Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia <sup>b</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia \*e-mail: zhitova es@mail.com

The paper considers the forms of mercury in the clay strata, in pore solutions, the conditions for the incorporation of mercury into sulfides and clay minerals, common at the thermal fields of the Koshelev and Kambalny hydrothermal systems. It is shown that under physicochemical conditions typical for the studied thermal fields, mercury is concentrated mainly in sulfides (pyrite, marcasite, cinnabar) and on clay minerals (kaolinite and montmorillonite) as a result of sorption. In this regard the most stable form-concentrator of mercury is cinnabar, since iron sulfides are unstable with respect to oxidation processes. The optimum pH value for the sorption of mercury by clay minerals, in the absence of chlorides and sulfites, is 3.15. In the presence of chlorides, sulfites, and other anions that bind mercury, the optimal sorption of mercury on layered silicates begins at pH > 5. In general, the sorption of mercury by clay minerals strongly depends on the local geochemical setting, which has a highly dynamic character.

*Keywords:* mercury, thermal field, pyrite, kaolinite, montmorillonite, Kamchatka, hydro-thermal system, clay

#### REFERENCES

Active volcanoes of Kamchatka. Eds. Fedotov S.A., Masurenkov Yu.P. Moscow: Nauka, **1991**. Vol. 1. 302 p. (*in Russian*).

Andrulaitis L.D., Ryazantseva O.S. The use of a modern mercury analyzer RA-915+ for monitoring water bodies near the Angara. In: Development of the mineral resource base of Siberia: from Obruchev V.A., Usov M.A., Urvantsev N.N. to the present day. **2013**. P. 462–464 (in Russian).

Bagnato E., Aiuppa A., Parello F., Calabrese S., D'Alessandro W., Mather T.A., McGonigle A.J.S., Pyle D.M., Wangberg I. Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy). Atmosph. Envir. 2007. Vol. 41. P. 7377–7388.

*Belousov V.I.* Geology of geothermal fields in areas of modern volcanism. Moscow: Nauka, **1978**. 174 p. (*in Russian*).

Blum J.D., Sherman L.S., Johnson M.W. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. Ann. Rev. Earth Planet. Sci. 2014. Vol. 42. P. 249–269.

*Brigatti M.F., Colonna S., Malferrari D., Medici L., Poppi L.* Mercury adsorption by montmorillonite and vermiculite: a combined XRD, TG-MS, and EXAFS study. *Appl. Clay Sci.* **2005**. Vol. 28(1–4). P. 1–8.

*Dickson F.W., Tunell G.* The stability relations of cinnabar and metacinnabar. *Amer. Miner.* **1959**. Vol. 44(5–6). P. 471–487.

Drits V.A., Kossovskaya A.G. Clay minerals: smectites, mixed-layer formations. Moscow: Nauka, **1990**. 214 p. (*in Russian*).

Edwards B.A., Kushner D.S., Outridge P.M., Wang F. Fifty years of volcanic mercury emission research: knowledge gaps and future directions. Sci. Total Envir. 2020. P. 143800.

*Feofilaktov S.O., Rychagov S.N., Bukatov Yu.Yu., Nuzhdaev I.A., Denisov D.K.* The structure of the discharge site for steam hydrothermal fluids in the area of the Verkhne-Pauzhetsky thermal field (South Kamchatka). *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 9. P. 1194–1214.

*Fitzgerald W.F., Engstrom D.R., Mason R.P., Nater E.A.* The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Envir. Sci. Tech.* **1998**. Vol. 32. P. 1–7.

*Friedli H.R., Radke L.F., Prescott R., Li P., Woo J.-H., Carmichael G.R.* Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACE-Asia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications. *J. Geophys. Res.* **2004**. Vol. 109. P. D19S25.

*Fursov V.Z.* Mercury as an indicator in geochemical prospecting of ore deposits. Moscow: Nedra, **1977**. 144 p. (*in Russian*).

Girina O.A., Melnikov D.V., Manevich A.G., Nuzhdaev A.A. Eruption of the Kambalny volcano in 2017. In: Modern problems of remote sensing of the Earth from space. 2017. Vol. 14. N 2. P. 263–267 (in Russian).

Hampton W.A., White G.P., Hoskin P.W.O., Browne P.R.L., Rodgers K.A. Cinnabar, livingstonite, stibnite and pyrite in Pliocene silica sinter from Northland, New Zealand. Miner. Mag. 2004. Vol. 68(1). P. 191–198.

*Hristodor C., Copcia V., Lutic D., Popovici E.* Thermodynamics and kinetics of Pb (II) and Hg (II) ions removal from aqueous solution by Romanian clays. *Revista de chimie*. **2010**. Vol. 61. N 3. P. 285–289.

Kalacheva E.G., Rychagov S.N., Koroleva G.P., Nuzhdaev A.A. Geochemistry of steam hydrotherms of the Koshelevsky volcanic massif (South Kamchatka). Volcanol. Seismol. **2016**. Vol. 3. P. 41–56.

Kokh S.N., Sokol E.V., Gustaytis M.A., Sokol I.A., Deviatiiarova A.S. Onshore mud volcanoes as a geological source of mercury: Case study from the Kerch Peninsula, Caucasus continental collision zone. Sci. Total Envir. 2021. Vol. 751. P. 141806.

Leonova L.L. Geochemistry of Quaternary and modern volcanic rocks of the Kuril Islands and Kamchatka. Geochemistry. **1979.** Vol. 2. P. 17–197 (*in Russian*).

Li P., Feng X.B., Qiu G.L., Shang L.H., Li Z.G. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 168. P. 591–601.

Lurie Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow: Kniga po trebovaniyu, **2012**. 440 p. (*in Russian*).

Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibr. spectroscopy. 2003. Vol. 31. N 1. P. 1–10.

*Madejova J., Komadel P.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and clay minerals*. **2001**. Vol. 49. N 5. P. 410–432.

Manceau A., Merkulova M., Murdzek M., Batanova V., Baran R., Glatzel P., Saikia B.K., Paktunc D., Lefticariu L. Chemical forms of mercury in pyrite: implications for predicting mercury releases in acid mine drainage settings. *Envir. Sci. Tech.* **2018**. Vol. 52(18). P. 10286–10296.

*Mash'yanov N.R., Pogarev S.E., Ryzhov V.V., Sholupov S.E.* Capabilities of the RA-915<sup>+</sup> atomic absorption spectrometer with Zeeman correction for the determination of mercury in various media. *Analytics and Control.* **2001**. Vol. 4. P. 375–378 (*in Russian*).

Mason R.P. Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle. In: Mercury fate and transport in the global atmosphere. Boston, MA: Springer, 2009. P. 173–191.

Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N. Geochemical features of volcanic gases. In: Big Fissure Tolbachinskoe eruption (1975–1976, Kamchatka). Ed. By Fedotov S.A., Flerov G.B., Chirkov A.M. Moscow: Nauka, **1984**. P. 368.

*Nacht D., Gustin M.* Mercury emissions from background and altered geologic units throughout Nevada. *Water, Air, and Soil Pollution.* **2004**. Vol. 151. P. 179–193.

*Nriagu J., Becker C.* Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Sci. Total Envir.* **2003**. Vol. 304. P. 3–12.

Ozerova N.A., Laverov N.P. Mercury and endogenous ore formation. Moscow: Nauka, **1986**. 242 p. (*in Russian*).

*Pshenichkin A.Ya.* On the form of finding trace elements in pyrite. *Prospect and protection of mineral resources.* **2010**. Vol. 11. P. 46–49 (*in Russian*).

Rakociński M., Marynowski L., Pisarzowska A., Bełdowski J., Siedlewicz G., Zatoń M., Perri, M.C., Spalletta C., Schönlaub H.P. Volcanic related methylmercury poisoning as the possible driver of the end-Devonian Mass Extinction. Scientific Reports. **2020**. Vol. 10(1). P. 1–8.

Rychagov S.N., Kravchenko O.V., Nuzhdaev A.A., Chernov M.S., Kartasheva E.V., Kuzmina A.A. Yuzhno-Kambalnoe Central thermal field: structural position, hydrogeochemical and lithological characteristic. In: Mat. of the annual conf. dedicated to the Volcanologist's Day "Volcanism and related processes". Petropavlovsk-Kamchatsky: IVS FEB RAS, 2019. P. 213–216.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Behavior of mercury in the supergene zone of geothermal deposits, southern Kamchatka. Geochem. Int. 2009. Vol. 5. P. 504–512.

Rychagov S.N., Nuzhdaev A.A., Stepanov I.I. Mercury as an indicator of modern ore-forming gas hydrothermal systems, Kamchatka. Geochem. Int. 2014. Vol. 2. P. 131–143.

Sarkar D., Essington M.E., Misra K.C. Adsorption of mercury (II) by kaolinite. Soil Sci. Soc. Amer. J. 2000. Vol. 64(6). P. 1968–1975.

Sergeeva A.V., Denisov D.K., Nazarova M.A. Clay mineral assemblages in recent thermal anomalies of South Kamchatka. Russian Geol. Geophys. 2019. Vol. 60. N 11. P. 1589–1601.

Sergeeva A.V., Zhitova E.S., Nuzhdaev A.A., Nazarova M.A. Modeling of the process of mineral formation in thermal fields with ammonium sulfate thermal waters: the role of pH. J. Volcanol. Seismol. **2022** (In press).

*Singh J., Huang P.M., Hammer U.T., Liaw W.K.* Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury (II) by kaolinite under various pH conditions. *Clays and Clay Minerals.* **1996**. Vol. 44. N 1. P. 41–48.

Sun M., Hou J., Tang T., Lu R., Cheng L., Xu X. Stabilization of mercury in flue gas desulfurization gypsum from coal-fired electric power plants with additives. *Fuel Proc. Technol.* **2012**. Vol. 104. P. 160–166.

Sun Y., Lv D., Zhou J., Zhou X., Lou Z., Baig S.A., Xu X. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using FeS and pyrite: A comparative study. Chemosphere. **2017**. Vol. 185. P. 452–461.

Svensson M., Düker A., Allard B. Formation of cinnabar – estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository. J. Hazardous Mater. 2006. Vol. 136(3). P. 830–836.

Vakin E.A., Dekusar Z.B., Serezhnikov A.I., Spichenkova M.V. Hydrotherms of the Koshelev volcanic massif. In: Hydrothermal systems and thermal fields of Kamchatka. Vladivostok: FE SC USSR Acad. Sci., 1976. P. 58–84 (in Russian).

Van Kooten G.K. Geothermal exploration using surface mercury geochemistry. J. Volcanol. Geotherm. Res. 1987. Vol. 31(3–4). P. 269–280.

*Varekamp J.C.* The geology of the Vulsinian area, Lazio, Italy. *Bull. Volcanologique*. **1980**. Vol. 43. P. 489–503.

Varekamp J.C., Buseck, P.R. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. Appl. Geochem. 1986. Vol. 1. P. 65–73.

Zhang L., Wong M.H. Environmental mercury contamination in China: Sources and impacts. Environment Int. 2007. Vol. 33. P. 108–121.

Zhitova E.S., Siidra O.I., Belakovsky D.I., Shilovskikh V.V., Nuzhdaev A.A., Ismagilova R.M. Am-

moniovoltaite,  $(NH_4)_2Fe_5^{2+}Fe_3^{3+}Al (SO_4)_{12}(H_2O)_{18}$ , a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. N 5. P. 1057–1077.
# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

## ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ И ГАЗОВО-ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МОЛОЧНО-БЕЛОМ КВАРЦЕ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2022 г. М. А. Корекина<sup>1, \*</sup>, А. Н. Савичев<sup>1</sup>, Д. А. Артемьев<sup>1</sup>, О. А. Черкасова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317 Россия <sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, Миасс, 456317 Россия

\*e-mail: maria@mineralogy.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г. После доработки 29.06.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

В статье представлены результаты изучения жил выполнения, сложенных молочнобелым кварцем, залегающих среди гранитов (проявление Песчаное), графит-мусковит-кварцевых сланцев и графитовых кварцитов (Новотроицкое месторождение), серпентинизированных дунитов, перидотитов и пироксенитов (Наилинское месторождение). Использование методов оптической микроскопии, LA-ICP-MS спектроскопии и термобарогеохимии показало, что кварц отличается по наличию и локализации газово-жидких включений, содержанию элементов-примесей (в первую очередь, Al, K и Na) и температуре образования. Это связано с различиями в процессах рекристаллизации кварцевых агрегатов. Самые низкие концентрации элементовпримесей установлены в слабо рекристаллизованном кварце проявления Песчаное, самые высокие – в интенсивно рекристаллизованном кварце Новотроицкого месторождения.

*Ключевые слова:* молочно-белый кварц, элементы-примеси, LA-ICP-MS спектроскопия, термобарогеохимия, обогащение

DOI: 10.31857/S0869605522050045

## введение

Некоторые сорта природного кварца являются уникальным сырьем, используемым для получения высокочистых кварцевых концентратов – продукта для нужд электронной, медицинской, космической, полупроводниковой и других высокотехнологичных отраслей промышленности (Мельников, 1988; Müller et al., 2007; Бурьян и др., 2007; Anfilogov et al., 2016; Ryzhkov et al., 2020). Высокочистые кварцевые концентраты применяются при производстве волоконных кабелей, искусственных кристаллов, синтеза прозрачного кварцевого стекла, микросхем, робототехники, кварцевых тиглей, солнечных батарей и т.д. (Jung, 1992; Müller et al., 2007).

На Южном Урале сосредоточено большое количество месторождений и проявлений молочно-белого кварца, залегающих среди гранитов (проявление Песчаное), в разной степени измененных сланцев, серпентинитов (Новотроицкое месторождение) (Паняк и др., 2001), диоритов, габбро (Наилинское месторождение) (Анфилогов и др., 2012). Исследования показывают, что основными факторами загрязнения кварцевых концентратов является наличие минеральных и газово-жидких включений, а также структурных примесей (Вертушков и др., 1970; Евстропов, 1995; Каинов, 1998; Поленов и др., 2015). Из-за слабой изученности молочно-белого кварца по сравнению с промышленно используемым прозрачным, полупрозрачным и хрусталеносным кварцем (Вертушков и др., 1970; Соколов, 1977), актуальной является оценка перспектив использования этого вида кварцевого сырья.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являются молочно-белый кварц Наилинского кварц-золоторудного месторождения, а также безрудный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения и проявления Песчаное. Для изучения отобраны образцы, характеризующиеся типичными текстурно-структурные особенностями кварцевых агрегатов.

Минералого-петрографический анализ шлифов с определением количества и локализации минеральных и газово-жидких включений в кварце проводился с использованием поляризационных микроскопов Axiolab ZS и Olimpus BX 51.

Состав элементов-примесей в кварце определялся методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS) в Центре коллективного пользования Южно-Уральского ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс). Измерения проводились в плоскополированных кварцевых пластинах на базе масс-спектрометра Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой New Wave Research UP-213. Для градуировки и расчета содержаний использовались международные стандарты стекол USGS BCR-2G и SRM NIST-612. Расчет проводился в программе Iolite с использованием <sup>28</sup>Si в качестве внутреннего стандарта со средним значением 46.7%.

Температуры образования кварца, концентрация и состав солей минералообразующих растворов оценивались в ходе изучения газово-жидких включений. Исследования выполнялись в плоскополированных кварцевых пластинах толщиной 0.2–0.6 мм. Термобарометрические измерения проводились с помощью термокамеры TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX-51 (позволяющем измерять температуру фазовых переходов в интервале от –196 до +600 °C), на геологическом факультете Южно-Уральского государственного университета (г. Миасс, аналитик Н.К. Никандрова). Точность измерений составляла  $\pm 0.1$  °C в интервале температур от –20 до +80 °C и  $\pm 1$  °C за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последней кристаллической фазы (Bodnar, Vityk, 1994).

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Проявление молочно-белого кварца Песчаное расположено в экзоконтакте Джабык-Карагайского гранитного комплекса. Кварцевые тела залегают среди разнозернистых лейкократовых гранитов (рис. 1). Контакт кварцевых жил с гранитами четкий. Очевидна генетическая связь между родоначальными гранитами и образованием гидротермальных кварцевых жил. Проявление состоит из пяти кварцевых жил северо-восточного простирания и находится за пределами известных участков оценки кварцевых объектов. Видимая мощность наиболее крупной жилы составляет до 2.5 м, при протяженности до 500 м. Остальные жилы имеют протяженность от 60 до 400 м и мощность от 0.5 до 2.0 м (в раздувах).

Кварц молочно-белый, с участками хрусталеносных гнезд, иногда интенсивно блокован и деформирован. В приконтактовой зоне кварц часто приобретает желтоватобуроватый оттенок в результате интенсивного ожелезнения. Местами в агрегатах белого кварца встречаются обособления размером до 10–15 см, сложенные кристаллами серого дымчатого кварца. Наилинское месторождение входит в состав северной группы золоторудных месторождений Миасского района. Рудные (Au) и безрудные кварцевые жилы залегают в серпентинитах, пироксенитах, габбро, диоритах, а также в тальк-карбонатных породах и кварц-серицитовых сланцах, трассирующих зону Главного Уральского разлома. Вмещающие породы интенсивно окварцованы, хлоритизированы и серицитизированы.

Наиболее крупным кварцевым объектом является жила Толстиха. Расположена она в 35 км севернее г. Миасса, в 1.5 км западнее пос. Наилы. Жила залегает на контакте небольшого массива габбро с крупным массивом серпентинизированных дунитов, перидотитов и пироксенитов Больших Таловских гор (рис. 1). Размер жилы 1000 м по простиранию и до 50 м по ширине. На глубину она прослежена до 450 м. На юго-западном контакте жилы, в ее средней части залегает золото-сульфидная залежь протяженностью 20 м при средней мощности 16 м, прослеженная до глубины 200–250 м и отработанная до глубины 50 м карьером и подземными горными выработками (Анфилогов и др., 2012).

Жила состоит из молочно-белого кварца, в незначительных количествах в ее составе присутствуют полевые шпаты, диккит, слюда, гетит, хлорит, магнетит, гематит, апатит (рис. 2).

Новотроицкое месторождение жильного кварца является частью Сакмарской кварценосной провинции и расположено на территории Зилаирского района (Башкортостан) (рис. 1). Вмещающие породы представлены гранат-полевошпат-кварцевыми сланцами — светло-серой мелкозернистой породой со сланцеватой текстурой и местами с отчетливо проявленными порфировыми выделениями буровато-коричневого граната размером до 1.0—2.0 мм.

На Новотроицком месторождении преобладают жилы молочно-белого кварца. В пределах площади месторождения нами обследована в коренном залегании типичная жила с молочно-белым кварцем за контурами участков оценочных и разведочных работ (52°9'10" с. ш.; 57°51'58" в. д.) (Korekina, 2021). Простирание жилы субмеридианальное, протяженность — 500 м при видимой мощности 3.5 м. Кварц молочно-белый, преимущественно с массивной текстурой. В кварцево-жильной массе встречаются участки с друзовой текстурой, представленные идиоморфными кристаллами призматической формы с пирамидальными вершинами. В кварце отмечаются многочисленные зоны дробления и катаклаза к которым приурочены слюды (биотит и парагонит), полевой шпат (альбит, ортоклаз), гематит, гранат, титанит, хлорит, глаукофан, кальцит, турмалин.

## МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КВАРЦА

Проявление безрудного молочно-белого кварца Песчаное. В центральных частях жил кварц характеризуется отчетливо проявленным блокованием жильной массы и разнозернистой структурой. Блокование не нарушает сплошности кварцевых агрегатов. Эти агрегаты сложены зернами удлиненно-призматической и призматической формы, размером до 1.2-1.5 см, интенсивно деформированными. Следы хрупкой деформации представлены залеченными внутризерновыми трещинами, к которым приурочены газово-жидкие включения (ГЖВ), формирующие цепочки разной протяженности, а также расположенные в объеме зерен (рис. 2, *a*). ГЖВ в кварце из центральной части жилы занимают от 3-5 до 20% объема кварцевых зерен, размер включений варьирует от 5 до 30 мкм. Пластическая деформация проявлена волнистым погасанием и изгибами. Изгибы отражены в шлифах системами субпараллельных светлых полос неправильной формы, местами тонких, узких.

В краевых частях жил проявлен интенсивный катаклаз в виде зон брекчирования и милонитизации. Структуры кварцевых агрегатов неравномернозернистые, преимущественно катакластические; местами встречаются мелкозернистые гранобластовые



**Рис. 1.** Геологические схемы исследованных объектов (по: Захаров, Пучков, 1994; Махиня, 2003 г., с упрошениями авторов).

На схеме структурно-формационного районирования Урала: І – Предуральский прогиб, II–VII – мегазоны (II – Западно-Уральская, III – Центрально-Уральская, IV – Магнитогорская, V – Тагильская, VI – Восточно-Уральская, VII – Зауральская). Проявления и месторождения молочно-белого кварца: a – Наилинское золоторудное месторождение (жила Толстиха): 1 – перидотиты серпентинизированные, 2 – дуниты серпентинизированные, 3 – тальк-карбонатные породы зоны разрывного нарушения, 4 – кварцевая жила, 5 – разрывные нарушения. 6 – проявление Песчаное: 1 – гранитоиды Джабык-Карагайского комплекса, 2 – основные и ультраосновные массивы, 3 - кольцевые разломы, 4 - разрывные нарушения, 5 - разрывные нарушения регионального значения, 6 – поля развития кварцевых жил (по данным: Емлин и др., 1988; а – микрогранулированного, б – молочно-белого), 7 – изученные проявления молочно-белого кварца (52°59'3.80" с.ш.; 59°52'32.00" в.д.). в – Новотроицкое месторождение (по данным ГГК-200, N-40-XXXIV): *I* – Казацкая свита. Пески разнозернистые, глины пестроокрашенные; *2* – Баракальская свита. Слюдистые кварциты, слюдяно-кварцевые и хлорит-слюдяно-кварцевые сланцы; 3 – Карамалинская свита. Метабазальты, хлорит-альбит-эпидотовые ортосланцы, графитовые кварциты и слюдяно-кварцевые парасланцы; 4 – Якуновская свита. Сланцы слюдяно-кварцевые, графит-слюдяно-кварцевые, кварциты графитовые и слюдистые; 5 – Галеевская свита. Кварциты разнозернистые слюдистые с телами эклогитоподобных пород; 6 – Ташлинский ультрамафитовый комплекс; 7 – Контур Новотроицкого жильного поля (белый штриз-пунктир) с разведанными кварцевыми объектами; 8 – изученное проявление молочно-белого кварца (52°9'10" с. ш.; 57°51'58" в. д.).

**Fig. 1.** Geological schemes of objects of study (after Zacharov, Puchkov, 1994; Makhinya, 2003 year, with simplifications).

On the scheme of structural-formational zoning of the Urals: I – Cis-Ural trough, II–VII – megazones (II – West Ural, III – Central Ural, IV – Magnitogorsk, V – Tagil, VI – East Ural, VII – Trans-Ural). Manifestations and deposits of milky-white quartz: a – Nailinskoe gold deposit (Tolstukha vein),  $\delta$  – Peschanoe manifestation, e – Novotroitskoe deposit.

структуры. Минеральные включения занимают а кварцевых зернах от 0.5-1.0 до 20-30% объема. Они представлены пластинками и чешуйками слюды (мусковита, парагонита) размером от 0.01-0.1 до 1.0 мм и (или) гематитом, магнетитом, рутилом (рис.  $2, \delta$ ). На контактах кварцевых жил с вмещающими породами содержание слюды иногда резко возрастает, достигая иногда 30-40%.

Рудный молочно-белый кварц Наилинского месторождения. С динамометаморфизмом кварцево-жильной массы связаны проявление хрупкой деформации в виде брекчирования и дробления кварцевых агрегатов. Кварцевые агрегаты имеют неравномернозернистую структуру с размером зерен от 2-3 мм до 1.6 см и сложены реликтовыми зернами кварца первой генерации (Qz-1). Следы пластической деформации проявлены в виде плоскостей скольжения и изгибов. Вдоль полос деформации часто происходит рекристаллизация с образованием новообразованных зерен второй генерации (Qz-2). Под термином рекристаллизация мы понимаем образование более мелких новообразованных зерен за счет крупных под воздействием процессов метаморфизма (Вертушков и др., 1970; Жабин, 1979; Мельников, 1988; Бродская и др., 2015; Поленов и др., 2015). Новообразованный кварц в отличие от крупнозернистого исходного кварца (Qz-1), более мелкозернистый (с размером зерен от 0.01-0.03 до 0.1-0.2 мм), образует изометричные зерна с однородным погасанием без минеральных и газово-жидких включений и занимает 20% объема агрегатов.

В центральной части кварцевой жилы хрупкая деформация представлена межзерновыми и трансгранулярными трещинами, разбивающими крупные индивиды кварца на отдельные блоки разного размера и формы (рис. 2, *в*). К залеченным трещинам



#### Рис. 2. Микрофотографии шлифов молочно-белого кварца.

Проявление Песчаное: a — газово-жидкие включения в кварце,  $\delta$  — включения мусковита в межзерновых трещинах. Наилинское месторождение: e — блокованный кварц, e — включения диабантита (хлорита) и рутила в кварце. Новотроицкое месторождение:  $\partial$  — газово-жидкие включения в зернах первичного кварца, e — фрагмент зерна первичного кварца (Qz-1), окруженный каймой рекристаллизованного кварца (Qz-2). a,  $\delta$ , e, e — с анализатором, e,  $\partial$  — без анализатора.

Fig. 2. Photos of thin sections of milky-white quartz.

Peschanoe manifestation: a -fluid inclusions in quartz,  $\delta -$ inclusions of muscovite in intergranular cracks. Nailinskoe deposit: s -blocked quartz, e -inclusions of diabantite (chlorite) and rutile in quartz. Novotroitskoe deposit:  $\partial -$ fluid inclusions in grains of primary quartz, e - a fragment of a grain of primary quartz (Qz-1) surrounded by a rim of recrystallized quartz (Qz-2).  $a, \delta, s, e -$ with an analyzer,  $e, \partial -$  without an analyzer. приурочены гематит, гётит и газово-жидкие включения. ГЖВ преимущественно мелкие размером 2–5 мкм, редко –10–15 мкм.

В кварцевой жиле установлены линейные зоны, мощностью около 8 мм, залеченные кварц-хлоритовым агрегатом, с заметным преобладанием хлорита (хлорит – 90%, кварц – 10%). Образование новообразованного рекристаллизационного кварца и хлорита происходило одновременно, о чем свидетельствует индукционная штриховка на хлорите. Отмечаются включения зерен хлорита в кварце и кварца в хлорите, указывающие на метасоматический характер кварц-хлоритового агрегата. К скоплениям хлорита и новообразованного кварца (Qz-2) приурочен игольчатый рутил, наблюдающийся как в виде отдельных иголок, так и радиально-лучистых срастаний (рис. 2,  $\epsilon$ ).

Безрудный молочно-белый кварц Новотроицкого месторождения. Мелко-среднезернистый агрегат кварцевых зерен изометричной или неправильной, но близкой к изометричной, формы размером от 0.01 до 2–4 мм. Структура катакластическая разнозернистая, участками гранобластовая или лепидогранобластовая. Выделен кварц двух генераций: кварц первой генерации (Qz-1) представлен крупными реликтовыми зернами, кварц второй генерации (Qz-2) – зернами, образованными в результате перекристаллизации исходных зерен (Qz-1).

Зерна кварца первой генерации неправильной формы с волнистым погасанием, зубчатыми границами и отчетливо проявленными следами хрупкой и пластической деформации. Следы хрупкой деформации представлены залеченными внутризерновыми трещинами. Внутризерновые трещины, прямые и криволинейные, короткие, иногда ступенчатые, местами пересекающиеся. К ним приурочены газово-жидкие включения, формирующие скопления в виде полей неправильной формы (рис. 2, *e*). В кварце наблюдаются единичные, размером до 7 мкм, хаотично расположенные ГЖВ на фоне преобладающих мелких включений размером 2–5 мкм, образующих ленточные скопления и поля.

Рекристаллизованный кварц (Qz-2) развивается по полосам деформации в виде мелких зерен размером 0.01-1.0 мм изометричной или близкой к изометричной формы. Зерна характеризуются прямолинейными границами, однородным погасанием, не содержат следов деформаций и газово-жидких включений. Области рекристаллизации занимают до достигает 50% объема агрегатов (рис. 2,  $\partial$ ). Минеральные включения представлены парагонитом, турмалином, титанитом.

Кварц друзовой текстуры имеет волнистое погасание и зоны роста, к плоскостям которых приурочены газово-жидкие включения, образующие длинные цепочки с разобщенными включениями газа и жидкости. Размер включений колеблется от 5 до 15 мкм.

## СОСТАВ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В КВАРЦЕ

Содержания элементов-примесей в молочно-белом кварце приведены в табл. 1. Интервалы содержаний показаны на рис. 3. Из этих данных следует характерное для гидротермального кварца крайне неравномерное содержание примесей.

Доминирующим элементом-примесью в изученном кварце является Al. Его концентрации лежат в интервалах: Наилинское месторождение 8.5–99 ppm, проявления Песчаное 28–39 ppm, Новотроицкое месторождение 7.2–210.5 ppm.

В образцах наблюдается корреляционная зависимость между содержаниями Li и Al. Наиболее ярко она проявлена в кварце Новотроицкого месторождения (рис 4, *a*) и связана с уравновешиванием дефицита заряда, возникшего при замещении кремния алюминием Si<sup>4+</sup>  $\leftrightarrow$  Li<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> (Koщyr, 1998; Dennen, 1966; Breiter, Müller, 2009).

Концентрации Na и K в образцах выше предельно допустимых для кварца высокой степени чистоты. Это связано с попаданием в область абляции газово-жидких включений, широко распространенных в молочно-белом кварце и присутствием в кварце минеральных включений слюд (рис. 4,  $\delta$ ).

Элементы- примеси	μ	Me	δ	C <sub>min</sub>	C <sub>max</sub>
	Ha	аилинское место	рождение ( <i>n</i> = 1	3)	
Li	0.06	0.04	0.04	0.01	0.14
Na	34.2	27.5	25.9	2.97	108
Al	58.05	67.6	33.36	8.5	99.4
Р	48.27	47.6	6.35	39.5	57.4
K	29.6	28.7	16.13	4.38	60.7
Ca	20.55	20.5	5.89	10	31
Ti	0.91	0.93	0.42	0.32	1.52
Fe	0.5	0.36	0.62	0.01	2.32
	Ho	вотроицкое мест	торождение ( <i>n</i> =	42)	
Li	3.06	0.86	5.12	0.01	18.1
Na	28.71	24.95	18.84	0.9	82
Al	61.23	35.8	59.81	7.18	210.5
Р	10.79	7.04	11.08	0.13	56.2
Κ	84.17	81	17.58	37	125
Ca	8.84	7.37	3.7	5.6	19.7
Ti	0.23	0.19	0.25	0.09	1.8
Fe	0.18	0.13	0.17	0.06	0.94
	I	Песчаное проя	ивление ( <i>n</i> = 6)		
Li	0.49	_	_	0.3	1.03
Na	17.12	—	_	8.7	21.3
Al	34.99	_	_	25.8	43.9
Р	48.92	_	_	41.6	63.9
К	1.38	_	—	0.03	3.7
Ca	35.5	_	—	27	51
Ti	0.61	_	—	0.36	0.95
Fe	0.63	—	—	0.3	1.3

**Таблица 1.** Содержание элементов-примесей (ppm) в молочно-белом кварце **Table 1.** The content of trace elements (ppm) in milky-white quartz

Примечание. n – количество анализов,  $\mu$  – среднее содержание, Me – медианное содержание,  $\delta$  – стандартное отклонение,  $C_{min}$  и  $C_{max}$  – минимальное и максимальное содержания соответственно.

Диапазон концентраций Ті в кварце Наилинского месторождения составляет 0.32– 1.52 ppm, в кварце проявление Песчаное – 0.36–0.95 ppm, в кварце Новотроицкого месторождения – 0.09–1.8 ppm.

На диаграмме рассеяния Ti–Al (рис. 4, e) кварц Наилинского месторождения характеризуется положительной корреляцией между содержаниями титана и алюминия (r = 0.94), подчеркивающей "рудный" геохимический характер кварцевых жил. В кварце Новотроицкого месторождения корреляционная связь между содержаниями титана и алюминия слабая (r = 0.44), что отражает отсутствие рудной составляющей.

Связь между содержаниями железа и алюминия, магния и алюминия отсутствует (рис. 4, *г*, *д*). Это обусловлено, в том числе, присутствием микровключений железо- и магнийсодержащих минералов: гётита, гематита, хлорита, биотита и др.

Содержание Ge в изученном кварце варьирует (рис. 4, *e*). Наиболее высокие концентрации этого элемента установлены в кварце из проявления Песчаное (0.98–1.15 ppm), более низкие – в рудном кварце Наилинского месторождения (0.41–0.67 ppm) и самые низкие в кварце Новотроицкого месторождения (0.03–0.15 ppm).



**Рис. 3.** Диаграмма микроэлементного состава молочно-белого кварца. l – Наилинское месторождение, 2 – проявление Песчаное, 3 – Новотроицкое месторождение. **Fig. 3.** Diagram of trace element composition of milky-white quartz.

1 - Nailinskoe deposit, 2 - Peschanoe manifestation, 3 - Novotroitskoe deposit.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Анализ газово-жидких включений производился с использованием критериев, рассмотренных в работе (Roedder, 1984). В образцах было установлены четыре типа флюидных включений (табл. 2): первичные водно-солевые, первичные водно-углекислотные, первично-вторичные водно-солевые, вторичные водно-солевые. Водно-солевые включения имеют состав жидкий раствор + газ, водно-углекислотные — жидкий раствор + газ + жидкая углекислота. Первичные включения — единичные, отдельные, хаотично расположенные в зернах кварца, в то время как первично-вторичные образуют поля, линейные участки в зернах. Вторичные включения расположены в межзерновом пространстве, развиваются по трещинам и в отличие от первично-вторичных включений пересекают границы минеральных зерен.

Проявление Песчаное. Кварц содержит ГЖВ удлиненно-призматической и призматической формы, размером от 5 до 30 мкм. Преобладают первичные двухфазовые водно-солевые, хаотично расположенные включения, реже встречаются первичные трехфазовые водно-углекислотные ГЖВ. Первичные включения связаны с зонами микродефектов в кварце. Они возникли одновременно с формированием кварцевых тел.

Первично-вторичные водно-солевые включения размером 5—10 мкм приурочены к трещинам и образуют цепочки, не пересекающие границы зерен. Они возникают во время кристаллизации кварца в зонах микродефектов, а также за счет первичных включений при их перераспределении в данных зонах. Форма первично-вторичных включений прямоугольная, квадратная, ромбовидная, изометричная, овальная, каплеобразная, удлиненная, нередко с неровными очертаниями. Газовая вакуоль составляет 20—30 об. % включения.



Рис. 4. Соотношения элементов-примесей в молочно-белом кварце.

*I* – Новотроицкое месторождение, *2* – Наилинское месторождение, *3* – проявление Песчаное.

Стрелкой на диаграмме (*в*) показано увеличение температуры образования кварца по данным гомогенизации газово-жидких включений.

Fig. 4. Trace element ratios in milky-white quartz.

1 – Novotroitskoe deposit, 2 – Nailinskoe deposit, 3 – Peschanoe manifestation.

*Наилинское месторождение.* В кварце преобладают первичные двухфазовые водносолевые ГЖВ в форме отрицательного кристалла, с элементами кристаллографических граней, неправильной, удлиненной формы, размером 10–15 мкм. Первично-вторичные водно-солевые двухфазовые ГЖВ имеют округлую, овальную, изометричную форму, размер 2–5 мкм и содержат подвижный газовый пузырек. Доля газовой фазы варьирует в пределах 20–50 об. %.

*Новотроицкое месторождение*. В кварце выделены 2 типа двухфазных водно-солевых ГЖВ: первичные и преобладающие в объеме образца – вторичные. Размер вто-

Показатели	Месторождение, проявление					
термобарометрии	Наилинское	Новотроицкое	Песчаное			
Размеры включений, мкм	2-15	5-25	5-30			
Гомогенизация ГЖВ	В жидкую фазу	В жидкую фазу	В жидкую фазу			
Температурагомогенизации ГЖВ, °С						
– первичные включения:						
— двухфазовые	370-270 (n = 33)	$405-270 \ (n=17)$	360–280 ( <i>n</i> = 25)			
— трехфазовые			310–230 ( <i>n</i> = 3)			
-первично-вторичныевключения						
— двухфазовые	250–130 ( <i>n</i> = 48)		265–190 ( <i>n</i> = 22)			
– вторичные включения						
— двухфазовые		260–130 ( <i>n</i> = 15)				
Температура эвтектики, °С	-24.128.4 -21.324.5	1 включение: -24.128.4 2 включение: -24.626.1	-23.429			
Состав растворов	NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O	NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O	NaCl-KCl-H <sub>2</sub> O			
Диапазон концентрации солей, мас. % NaCl-экв.	1.2–13.7	1 включение: 3.7-7.0 2 включение: 3.71-4.49	0.2–9.3			
Плавление последней кристалли- ческой фазы, °С	-0.79.8	1 включение: —2.2–4.4 2 включение: —2.2. —2.7	-0.16.1			

# **Таблица 2.** Результаты изучения газово-жидких включений **Table 2.** Results of the study of fluid inclusions

Примечание. *n* – количество измерений.

ричных включений варьирует в пределах 5–7 мкм, первичных – в пределах 15–25 мкм. Для первичных включений характерно обособленное расположение вакуолей, наполнение газом в количестве от 25 до 50 об. %, они имеют удлиненную или неправильную форму. Большинство вторичных включений неправильной формы с округлыми или изрезанными границами образуют широкие полосы, либо поля.

На рис. 5 показано соотношение температуры гомогенизации и солевого состава ГЖВ.

По данным термометрических исследований ГЖВ, гидротермальное минералообразование в ходе на изученных месторождениях происходило в два этапа: 1) первичная кристаллизация кварца из гидротермального раствора, 2) вторичная рекристаллизация кварца в результате процессов, связанных с более поздними тектоническими событиями.

Сопоставление полученных результатов с технологическими эталонами позволяет прогнозировать возможность обогащения изученного кварцевого сырья до уровня особо чистого кварца (HPQ).

Особенность масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS) состоит в том, что пучок лазера превращает в аэрозоль минерал в области диаметром ~20–100 мкм, глубиной ~60 мкм. При этом анализируются как структурные примеси кварца, так и минеральные и газово-жидкие включения

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На элементный состав молочно-белого кварца оказал влияние ряд факторов, таких как метаморфизм, состав гидротермальных флюидов, температура минералообразова-



Рис. 5. Соотношение температуры гомогенизации и солености газово-жидких включений в молочно-белом кварце.

a – первично-вторичные и вторичные включения,  $\delta$  – первичные включения.

Fig. 5. Correlation between temperatures of homogenization and salinity for fluid inclusions in milky-white quartz.

a – primary-secondary and secondary inclusions,  $\delta$  – primary inclusions.

ния. Анализ его состава показал широкие вариации содержаний микроэлементов. Наиболее высокие содержания примесей установлены в наиболее высокотемпературном кварце Новотроицкого месторождения, которой залегает среди сланцев. Низкие содержания характерны для низкотемпературного кварца проявления Песчаное, локализованного в массиве гранитов.

Представленное на рис. 6 сравнение характеристик элементного состава молочно-белого кварца с показателями качества HPQ (ТУ-1997; Müller et al., 2012) показывает их близость. С учетом пониженных содержаний примесей в ряде образцов молочно-белого кварца, он может рассматриваться как кварц высокой чистоты. Повышенные содержания отдельных микроэлементов могут быть связаны с попаданием в область абляции минеральных (Li, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, K, Na) и газово-жидких (Na, K) включений.

Наиболее распространенной примесью в кварце является алюминий. Он входит в структуру кварца и в состав минеральных включений, таких как слюды, полевые шпаты и др. Его минимальные значения могут служить показателем предела обогатимости (Минералургия..., 1990). В нашем случае минимальные содержания Al в кварце из жил Новотроицкого, Наилинского и Песчаного месторождений составляют 7.2, 8.5 и 25.8 ppm соответственно. В первых двух случаях такие показатели показывают пригодность молочно-белого кварца как сырья для получения химически чистого кварца. Однако широкий диапазон колебаний содержаний примесей в кварце должен учитываться при оценке его качества. Важно учитывать локализацию минеральных и газово-жидких включений, оказывающих влияние на чистоту кварца и определяющих подбор наиболее эффективных схем обогащения. По данным оптической микроскопии, основная часть минеральных и флюидных включений локализуется в межзерновом простран-



Рис. 6. Сравнение диапазонов колебаний содержаний элементов-примесей в молочно-белом кварце с показателями особо чистого кварца (HPQ) согласно спецификации товарных продуктов КГО-1 (ТУ-1997) и рекомендаций для оценки особо чистого кварца (Müller et al., 2012). Дополнительно приведены содержания примесей в кварце по IOTA-std (Sibelco...).

**Fig. 6.** Comparison of ranges of trace element contents in milky-white quartz and indicators of high-purity quartz (HPQ) according to the specification of commercial products KGO-1 (TU-1997) and recommendations for evaluating especially pure quartz (Müller et al., 2012). Trace element contents after IOTA-std (Sibelco...) are shown as addition.

стве и по трещинам; таким образом, они могут быть удалены в процессе дробления и последующей кислотной обработки.

Высокие содержания щелочей и кальция обусловлены наличием в молочно-белом кварце газово-жидких включений. Часть ГЖВ может быть удалена в процессе дробления, но присутствие в молочно-белом кварце первичных, хаотично расположенных включений требует использования при обогащении метода высокочастотной декрипитации.

Важным параметром качества кварцевого сырья является содержание титана, т.к. его повышенные концентрации могут быть связаны не только с вхождением этого элемента в структуру кварца, но и с присутствием микровключений рутила и титанита, удаление которых при обогащении невозможно. На рис. 3 видно, что содержания титана практически по всем образцам ниже аналогичных содержаний в кварце марки IOTA-std.

Железосодержащие включения, такие как гетит, магнетит и др. могут быть удалены путем электро-магнитной сепарации и последующей кислотной обработки.

Повышенные содержания Р и Са в кварце обусловлены попаданием в область абляции LA-ICP-MS субмикронных включений апатита.

Стоит отметить, что проведенные ранее предварительные работы по обогащению кварца из Наилинского месторождения (жила Толстиха) дали положительные резуль-

таты (Анфилогов и др., 2012). В этой работе предложены следующие операции по обогащению кварца: дробление и измельчение, СВЧ-декрепитация, магнитная сепарация, химическая оттирка, прокалка и агломерационная очистка, магнитная сепарация, травление в смеси плавиковой и соляной кислот, промывка и сушка.

Результаты наших исследований позволяют рекомендовать продолжение опытов по обогащению кварца из жилы Толстиха (Наилинское месторождение).

## выводы

1. Все изученные кварцево-жильные объекты являются гидротермальными жилами выполнения, с четкими границами с вмещающими породами. После формирования кварцевых жил они были подвергнуты воздействию процессов метаморфизма, результатом которого являются пластические и хрупкие деформации в кварце. Вследствие хрупкой деформации возникли трещины, разбивающие кварцевые индивиды на блоки в центральной части жил. В приконтактовой части кварцевых тел наблюдаются участки рекристаллизации. В процессе рекристаллизации за счет крупных индивидов возникли новообразованные зерна, без оптических признаков деформации, отличающие высокой степенью чистоты, не содержащие минеральных и газово-жидких включений. В наибольшей степени рекристаллизацией охвачен кварц Новотроицкого месторождения, расположенный в приконтактовой области жил, в меньшей степени кварц Наилинского месторождения; практически не подвержен рекристаллизации кварц в центральной части проявления Песчаное.

2. По данным гомогенизации первичных газово-жидких включений температура формирования кварцевых жил составляет: Новотроицкая жила — 405—270 °C; жила Толстиха (Наилинское месторождение) — 370—270 °C, жилы проявления Песчаное — 360—280 °C. Первично-вторичные и вторичные газово-жидкие включения более низкотемпературные и характеризуют вторичные процессы изменения кварцевых жил.

3. Содержания элементов-примесей в молочно-белом кварце сильно колеблются из-за присутствия минеральных и газово-жидких включений. В качестве индикатора пригодности молочно-белого кварца в качестве кварцевого сырья для получения особо чистого кварца использовано содержание Al. Верхняя граница содержания Al в кварцевых концентратах IOTA-std составляет 16.2 ppm; таким содержанием Al характеризуются 17% проб кварца из Наилинского месторождения и 31% – из Новотроицкого месторождения. Это позволяет считать кварц этих объектов потенциально пригодным в качестве сырья для получения особо чистого кварца.

4. При выборе технологии обогащения молочно-белом кварца необходимо учитывать присутствие в нем газово-жидких и минеральных включений. Наиболее перспективной, является апробированная ранее в лабораторных условиях технология обогащения молочно-белого кварца жилы Толстиха (Анфилогов и др., 2012), результаты которой необходимо заверить на более представительных пробах с более широким спектром объектов с молочно-белым кварцем.

Авторы выражают благодарность Л.Я. Кабановой за проведение петрографических исследований кварца. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Челябинской области в рамках научного проекта № 22-27-20077; в рамках Госзадания 122062100023-5.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анфилогов В.Н., Кабанова Л.Я., Игуменцева М.А., Насыров Р.Ш., Штенберг М.В., Лебедев А.С., Рыжков В.М., Ардышев П.А. Геологическое строение, петрография и технологические характеристики кварца месторождения жила Толстиха // Разведка и охрана недр. **2012**. № 12. С. 12–17. Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минера-

*Борисенко А.*С. изучение солевого состава растворов газово-жидких включении в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. **1977**. № 8. С. 16–28. Бродская Р.Л., Гётце Й., Котова Е.Л., Хайде Г. Анализ строения индивидов и агрегатов жильного кварца и оценка качества кварцевого сырья (на примере месторождений Кыштымского района, Урал) // ЗРМО. 2015. Т. 144. № 1. С. 93–100.

Бурьян Ю.И., Борисов Л.А., Красильников П.А. Кварцевое сырье — важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологических отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. № 10. С. 9–12.

Вертушков Г.Н., Борисков Ф.Ф., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Соколов Ю.А., Якшин В.И. Жильный кварц восточного склона Урала. Свердловск: СГИ, **1970**. 103 с.

*Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С.* Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. Москва, Недра, **1995**. 207 с. *Жабин А.Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Наука, **1979**. 275 с.

Захаров О.А., Пучков В.Н. О тектонической природе максютовского комплекса Уралтау // Доклады Президиуму Уфимского научного Центра Российской академии наук. Уфа, **1994**.

*Каинов В.И.* Минералогия кварцевых жил Южного Урала // Уральская летняя минералогическая школа-98. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, **1998**. 106 с.

*Кощуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии). Автореф. докт. дисс. М., **1998**. 48 с.

*Мельников Е.П.* Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца. М.: Недра, **1988**. 216 с.

Минералургия жильного кварца. Кыштымский горно-обогатительный комбинат / ред. В.Г. Кузьмин, Б.Н. Кравц. М.: Недра, **1990**. 294 с.

Паняк С.Г., Макаров А.Б., Страшненко Г.И. Особенности геологического строения и условий формирования Новотроицкого месторождения высокочистого кварца // Известия Уральского государственного горного университета. **2001**. № 13. С. 136–139.

Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Савичев А.Н. Какой жильный кварц относится к гранулированному типу? // Металлогения древних и современных океанов. **2015**. № 1. С. 191–194.

Соколов Ю.М., Мельников Е.П., Маханек Е.К., Мельникова Н.И. Минерагения метаморфогенных месторождений горного хрусталя и гранулированного кварца. Л.: Наука, **1977**. 175 с.

ТУ 5726-002-1149665-97 Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол. Москва, **1997**.

#### Trace Elements and Fluid Inclusions in Milky-White Quartz from Southern Ural Deposits

M. A. Korekina<sup>*a*</sup>, \*, A. N. Savichev<sup>*a*</sup>, D. A. Artemiev<sup>*a*</sup>, and O. A. Cherkasova<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup> South Ural Federal Research Center for Mineralogy and Geoecology, Ural Branch RAS, Miass, Russia

<sup>b</sup>South Ural State University, Miass, Russia \*e-mail: maria@mineralogy.ru

The article presents the results of the study of veins filled with milky-white quartz which are located in granite (Peschanoe manifestation), graphite-muscovite-quartz slate and graphite quartzite (Novotroitskoe deposit), serpentinized dunite, peridotite and pyroxenite (Nailinskoe deposit). Optical microscopy, LA-ICP-MS spectroscopy, and thermobarogeochemistry methods were used for the veins investigation. It was established that studied quartz is different in terms of the content and the position of fluid inclusions, the content of trace elements (especially Al, K, and Na), and formation temperatures. This is related to differences in processes of quartz aggregate recrystallization. The lowest concentrations of trace elements were found in weak recrystallized quartz from the Peschanoe manifestation and the highest ones were found in full recrystallized quartz from the Novotroitskoe deposit.

*Keywords:* milky-white quartz, trace elements, LA-ICP-MS spectroscopy, thermobarogeochemistry, enrichment

#### REFERENCES

*Anfilogov V.N., Kabanova L.Y., Nikandrova N.K., Igumentceva M.A.* Geological structure and genesis of quartz veins in the Ufalei complex exemplified by the vein 2136. *Doklady Earth Sci.* **2016**. Vol. 466. N 2. P. 109–112.

Anfilogov V.N., Kabanova L.Ya., Igumentseva M.A., Nasyrov R.Sh., Shtenberg M.V., Lebedev A.S., Ryzhkov V.M., Ardyshev P.A. Geological structure, petrography and technological characteristics of quartz from the Tolstikha vein deposit. *Exploration and Protection of Mineral Resources.* **2012**. N 12. P. 12–17 (*in Russian*).

*Bodnar R.J., Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions. In: *Fluid inclusions in minerals: methods and applications.* Pontignana-Siena, **1994**. P. 117–130.

Borisenko A.S. Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by cryometry. Geol. Geophys. **1977**. N 8. P. 16–28 (*in Russian*).

Breiter K., Müeller A. Evolution of rare metal granitic magmas documented by quartz chemistry. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 335–346.

Brodskaya R.L., Gotze Yu., Kotova E.L., Heide G. Evolution of individuals and aggregates of the vein quartz in deposits of Kyshtym region (the Urals). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc). 2015. Vol. 144. N 1. P. 93–100 (in Russian).

Buryan Yu.I., Borisov L.A., Krasilnikov P.A. Quartz raw materials - the most important type of mineral resources for high-tech industries. *Exploration and Protection of Mineral Resources*. **2007**. N 10. P. 9–12 (*in Russian*).

Dennen W.H. Stoichiometric substitution in natural quartz. Geochim. Cosmochim. Acta. 1966. Vol. 30. P. 1235–1241.

Evstropov A.A., Buryan Yu.I., Kukhar N.S. et al. Veined quartz of the Urals in science and technology. Geology of the main deposits of quartz raw materials. Moscow: Nedra, **1995**. 207 p. (*in Russian*).

*Jung L*. High purity natural quartz. Part I: High purity natural quartz for industrial use. Part II: High purity natural quartz markets for suppliers and users. In: *Quartz Technology, Liberty Corner.* **1992**. 657 p.

Kainov V.I. Mineralogy of quartz veins of the Southern Urals. In: Ural Summer Mineralogical School-98. Yekaterinburg, **1998**. 106 p. (*in Russian*).

*Korekina M.A.* Assessment of possibility of using milky-white quartz of the Novotroitsk deposit for obtaining high-purity quartz, South Urals. *Bull. Tomsk Polytech. Univers. Geo assets engineering.* **2021**. Vol. 332. N 8. P. 99–08.

*Koschug D.G.* Structural impurities and typomorphism of quartz (according to EPR spectroscopy): D.Sc. diss. syn. Moscow, **1998**. 48 p. (*in Russian*).

*Melnikov E.P.* Geology, genesis and industrial types of quartz deposits. Moscow: Nedra, **1988**. 216 p. (*in Russian*).

*Minerallurgy* of vein quartz. Kyshtym Mining and Processing Plant / ed. V.G. Kuzmin, B.N. Kravts. Moscow: Nedra, **1990**. 294 p. (*in Russian*).

Müller A., Ihlen P.M., Wanvik J.E., Fle B. High-purity quartz mineralisation in kyanite quartzites, Norway. Miner. Deposit. 2007. Vol. 42. P. 523–535.

*Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M.* Petrological and chemical characterisation of high-purity quartz deposits with examples from Norway. In: *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. New York: Springer, **2012**. P. 71–119.

*Panyak S.G., Makarov A.B., Strashnenko G.I.* Features of the geological structure and formation conditions of the Novotroitskoye deposit of high-purity quartz. *News Ural State Mining Univer.* **2001**. N 13. P. 136–139 (*in Russian*).

Polenov Yu.A., Ogorodnikov V.N., Savichev A.N. What vein quartz belongs to the granular type? In: *Metallogeny of ancient and modern oceans.* **2015**. N 1. P. 191–194 (*in Russian*).

Ryzhkov V.M., Igumentseva M.A., Shtenberg M.V. Technology for quality assessment of quartz raw materials. In: Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Proc. 10th Russian Youth Sci. Conf. Ekaterinburg, Russia, May 27–June 1, 2019. Springer, 2020. P. 195–199.

Sibelco – кварц высокой чистоты IOTA® Возможности, качество, ресурсы, исследования и разработки. URL: https://www.sibelco.com/materials/quartz/.

Sokolov Yu.M., Melnikov E.P., Makhanek E.K. Minerageny of metamorphogenic deposits of rock crystal and granulated quartz. Leningrad: Nauka, **1977**. 175 p. (*in Russian*).

TU 5726-002-1149665-97 Quartz concentrates from natural quartz raw materials for fusing quartz glasses. Moscow, **1997** (*in Russian*).

*Vertushkov G.N., Boriskov F.F., Emlin E.F.* Vein quartz of the eastern slope of the Urals. Sverdlovsk, **1970**. 103 p. (*in Russian*).

Zakharov O.A., Puchkov V.N. On the tectonic nature of the Maksyutovsky complex of the Uraltau. Rep. Presidium Ufa Sci. Center RAS. Ufa, **1994** (in Russian).

Zaykov V.V., Melekestseva I.Y., Zaykova E.V., Kotlyarov V.A., Kraynev Y.D. Gold and platinum group minerals in placers of the South Urals: Composition, microinclusions of ore minerals and primary sources. Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 85. P. 299–320.

Zhabin A.G. Ontogeny of minerals. Aggregates. Moscow: Nauka, 1979. 275 p. (in Russian).

# МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

# ФОРСТЕРИТ ИЗ ИТКУЛЬСКОГО ГИПЕРБАЗИТОВОГО МАССИВА (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ИЛИ ЕЩЕ РАЗ О ГЛИНКИТЕ

© 2022 г. Д. члены Ю. В. Ерохин<sup>1,</sup> \*, А. В. Захаров<sup>1</sup>, В. С. Пономарев<sup>1</sup>, Д. А. Петров<sup>2</sup>, С. Ю. Кропанцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

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

\*e-mail: erokhin-yu@yandex.ru

\*\*e-mail: da-petrov@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2022 г. После доработки 18.07.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

Изучена минералогия оливиновых жил из Иткульского гипербазитового массива (Южный Урал), сложенных форстеритом в ассоциации с тальком, магнетитом и магнезитом. Иткульский оливин, который в 1847 г. определили как новый минерал — глинкит, является форстеритом с содержанием фаялитового компонента 16.5%. Показано, что порода, слагающая жилы, является метасоматическим оливинитом, сформированным за счет вмещающего серпентинита под влиянием рядом расположенной гранитной интрузии. Высказано предположение, что из-за визуального сходства иткульского форстерита с уральским демантоидом, последний в течение продолжительного времени назывался "хризолитом" или "уральским хризолитом".

*Ключевые слова:* форстерит, глинкит, метасоматический оливинит, Иткульский гипербазитовый массив, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522050033

#### введение

Находки крупных выделений форстерита (хризолита), пригодных для ювелирного дела, являются редкостью в природе, особенно для Урала, который испытал многостадийные геолого-тектонические преобразования. При этом магнезиальный оливин, как породообразующий минерал, слагает дуниты, оливиниты, гарцбургиты, верлиты и многие другие ультраосновные породы в гипербазитовых массивах, в большинстве случаев подверженных процессам серпентинизации.

Глинкит, найденный в середине позапрошлого века на Южном Урале вблизи озера Иткуль, является редким примером хорошей сохранности оливина. Сначала его определили как новый минерал (Романовский, 1847), но практически сразу установили, что минерал является магнезиальным оливином — хризолитом (Beck, 1847). Тем не менее, термин "глинкит" продолжил свое существование в отечественной и европейской научной литературе. Предлагаемая работа посвящена детальному изучению минералогии оливиновых жил из Иткульского гипербазитового массива.

## КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЛИНКИТА

Открытие иткульского оливина приписывается Н.П. Барботу-де-Марни (Кокшаров, 1867). Он указывал, что минерал был найден в 1846 г. на г. Иткуль вблизи одноименной деревни, расположенной на берегу озера с таким же названием. Здесь необходимы пояснения. Дело в том, что Николай Павлович Барбот-де-Марни (1832–1877) в 1846 г. был студентом Санкт-Петербургского горного института (он окончил его в 1852 г.) и, по всей видимости, привез на определение непонятные образцы с Южного Урала. На тот момент отец студента, Павел Николаевич Барбот-де-Марни (1807–1857) уже много лет исполнял обязанности смотрителя южноуральских заводов (Миасского, Златоустовского, Кусинского и др.) и, кроме того, возглавлял так называемые "цветные" партии, которые занимались поисками самоцветов на Южном Урале. При его участии были открыты различные минеральные копи, в том числе известная Шишимская копь (Долгов и др., 2007). Надо полагать, что "цветная" партия работала и в районе оз. Иткуль, и отец передал сыну непонятные камни для их дальнейшего определения в Санкт-Петербурге.

В 1847 г. Г.Д. Романовский, исследовавший физические свойства минерала, сделал вывод, что это новый минеральный вид и предложил его назвать "глинкитом" в честь главного начальника уральских горных заводов, генерала от артиллерии Владимира Андреевича Глинки (1790–1862) (Романовский, 1847). В том же году В.В. Бек провел полный химический анализ глинкита и установил, что минерал все же является магнезиальным оливином – хризолитом (Веск, 1847). Спустя два года он же представил более полное исследование минерала (Бек, 1849). Одновременно к такому же выводу пришел Р. Герман, который разложил глинкит в кислотах и также получил полный химический анализ минерала (Негтапп, 1849). В 1865 г. П.В. Еремеев представил на собрании Императорского минералогического общества описание кристалла глинкита (в настоящее время образец с этим кристаллом экспонируется в Горном музее СПбГУ). К сожалению, публикация этого описания была краткой и не содержала чертежей кристалла (Еремеев, 1866). В 1867 г. Н.Н. Кокшаров, описывая разные хризолиты, установленные в пределах Российской империи, дал наиболее полную сводку по глинкиту (Кокшаров, 1867). Далее более века изучения иткульского оливина не проводилось.

Интересно, что глинкит упоминался практически во всех дореволюционных минералогических сводках или учебниках по минералогии (Медведев, 1863; Лебедев, 1890; Николаев, 1912, и др.). В советское время это название уже не использовалось (Нечаев, 1931; Бетехтин, 1949; Годовиков, 1983, и др.). По всей видимости, дело заключалось в цензуре, благодаря которой вымарывалось любое упоминание глинкита, названного в честь царского генерала.

Вспомнили о глинките только в 1972 г., когда в монографии "Минералы" он был упомянут под расплывчатым термином "измененный оливин" (Минералы..., 1972). В 1976 г. Д.Д. Штейнберг рассматривал иткульскую находку как пример развития тальколивиновых пород — продуктов прогрессивного метаморфизма ультрабазитов (Штейнберг, 1976). В 1986 г. в известной монографии Н.П. Юшкина с коллегами термин "глинкит" был упомянут в разделе "дискредитированные или излишние названия минералов" как синоним терминов "оливин" и "хризолит" (Юшкин и др., 1986). В 1991 г. А.С. Варлаков и А.Н. Раевский провели наиболее полное на тот момент исследование глинкита. Они опубликовали результаты химического анализа минерала, данные рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии (Варлаков, Раевский, 1991). С тех пор иткульский оливин больше не изучался. В наше время в известной геммологической энциклопедии (Буканов, 2008) термин "глинкит" почемуто стал синонимом фаялита, а в не менее известном минералогическом словаре (Кривовичев, 2008) — синонимом фаялита или форстерита.

На данный момент иткульское проявление оливина в ограниченных объемах разрабатывается местными любителями камня, которые добывают ювелирные блоки глинкита и гранят их на продажу.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все аналитические исследования были выполнены в Институте геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН в лаборатории Физико-химических методов исследования (г. Екатеринбург).

Химический анализ минералов выполнялся на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (аналитик Н.Н. Фаррахова). Для калибровки анализов использовались сертифицированные стандарты эталонных минералов. Состав некоторых минералов анализировался с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (аналитик Л.В. Леонова). На этом же приборе были получены изображения минералов в режиме обратно-рассеянных электронов.

Рентгенофазовое изучение минералов проведено на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu (аналитик О.Л. Галахова). Условия съемки: медное излучение, V = 40 kV, I = 30 mA, размер шага  $-0.02^{\circ}$ .

#### МЕСТО ОТБОРА ОБРАЗЦОВ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ОБЪЕКТА

Озеро Иткуль расположено на севере Челябинской области примерно в 20 км восточнее г. Верхний Уфалей. Выходы оливина, как уже ранее сообщал А.С. Варлаков (Варлаков, Раевский, 1991; Варлаков и др., 1998), обнаружены не на горе Иткуль, как писали исследователи царской эпохи, а на горе Вишнёвая, которая расположена в 1.5 км восточнее озера Иткуль (рис. 1, *a*).

В геологическом плане гора Вишнёвая целиком сложена антигоритовыми серпентинитами, местами карбонатизированными и оталькованными, которые залегают в метаморфических породах среднерифейской иткульской свиты (Калугина и др., 2017). Этот блок серпентинитов размером около 3 км является фрагментом альпинотипного Иткульского гипербазитового массива, основное тело которого располагается на восточном берегу озера Иткуль. Гипербазитовый массив вытянут вдоль восточного берега озера, он имеет длину 8 км при ширине до 2 км. В восточной и северной части массива серпентиниты прорываются небольшими телами гранитоидов карбонового возраста (рис. 1,  $\delta$ ). В западной части — содержат большое количество рудопроявлений хромититов (Перевозчиков и др., 2000), многие из которых отрабатывались еще в царское время.

В южной части горы Вишнёвая (она наиболее свободная от растительности, рис. 2) наблюдаются многочисленные закопушки и ямы, в том числе и старинные, размером до 5–6 м в длину и 1–2 м в глубину (рис. 3). При этом отдельные выработки отмечаются по всей территории горы. На данный момент оливин в небольшом количестве добывается в южной части возвышенности. Нами для изучения были отобраны образцы из современной выработки (координаты: N 56°15′91.4″, E 60°59′64.3″), где среди будинированных серпентинитов отчетливо наблюдаются оливиновые жильные тела в обрамлении крупночешуйчатого талька и изредка карбоната (рис. 4). Во вмещающих серпентинитах на контакте с жилами отмечается оливинитизация. Мощность жил обычно не превышает 10 см, а раздувах достигает 30 см. В местах пересечения жил и в раздувах встречаются кристаллы оливина размером до 10-15 см в агрегате талька (рис. 5). Кроме оливиновых жил, в антигоритовых серпентинитах горы Вишнёвой отмечаются клинохлоровые и тремолитовые жилы мощностью до 10 см.



**Рис. 1.** Место находки глинкита (обозначено звездочкой) на горе Вишневая в окрестностях озера Иткуль: a – топографическая карта,  $\delta$  – схема геологического строения (по: Калугина и др., 2017).

1 – серпентиниты, тальк-карбонатные породы (O<sub>1-2</sub>); 2 – амфиболитизированное габбро (RF<sub>2</sub>); 3 – граниты (C<sub>1-2</sub>); 4 – микроамфиболиты, плагиосланцы (нижнеиткульская свита, RF<sub>2</sub>); 5 – плагиосланцы, микроамфиболиты, кварциты (верхнеиткульская свита, RF<sub>2</sub>); 6 – амфиболиты, мигматиты, плагиогнейсы (черновская свита, PR<sub>1</sub>).

**Fig. 1.** The location of glinkite (indicated by a star) on the Vishnevaya Mount in the vicinity of the Itkul Lake: a – topographic scheme,  $\delta$  – geological scheme (after: Kalugina et al., 2017).

*I* – serpentinites, talc-carbonate rocks ( $O_{1-2}$ ); *2* – amphibolized gabbro ( $RF_2$ ); *3* – granites ( $C_{1-2}$ ); *4* – microamphibolites, plagioschists (Lower Itkul Formation,  $RF_2$ ); *5* – plagioschists, microamphibolites, quartzites (Upper Itkul Formation,  $RF_2$ ); *6* – amphibolites, migmatites, plagiogneisses (Chernovskaya suite,  $PR_1$ ).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведенных исследований оказалось, что оливиновые жилы сложены форстеритом в ассоциации с тальком, магнетитом и магнезитом. Из вторичных минералов отмечаются гидроксиды железа.

Форстерит — главный минерал жильных тел, где он образует сплошные сливные разнозернистые агрегаты темно-зеленого до желтовато-зеленого цвета с размером зерен от 1 мм до 5—6 см. С поверхности оливин имеет коричневую окраску за счет процессов выветривания. На контакте с жилами в серпентинитах отмечается образование короткопризматических метакристаллов оливина желтовато-зеленого цвета размером до 1 см.

Отдельные кристаллы оливина встречаются в жилах в агрегатах талька. Они отличаются более светлой желто-зеленой окраской, прозрачностью и имеют сильную трещиноватость. За редким исключением индивиды характеризуются плохой огранкой с матовым отблеском от граней. В собраниях местных коллекционеров иногда встречаются крупные плохо образованные кристаллы размером до 20 см по удлинению (рис. 6). На рис. 7 вычерчен идеализированный кристалл оливина по совокупным данным П.В. Еремеева и А.С. Варлакова с учетом наших замеров, выполненных для наиболее хорошо ограненных индивидов. Огранка оливина представлена комбинацией пинакоидов –  $b{010}$ ,  $c{001}$ , ромбических призм –  $m{110}$ ,  $s{120}$ ,  $d{101}$ ,  $k{021}$  и ромбиче-



**Рис. 2.** Южная сторона горы Вишнёвой. Фото С.Ю. Кропанцева. **Fig. 2.** South side of the Vishnevaya Mount. Photo by S.Yu. Kropantsev.



**Рис. 3.** Старинная копь на хризолит. Фото Ю.В. Ерохина. **Fig. 3.** Ancient mine on chrysolite. Photo by Yu.V. Erokhin.

ской дипирамиды – *e*{111}. Полученный кристалл характерен для магнезиальных оливинов (Минералы..., 1972).

В ранних работах, посвященных этому минералу (Ферсман, 1962, и др.), считалось, что иткульский оливин малопрозрачный и не заслуживает внимания как ограночный материал. А.С. Варлаков (Варлаков, Раевский, 1991; Варлаков и др., 1998) упоминал, что кристаллы оливина хоть и прозрачные (рис. 8, a), но сильно трещиноватые и поэтому как ювелирное сырье рассматриваться не могут. Как оказалось, у больших кристаллов трещиноватость имеет крупную сетку и отдельные блоки достигают размеров до 2–3 см, поэтому местные любители камня добывают и гранят ювелирный форстерит, т.е. хризолит. Обрабатывают оливин в виде классической бриллиантовой огранки (рис. 8,  $\delta$ ), т.к. данная форма позволяет максимально выгодно показать высокую дисперсию камня.



**Рис. 4.** Оливиновая (Ol) жила, почти без талька, в серпентините (Spt). Фото Ю.В. Ерохина. **Fig. 4.** Olivine (Ol) vein, almost without talc, in serpentinite (Spt). Photo by Yu.V. Erokhin.



**Рис. 5.** Кристалл оливина (Ol) в массе талька (Ta) в серпентините (Spt). Фото Ю.В. Ерохина. **Fig. 5.** Olivine crystal (Ol) in a mass of talc (Ta) in serpentinite (Spt). Photo by Yu.V. Erokhin.

Рентгенограмма минерала полностью соответствует форстериту и содержит следующие основные отражения: *d*, Å (*I*) – 2.773 (100), 2.517 (75), 2.463 (71), 1.483 (51), 3.893 (49), 1.752 (42), 5.115 (41). Рассчитанные параметры элементарной ячейки:  $a = 4.775 \pm 0.005$  Å,  $b = 10.232 \pm 0.007$  Å,  $c = 6.003 \pm 0.006$  Å, что близко к ранее полученным определениям (Варлаков, Раевский, 1991).

По химическому составу оливин в жилах является форстеритом с содержанием фаялитовой компоненты 16.5%, что полностью согласуется с данными А.С. Варлакова и достаточно сильно отличается от аналитики царского времени (табл. 1, ан. 1–3). Из постоянных примесей в оливине отмечается только марганец (MnO до 0.3 мас. %). Ранее отмечавшиеся примеси никеля (Hermann, 1849) и алюминия (Варлаков, Раевский, 1991) в наших анализах не установлены.

Форстерит из приконтактовых антигоритовых серпентинитов является менее железистым и содержит 14% фаялитовой компоненты (табл. 1, ан. 4–5). В нем отмечается незначительная примесь марганца (MnO до 0.1 мас. %) и следы кальция.



**Рис. 6.** Крупный, плохо образованный кристалл оливина размером около 20 см по удлинению. Фото А.В. Захарова.

Fig. 6. Large poorly formed olivine crystal up to 20 cm in length. Photo by A.V. Zakharov.

Тальк, наряду с форстеритом, является главным минералом жильных тел, а также встречается в приконтактовых антигоритовых серпентинитах. В жилах он местами преобладает над оливином, местами практически полностью исчезает. Тальк облекает агрегаты оливина в виде чешуйчатых скоплений, ориентированных согласно с зальбандами жилы. При выкалывании образцов с оливином вмещающий серпентинит легко отслаивается. Это, кстати, привело к путанице в литературе относительно того, в каких же породах был обнаружен иткульский оливин. Так, во многих минералогических сводках, в том числе и современных, утверждается, что глинкит встречается в тальковых сланцах (Медведев, 1863; Лебедев, 1890; Штрюбель, Циммер, 1987, и др.), а не в серпентинитах.

Тальк в оливиновых жилах представлен, как минимум, двумя генерациями, первая — сингенетичная оливину, т.к. образует индукционные грани с кристаллами форстерита и вростки в них. Вторая генерация количественно преобладает и является более поздней, т.к. этот тальк замещает кристаллы форстерита в виде параллельно-чешуйчатого агрегата (рис. 9, *a*) и образует полные псевдоморфозы по индивидам магнезита (рис. 9,  $\delta$ ). Окраска талька варьирует от белой до слабо-зеленоватой и с перламутровым блеском на плоскостях весьма совершенной спайности. Размер чешуй достигает 10 см.

Рентгенограмма минерала полностью отвечает эталону талька и содержит следующие основные отражения: d, Å (I) – 9.421 (100), 3.124 (95), 4.688 (74), 1.872 (52), 1.559 (31), 1.336 (26). Рассчитанные параметры элементарной ячейки:  $a = 5.279 \pm 0.006$  Å,  $b = 9.651 \pm 0.004$  Å,  $c = 5.260 \pm 0.007$  Å,  $\alpha = 103.02^{\circ}$ ,  $\beta = 119.45^{\circ}$ ,  $\gamma = 84.19^{\circ}$ .

По химическому составу (табл. 2, ан. 1–5) тальк в оливиновых жилах достаточно чистый и из постоянных примесей содержит немного железа (FeO до 1.8 мас. %), т.е. не более 3.5% минала миннесотаита. Из других примесей изредка отмечаются хром ( $Cr_2O_3$  до 0.2 мас. %) и титан (TiO<sub>2</sub> до 0.1 мас. %). Тальк из вмещающих приконтакто-



Рис. 7. Идеализированный кристалл оливина. Индексы граней даны в тексте. Fig. 7. Idealized olivine crystal. Face indices are given in the text.



**Рис. 8.** Хризолит с горы Вишнёвая: *a* – обломок кристалла, размером до 2 см, *б* – бриллиантовая огранка, диаметр около 1 см, масса примерно 2 карата. Фото С.Ю. Кропанцева.

**Fig. 8.** Chrysolite from the Vishnevaya Mount: a – fragment of a crystal up to 2 cm in size,  $\delta$  – brilliant cut, about 1 cm in diameter, weight about 2 carats. Photo by S.Yu. Kropantsev.

вых антигоритовых серпентинитов менее железистый (FeO 1.4–1.6 мас. %), но при этом содержит больше примесей (табл. 2, ан. 6).

Магнезит встречается как во вмещающих антигоритовых серпентинитах, так и в оливиновых жилах, где в основном приурочен к зальбандам. Он образует как мелко-

N⁰	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	NiO	FeO <sub>общ</sub>	MnO	MgO	CaO	Сумма
1	39.50	0.03	_	_	_	15.75	0.22	44.30	_	99.80
2	39.48	_	0.05	_	_	15.48	0.27	44.44	0.01	99.73
3	39.56	0.06	-	_	-	15.83	0.26	44.83	_	100.54
4	40.13	_	0.04	_	_	13.16	0.09	46.14	0.01	99.57
5	40.00	_	_	_	_	13.53	0.13	46.68	0.01	100.36
6	39.21	—	—	—	—	17.44	—	44.06	сл.	100.71
7	40.04	_	_	_	0.15	17.58	_	42.60	_	100.37
8*	38.80	сл.	_	0.46	_	15.62	0.36	45.04	_	100.83
	Кристаллохимические формулы в расчете на 4 атома кислорода									
1	$(Mg_{1.67}Fe_{0.33}Mn_{0.01})_{\Sigma=2.01}[Si_{1.00}O_4], Fa_{16.5}$									
2	$(Mg_{1.67}Fe_{0.33}Mn_{0.01})_{\Sigma=2.01}[Si_{1.00}O_4], Fa_{16.5}$									
3			(M	g <sub>1.67</sub> Fe <sub>0.3</sub>	$_{3}Mn_{0.01})$	E=2.01 [Si <sub>0.</sub>	<sub>99</sub> 0 <sub>4</sub> ], Fa	16.5		
4				(Mg <sub>1.72</sub> F	$Fe_{0.28})_{\Sigma=2}$	.00[Si <sub>1.00</sub> C	D <sub>4</sub> ], Fa <sub>14</sub>			
5	$(Mg_{1.73}Fe_{0.28})_{\Sigma=2.01}[Si_{0.99}O_4], Fa_{14}$									
6	$(Mg_{1.65}Fe_{0.37})_{\Sigma=2.02}[Si_{0.99}O_4], Fa_{18.5}$									
7	$(Mg_{1.60}Fe_{0.37})_{\Sigma=1.97}[Si_{1.01}O_4], Fa_{18.5}$									
8	$(Mg_{1.67}Fe_{0.33}Mn_{0.01})_{\Sigma=2.01}[(Si_{0.97}Al_{0.03}Fe_{0.01}^{3+})_{\Sigma=1.01}O_4], Fa_{16.5}$									

**Таблица 1.** Химический состав форстерита (мас. %) из Иткульского массива **Table 1.** Chemical composition of forsterite (wt %) from the Itkul massif

Примечание. Анализы: 1–5 наши данные (1–3 – кристалл оливина из жилы, 4–5 – оливин в околожильном серпентините), 6 – данные (Веск, 1847), 7 – данные (Hermann, 1849), 8 – данные (Варлаков, Раевский, 1991). \* – проба характеризуется содержаниями Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30 мас. %, П.п.п. 0.20 мас. %, H<sub>2</sub>O 0.05 мас. %.

зернистые скопления, так и отдельные метакристаллы в виде ромбоэдров, размером до 5–6 см. Окраска карбоната — светло-серая до белой, с поверхности за счет процессов выветривания он становится коричневым. По химическому составу карбонат соответствует железистому магнезиту. В оливиновых жилах он слабожелезистый (FeO до 5.8 мас. %) и



**Рис. 9.** Вторичный тальк (a – тальк, замещающий оливин, размер образца 10 см,  $\delta$  – тальковая псевдоморфоза по магнезиту, длина индивида 3.5 см). Фото В.С. Пономарева.

Fig. 9. Secondary talc (a – talc which replaces olivine, sample up to 10 cm,  $\delta$  – talc pseudomorphose after magnesite, length of crystal 3.5 cm). Photo by V.S. Ponomarev.

N⁰	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>общ</sub>	MnO	MgO	CaO	Сумма
1	62.11	_	0.02	0.02	1.41	0.01	30.36	0.01	93.94
2	62.54	0.06	0.01	0.03	1.74	_	30.26	0.01	94.65
3	62.27	_	_	0.02	1.87	_	30.91	0.01	95.08
4	62.37	_	0.16	0.02	1.84	_	30.36	0.03	94.78
5	61.96	_	0.06	0.02	1.78	0.03	30.18	0.04	94.07
6	62.33	0.02	0.05	0.02	1.63	0.05	30.25	0.02	94.37
	Кристаллохимические формулы в расчете на 7 катионов								
1	$(Mg_{2.92}Fe_{0.08})_{\Sigma=3.00}[Si_{4.00}O_{10}](OH)_2$								
2	$(Mg_{2.89}Fe_{0.10})_{\Sigma=2.99}[Si_{4.01}O_{10}](OH)_2$								
3	$(Mg_{2.93}Fe_{0.10})_{\Sigma=3.03}[Si_{3.97}O_{10}](OH)_2$								
4	$(Mg_{2.90}Fe_{0.10}Cr_{0.01})_{\Sigma=3.01}[Si_{3.99}O_{10}](OH)_2$								
5			(Mg <sub>2.90</sub> F	$(e_{0.10})_{\Sigma=3.}$	00[Si <sub>4.00</sub> O	<sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>			
6			(Mg <sub>2.90</sub> F	$e_{0.09})_{\Sigma=2.}$	99[Si <sub>4.01</sub> C	010](OH)2	!		

**Таблица 2.** Химический состав талька (мас. %) из Иткульского массива **Table 2.** Chemical composition of talc (wt %) from the Itkul massif

Примечание. Анализы 1-5 - тальк из жилы с оливином, 6 - тальк в околожильном серпентините.

имеет следующую кристаллохимическую формулу –  $(Mg_{0.92}Fe_{0.07}Ca_{0.01})_{\Sigma = 1.00}[CO_3]$ . В антигоритовых серпентинитах карбонат более железистый (FeO до 11.6 мас. %) с кристаллохимической формулой –  $(Mg_{0.86}Fe_{0.14})_{\Sigma = 1.00}[CO_3]$ . Кроме железа и кальция в этом магнезите отмечаются небольшие примеси марганца (MnO до 0.3 мас. %) и никеля (NiO до 0.2 мас. %).

*Магнетит*, так же как и карбонат, встречается во вмещающих антигоритовых серпентинитах и в самих оливиновых жилах, где он образует включения в форстерите (рис. 10) и кристаллы размером до 1 см в тальке. Мелкие кристаллы обычно представлены только октаэдром, на более крупных индивидах появляется дополнительная грань ромбододекаэдра. Цвет минерала – черный, с поверхности замещается рыхлым коричневым агрегатом гидроокислов железа.

По химическому составу (табл. 3, ан. 1–5) магнетит в оливиновых жилах чистый и хорошо пересчитывается на эталонную кристаллохимическую формулу. Из примесей отме-



**Рис. 10.** Включения магнетита (Mgt) в оливине (Fo) и тальке (Ta). Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 10. Magnetite (Mgt) inclusions in olivine (Fo) and talc (Ta). BSE images.

N⁰	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Al_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	NiO	CoO	MnO	MgO	Сумма
1	0.24	0.12	0.17	0.05	68.32	30.09	0.28	0.18	_	0.38	99.84
2	0.12	0.12	0.12	0.05	68.14	29.48	0.33	0.12	0.06	0.54	99.09
3	0.27	0.10	0.09	—	68.23	29.99	0.28	0.10	0.01	0.47	99.55
4	0.22	0.14	0.09	0.04	68.69	30.07	0.29	0.18	0.03	0.42	100.17
5	0.17	0.06	0.18	0.02	69.18	29.41	0.34	0.14	0.03	0.88	100.41
6	_	0.15	11.40	0.05	57.61	28.68	0.58	0.11	0.15	1.03	99.76
	Кристаллохимические формулы в расчете на 4 атома кислорода										
1	$(Fe_{0.97}^{2+}Mg_{0.02}Ni_{0.01})_{\Sigma=1.00}(Fe_{1.98}^{3+}Cr_{0.01}Ti_{0.01})_{\Sigma=2.00}O_4$										
2	$(Fe_{0.96}^{2+}Mg_{0.03}Ni_{0.01})_{\Sigma=1.00}Fe_{1.99}^{3+}O_4$										
3	$(Fe_{0.97}^{2+}Mg_{0.03}Ni_{0.01})_{\Sigma=1.01}(Fe_{1.98}^{3+}Ti_{0.01})_{\Sigma=1.99}O_4$										
4	$(Fe_{0.97}^{2+}Mg_{0.02}Ni_{0.01})_{\Sigma=1.00}(Fe_{1.98}^{3+}Ti_{0.01})_{\Sigma=1.99}O_4$										
5	$(Fe_{0.94}^{2+}Mg_{0.05}Ni_{0.01})_{\Sigma=1.00}(Fe_{1.99}^{3+}Cr_{0.01}Ti_{0.01})_{\Sigma=2.01}O_4$										
6	$(Fe_{0.91}^{2+}Mg_{0.06}Ni_{0.02}Mn_{0.01})_{\Sigma=1.00}(Fe_{1.66}^{3+}Cr_{0.34})_{\Sigma=2.00}O_4$										

**Таблица 3.** Химический состав магнетита (мас. %) из Иткульского массива **Table 3.** Chemical composition of magnetite (wt %) from the Itkul massif

Примечание. Анализы: 1-5 – включения в оливине, 6 – включения в серпентините.

чаются магний (MgO до 0.9 мас. %), никель (NiO до 0.3 мас. %), титан (TiO<sub>2</sub> до 0.3 мас. %), кобальт (CoO до 0.2 мас. %), хром (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.2 мас. %) и ванадий (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 0.1 мас. %). Суммарное содержание примесей не превышает 2 мас. %, содержание магнетитового минала варьирует в пределах 93-96%.

При этом магнетит из вмещающих антигоритовых серпентинитов (табл. 3, ан. 6) резко отличается по составу и содержит примесь хрома ( $Cr_2O_3$  до 11.4 мас. %, хромитовый минал до 17%). Из других примесей в составе магнетита присутствует магний (MgO до 1.0 мас. %), никель (NiO до 0.6 мас. %), марганец (MnO до 0.2 мас. %), ванадий ( $V_2O_3$  до 0.2 мас. %) и кобальт (CoO до 0.1 мас. %). Можно предположить, что хромсодержащий магнетит образовался в результате замещения акцессорного хром-шпинелида.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

О генезисе иткульского оливина существует два мнения: (1) это тальк-оливиновые породы – продукты прогрессивного метаморфизма ультрабазитов (Штейнберг, 1976), (2) или уникальные гидротермальные жилы оливина (Варлаков, Раевский, 1991; Варлаков и др., 1998). Первую гипотезу аргументировано критиковал А.С. Варлаков. Он указывал, что для оливина из тальк-оливиновых пород характерна пониженная железистость (Fa 10–11%), и эти породы не образуют жильных тел. Можно добавить, что тальк-оливиновые породы в гипербазитовых массивах наряду с магнетитом всегда содержат амфиболы и хлорит (Вахрушева и др., 2017, и др.), чего не отмечается в иткульских оливиновых жилах.

Мы придерживаемся гипотезы о гидротермальном генезисе иткульского оливина. Как известно, месторождения ювелирного оливина (хризолита) встречаются исключительно в основных (базальтоиды) и ультраосновных (кимберлиты, щелочно-ультраосновные породы и альпинотипные гипербазиты) породах и связанных с ними россыпях. При этом выделяются три генетических класса месторождений — магматический, гидротермальный и россыпной (Киевленко, 2001). С иткульским оливином лучше всего соотносится хризолит гидротермального типа из альпинотипных гипербазитов, как недавно отмечал С.В. Соколов (2019).

Наши наблюдения показывают, что жилы на горе Вишнёвая сложены сплошным зернистым агрегатом форстерита с многочисленными включениями магнетита, который можно назвать горной породой — оливинитом (метасоматического генезиса). Ее образование, вероятно, связано с влиянием гранитных интрузий, которые отмечаются в пределах Иткульского гипербазитового массива. Под воздействием высокотемпературных флюидов, циркулировавших по тектонически раздробленным серпентинитам, происходило преобразование ультраосновных пород. Это подтверждается развитием вторичного форстерита в приконтактовых антигоритовых серпентинитах.

Иткульское проявление оливина можно сравнить с известным месторождением хризолита на о. Зебергет (ныне о. Сент-Джонс), расположенном в Красном море вблизи восточного побережья Египта. Найденные здесь кристаллы хризолита исключительны по своим размерам и чистоте, они добывались с древних времен вплоть до середины прошлого века (Gübelin, 1981). Ювелирный хризолит о. Зебергет встречается исключительно в жилах оливинита, которые достигают мощности 1 м и секут вмещающие слабо серпентинизированные перидотиты (шпинелевые лерцолиты, гарцбургиты и дуниты), а последние в свою очередь зажаты между блоками метаморфических гнейсов Нубийского докембрийского щита. Жилы оливинитов сопряжены с тектоническими зонами и состоят из очень крупных пластинчатых кристаллов оливина (размером до 20 см) коричневого цвета, в интерстициях которых располагается антигорит. В жилах отмечаются многочисленные полости, которые иногда содержат чистые, прозрачные кристаллы зеленого хризолита (Kurat et al., 1993) с газово-жидкими включениями, которые гомогенизируются в диапазоне от 750–900 °C (Maaskant, 1986).

Находка ювелирного форстерита на Южном Урале привела к тому, что другой драгоценный камень — демантоид продолжительное время назывался "хризолитом" или "уральским хризолитом".

Как известно, Н.Г. Норденшельд открыл демантоид на рубеже 1853–1854 гг., а увидел он и описал этот гранат (или как его на тот момент называли - "алмазо-уваровит") в шлихах из Телянской золотоносной россыпи в экспозиции Нижнетагильского заводского музея (Кропанцев, 2019; Kropantsev, 2020). Первые исследования "алмазоуваровита" начались только в 1867 г., когда учитель практической минералогии Горного института и хранитель Геологического музея В.В. Нефедьев на основании результатов исследования демантоидов в химической лаборатории Горного института отнес их к "разновидности оливина" (!?), сохранив при этом название минерала, предложенное Н.Г. Норденшельдом. Сам В.В. Нефедьев не написал о демантоиде научной статьи, а только в устной форме изложил результаты своего исследования библиотекарю Горного института Д. Планеру – составителю "Сборника вновь открытых и вновь исследованных в новейшее время минералов" (Планер, 1867). В 1870 г. П.В. Еремеев исследовал демантоиды Норденшельда методом паяльной трубки и отнес их к "необыкновенной разновидности гроссуляра" (Еремеев, 1871), а в конце 1879 г. он же на заседании Минералогического общества доложил о повторном исследовании демантоидов и установил их принадлежность к известково-железистому гранату – андрадиту (Еремеев, 1880).

О находке драгоценного камня — хризолита на Урале стало известно с 1847—1848 гг. Ювелирный форстерит из окрестностей оз. Иткуль сразу попал на рынок драгоценных камней в г. Екатеринбурге. Одновременно на тот же рынок попали мало изученные на тот момент зеленые и желто-зеленые камни (демантоиды), которые повсеместно находили при отработке золотых и платиновых россыпей в Нижнетагильском округе. Их сходство с иткульским хризолитом привело к тому, что местные крестьянестаратели и гранильщики самоцветов тоже стали называть гранат "хризолитом". После открытия в середине 1870-х гг. проявлений демантоида в окрестностях Полдневой на юге Среднего Урала (а это недалеко от оз. Иткуль), данное название за гранатом закрепилось. В результате, начиная со второй половины 70-х годов XIX века и вплоть до 50-х годов XX столетия, демантоиды на Урале именовались "хризолитами" (Кропанцев, 2019; Kropantsev, 2020). Кстати, эта путаница перекочевала и в некоторые справочные пособия. К примеру, в известной книге "Самоцветы СССР" утверждалось, что хризолит активно добывался в россыпях рек Урала (Самсонов, Туринге, 1985). И это при том, что иткульский ювелирный форстерит является единственной находкой в пределах Урала и россыпей настоящего хризолита здесь пока не обнаружено.

#### выводы

Детально изучена минералогия оливиновых жил из Иткульского гипербазитового массива. Установлено, что они сложены форстеритом в ассоциации с тальком, магнетитом и магнезитом. По проведенным замерам и совокупным данным П.В. Еремеева и А.С. Варлакова вычерчен идеализированный кристалл оливина. Показано, что порода, слагающая жилы, является метасоматическим оливинитом.

Авторы благодарны коллекционерам В.А. Волосатову и Г.И. Алексееву за возможность ознакомится с уникальными образцами, а также инженеру А.Е. Богомоловой за обработку каменного материала.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-17-00027, https://rscf.ru/project/22-17-00027/.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Бек В.В.* О хризолите (глинките), найденном на Урале // Горный журн. **1849**. № 6. С. 332–336. *Бетехтин А.Г.* Минералогия. М.: Изд-во "Красное знамя", **1949**. 957 с.

Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. СПб: Геммологический центр, 2008. 415 с.

Варлаков А.С., Раевский А.Н. Хризолит (глинкит) из района оз. Иткуль (Южный Урал) // Минер. журн. **1991**. Т. 13. № 2. С. 76–79.

Варлаков А.С., Кузнецов Г.П., Кораблев Г.Г., Муркин В.П. Гипербазиты Вишневогорско-Ильменогорского метаморфического комплекса (Южный Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, **1998**. 195 с.

Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Степанов А.Е., Богданова А.Р. Петрология и хромитоносность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **2017**. 265 с. *Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, **1983**. 647 с.

Долгов В.С., Середа М.С., Козлов А.В. Минералы Златоустовского Урала. Златоуст: ООО "ФотоМир", 2007. 208 с.

*Еремеев П.В.* Описание кристалла глинкита из музея Горного института // Записки СПб. минерал. общества. **1866**. Т. 1. С. 326–328.

*Еремеев П.В.* О демантоиде Н. Норденшельда из россыпей около Нижне-Тагильского завода на Урале // Записки СПб. минерал. общества. **1871**. Т. 6. С. 393–396.

*Еремеев П.В.* О демантоиде из окрестностей Нижнего Тагила на Урале // Записки СПб. минерал. общества. **1880**. Т. 15. С. 207.

Калугина Р.Д., Копанев В.Ф., Стороженко Е.В., Лукин В.Г., Степанов А.Е., Михалева Е.Н., Рапопорт М.С., Ильясова Г.А., Суслов Д.Л., Шуб И.З., Михайлов А.П., Глазырина Н.С., Герасименко Б.Н. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-ХХХІ. Объяснительная записка. М.: Московский филиал ВСЕГЕИ, **2017**. 180 с.

Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М.: Ассоциация "Экост", 2001. 579 с.

Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб: Изд-во СПбГУ, 2008. 556 с.

*Кропанцев С.Ю.* Место первой находки демантоида на Урале // Вестник Уральского отделения РМО. **2019**. № 16. С. 46–62.

Лебедев Г. Учебник минералогии. Часть описательная. Выпуск 1. Санкт-Петербург: Типография М. М. Стасюлевича, **1890**. 321 с.

Медведев М. Минералогия. Санкт-Петербург: Типография О. И. Бакста, 1863. 549 с.

Минералы. Силикаты с одиночными и сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами. Ред. Ф.В. Чухров. М.: Наука, **1972**. 883 с.

*Нечаев А.В.* Минералогия. М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, **1931**. 296 с.

*Николаев А.В.* К минералогии Кыштымского горного округа. Минералы Кыштымской и Каслинской дач // Труды Геологического музея им. Петра Великого Императорской академии наук. **1912**. Т. 6. С. 171–231.

Перевозчиков Б.В., Булыкин Л.Д., Попов И.И., Орфаницкий В.Л., Андреев М.И., Сначев В.И., Даниленко С.А., Черкасов В.Л., Ченцов А.М., Жарикова Л.Н., Клочко А.А. Реестр хромитопроявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала. Пермь: КамНИИКИГС, **2000**. 474 с.

*Планер Д.* Сборник вновь открытых и вновь исследованных в новейшее время минералов // Горный журн. **1867**. № 2. 390 с.

*Романовский Г.Д.* Глинкит, новый уральский минерал // Горный журн. **1847**. № 4. С. 142–144. *Самсонов Я.П., Туринге А.П.* Самоцветы СССР. М.: Недра, **1985**. 335 с.

Соколов С.В. Геологические формации, месторождения и условия образования хризолита // Геммология. Мат. 9-й научн. конф. Томск: Томский центр научно-технической информации, **2019**. С. 176–184.

Ферсман А.Е. Избранные труды. Т. VII. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 592 с.

Штейнбере Д.Д. Оливин-тальковые и оливин-антигоритовые породы – продукты метаморфизма ультрабазитов на Среднем Урале // Геология метаморфических комплексов Урала. Сборник статей. Свердловск: УФАН СССР, **1976**. Вып. 127. С. 45–48.

Штрюбель Г., Циммер З. Минералогический словарь. М.: Недра, 1987. 494 с.

*Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А.* Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, **1986**. 293 с.

#### Forsterite from the Itkul Hyperbasite Massif, Southern Urals or Once Again about Glinkite

Yu. V. Erokhin<sup>a</sup>, \*, A. V. Zakharov<sup>a</sup>, V. S. Ponomarev<sup>a</sup>,
 D. A. Petrov<sup>b</sup>, \*\*, and S. Yu. Kropantsev<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch RAS, Yekaterinburg, Russia
<sup>b</sup>Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia
\*e-mail: erokhin-yu@yandex.ru
\*\*e-mail: da-petroy@list.ru

The mineralogy of olivine veins from the Itkul hyperbasite massif, Southern Urals has been studied. These veins are composed of forsterite with minor talc, magnetite, and magnesite. Secondary minerals are iron hydroxides. Itkul olivine, which was discovered in 1847 as a new mineral – glinkite, is forsterite with a fayalite content of 16.5%. It has been shown that the rock formed the veins is metasomatic olivinite which occurred due to recrystallization of host serpentinite under influence of a nearby granite intrusion. It has been suggested that because of visual similarity of Itkul forsterite with Ural demantoid, the latter for a long time began to be called "chrysolites" or "Ural chrysolites".

*Keywords:* forsterite, glinkite, metasomatic olivinites, Itkul hyperbasite massif, Southern Urals.

#### REFERENCES

Beck W.W. Chemische Analyse des Glinkits. Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft St. Petersburg, 1847. P. 244–249.

Beck W.W. About chrysolite (glinkite) found in the Urals. Mining J. 1849. N 6. P. 332–336 (in Russian).

Betekhtin A.G. Mineralogy. Moscow: Publishing house "Red Flag", 1949. 957 p. (in Russian). Bukanov V.V. Colored stones. Encyclopedia. Saint Petersburg: Gemological Center, 2008. 415 p. (in Russian).

Dolgov V.S., Sereda M.S., Kozlov A.V. Minerals of the Zlatoust Urals. Zlatoust: PhotoMir LLC, 2007. 208 p. (in Russian).

*Eremeev P.V.* Description of a glinkite crystal from the Museum of the Mining Institute. *Zapiski Saint Petersburg Miner. Soc.* **1866**. Vol. 1. P. 326–328 (*in Russian*).

*Eremeev P.V.* About the demantoid of N. Nordenskiöld from the placers near the Nizhny Tagil plant in the Urals. *Zapiski Saint Petersburg Miner. Soc.*, **1871**. Vol. 6. P. 393–396 (*in Russian*).

Eremeev P.V. About a demantoid from the vicinity of Nizhny Tagil in the Urals. Zapiski Saint Petersburg Miner. Soc. 1880. Vol. 15. P. 207 (in Russian).

Fersman A.E. Selected works. Vol. VII. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, **1962**. 592 p. (*in Russian*).

Godovikov A.A. Mineralogy. Moscow: Nedra, 1983. 647 p. (in Russian).

*Gübelin E.* Zabargad: The ancient peridot island in the Red Sea. *Gems & Gemol.* **1981**. Vol. 17. N 1. P. 2–8.

Hermann R. Untersuchungen russischer mineralien. Journal Praktische Chemie, 1849. Vol. 46. P. 222-243.

Kalugina R.D., Kopanev V.F., Storozhenko E.V., Lukin V.G., Stepanov A.E., Mikhaleva E.N., Rapoport M.S., Ilyasova G.A., Suslov D.L., Shub I.Z., Mikhailov A.P., Glazyrina N.S., Gerasimenko B.N. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 200000. Second edition. The Sredneuralskaya series. Sheet O-41-XXXI. Explanatory note. Moscow: Moscow branch of VSEGEI, **2017**. 180 p. (*in Russian*).

Kievlenko E. Ya. Geology of gems. Moscow: Ecost Association, 2001. 579 p. (in Russian).

Krivovichev V.G. Mineralogical dictionary. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, 2008. 556 p. (in Russian).

*Kropantsev S.Yu.* Place of the first find of demantoid in the Ural]. *Bull. Ural branch Russian Miner. Soc.* **2019**. N 16. P. 46–62 (*in Russian*).

*Kropantsev S.Yu.* Demantoid from the Telyansky Klyuch deposit (Middle Urals) – is the place of the first discovery in the Urals. *News Ural State Mining University.* **2020**. N 1. P. 37–46.

Kurat G., Palme H., Embey-Isztin A., Touret J., Ntaflos T., Spettel B., Brandstatter F., Palme C., Dreibus G., Prinz M. Petrology and geochemistry of peridotites and associated vein rocks of Zabargad Island, Red Sea, Egypt. *Miner. Petrol.* **1993**. Vol. 48. P. 309–341.

Lebedev G. Textbook of mineralogy. The part is descriptive. Issue 1. Saint Petersburg: Publishing house M. M. Stasyulevich, **1890**. 321 p. (*in Russian*).

Maaskant P. Electron probe microanalysis of unopened fluid inclusions, a semiquantitative approach. Neues Jahrb. Mineral. Monatsheft. **1986**. Vol. 7. S. 297–304.

Medvedev M. Mineralogy. Saint Petersburg: Publishing house O.I. Bakst, **1863**. 549 p. (*in Russian*). Nechaev A.V. Mineralogy. Moscow-Leningrad: State Scientific and Technical Publishing House, **1931**. 296 p. (*in Russian*).

*Minerals*. Silicates with single and double silicon-oxygen tetrahedra. Ed. by F.V. Chukhrov. Moscow: Nauka, **1972**. 883 p. (*in Russian*).

Nikolaev A.V. Mineralogy of the Kyshtym mining district. Minerals of the Kyshtym and Kasli dachas. Proc. Geol. Museum Imperial Acad. Sci. 1912. Vol. 6. P. 171–231 (in Russian).

Perevozchikov B.V., Bulykin L.D., Popov I.I., Orfanitskiy V.L., Andreev M.I., Snachev V.I., Danilenko S.A., Cherkasov V.L., Chentsov A.M., Zharikova L.N., Klochko A.A. Register of chromite occurrences in alpine-type ultramafic rocks of the Urals. Perm, **2000**. 474 p. (*in Russian*).

*Planer D.* Collection of minerals which newly discovered and newly explored in recent times. *Mining J.* **1867**. N 2. 390 p. (*in Russian*).

*Romanovsky G.D.* Glinkite, a new Ural mineral. *Mining J.* **1847**. N 4. P. 142–144 (*in Russian*). *Samsonov Ya.P., Turinge A.P.* Gems of the USSR. Moscow: Nedra, **1985**. 335 p. (*in Russian*).

Shteinberg D.D. Olivine-talc and olivine-antigorite rocks are ultramafic metamorphic products in the Middle Urals. In: Geology of metamorphic complexes of the Urals. Sverdlovsk, **1976**. N 127. P. 45–48 (*in Russian*).

Strübel G., Zimmer S.H. Lexikon der Mineralogie. dtv Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG, 1982.

Sokolov S.V. Geological formations, deposits and conditions for the formation of chrysolite. In: *Gemology. Mat. 9th Sci. Conf.* Tomsk: Tomsk Center for Scientific and Technical Information, **2019**.

P. 176–184 (in Russian).

*Vakhrusheva N.V., Shiryaev P.B., Stepanov A.E., Bogdanova A.R.* Petrology of the Ray-Iz ultrabasic massif (Polar Urals) and its chromite content. Yekaterinburg, **2017**. 265 p. (*in Russian*).

*Varlakov A.S., Raevskiy A.N.* Chrysolite (glinkite) from the area of the Lake Itkul (South Ural). *Miner. J.* **1991**. Vol. 13. N 2. P. 76–79 (*in Russian*).

Varlakov A.S., Kuznetsov G.P., Korablev G.G., Murkin V.P. Hyperbasite rocks of the Vishnevogorsk-Ilmenogorsk metamorphic complex (Southern Urals). Miass: IMin UrBr RAS, **1998**. 195 p. (*in Rus-sian*).

Yushkin N.P., Ivanov O.K., Popov V.A. Introduction to topomineralogy of the Urals. Mosow: Nauka, **1986**. 293 p. (*in Russian*).

# \_ МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

## ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ПАРАСКОРОДИТЕ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМОРФОВ Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O

© 2022 г. Д. чл. С. В. Кривовичев<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Российская академия наук, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия <sup>2</sup>Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию 05.08.2022 г. После доработки 15.08.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

Методом функционала плотности с использованием программного комплекса CRYSTAL14 оптимизированы позиции атомов водорода в кристаллической структуре параскородита  $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$ . Показано, что с учетом водородной связи в структуре образуются асимметричные шестичленные циклы -Fe1-O1-H1<sup>...</sup>O3-As-O2- и восьмичленные циклы -Fe1-O1-H2...O2-Fe1-O2...H2-O1- с латеральной топологической симметрией. Расчет параметров структурной сложности скородита и параскородита и их сравнение с термодинамическими характеристиками показывает, что полиморфные модификации  $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$  в целом соответствуют правилу Гольдсмита, согласно которому метастабильные переходные полиморфы структурно проще термодинамически стабильных фаз. Скородит является стабильной фазой, тогда как параскородит метастабилен, что согласуется с выводами, сделанными в ранних работах. Кристаллизация параскородита в природных условиях зон окисления рудных месторождений может происходить за счет высокой скорости процесса его нуклеации как метастабильной фазы, т.е. стабилизацией структуры за счет кинетических факторов.

*Ключевые слова:* параскородит, скородит, водородные связи, теория функционала электронной плотности, структурная сложность, стабильность структурных типов **DOI:** 10.31857/S0869605522050057

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Скородит Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O – один из основных мышьяк-содержащих минералов, образующихся в зонах окисления рудных месторождений при разрушении арсенопирита (Majzlan et al., 2014). Этот минерал имеет важное экологическое значение как форма концентрации As в загрязненных почвах и отвалах горной промышленности. Благодаря своей низкой растворимости в водных растворах, скородит был предложен в качестве материала для иммобилизации мышьяка в условиях окружающей среды. Как минеральный вид скородит известен с начала 19-го века и был впервые описан A. Брейтгауптом (Breithaupt, 1818). В 1999 году чешские минералоги (Ondruš et al., 1999) сообщили об открытии диморфа скородита Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O с гексагональной или тригональной симметрией, который получил название "параскородит". Минерал был описан как переходная метастабильная фаза, образующаяся в зонах гипергенеза сульфидных месторождений при окислении арсенопирита. Кристаллическая структура

параскородита была расшифрована Н. Перкиацци с соавторами (Perchiazzi et al., 2004) методом порошка; позиции атомов водорода определены не были. В процессе исследования авторами работы (Perchiazzi et al., 2004) было показано, что параскородит структурно отличен от скородита и обладает иной структурной топологией, причем последняя отличается от известных структурных топологий в минералах со структурными типами варисцита и метаварисцита (Кривовичев, 2006; Kolitsch et al., 2020). В связи с нашим продолжающимся интересом в области выяснения отношений между структурной сложностью и метастабильностью полиморфов минералов (Krivovichev, 2013, 2017, 2020; Krivovichev et al., 2017; Кривовичев, 2022), в данной работе представлены результаты расчета позиций атомов водорода в параскородите методом функционала плотности и проведен сравнительный анализ структурной сложности и термодинамической стабильности в полиморфной паре "скородит-параскородит". Как будет показано, полиморфные модификации Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O соответствуют правилу Гольдсмита (Goldsmith, 1953; Кривовичев, 2022), согласно которому кинетически стабилизированные метастабильные полиморфы обладают более простыми структурами по сравнению с термодинамически стабильными фазами.

## 2. МЕТОДЫ

Расчеты методом функционала плотности (DFT) проводились с использованием программного комплекса CRYSTAL14 (Dovesi et al., 2014). В расчетах использовались полноэлектронные базисы pob-TZVP (Peintinger et al., 2013) вместе с гибридным функционалом B3LYP. Для расчетов использовалась модель кристаллической структуры параскородита, полученная в работе (Perchiazzi et al., 2004): пространственная группа  $P\overline{3}c1$ , a = 8.9232, b = 9.9296 Å, Z = 6. Начальные позиции атомов водорода были определены из общих кристаллохимических принципов. Оптимизация геометрии проводилась при зафиксированных параметрах элементарной ячейки и координатах неводородных атомов. Сходимость по энергии при самосогласовании была установлена на значение  $10^{-7}$  атомных единиц энергии. Результаты расчета координат атомов водорода (для сравнения приведены также координаты остальных атомов) приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит геометрические параметры системы водородных связей в параскородите.

Расчеты параметров структурной сложности проводились по методу, предложенному в работах (Krivovichev, 2012, 2013) и развитому в работах (Hornfeck, 2020, 2022; Krivovichev et al., 2022). Согласно этому подходу, сложность кристаллической структуры можно оценить исходя из количеств шенноновской информации, приходящихся на атом или на приведенную элементарную ячейку, по следующим формулам:

<sup>str</sup>
$$I_G = -\sum_{i=1}^{k} p_i \log_2 p_i$$
 (бит/атом), (1)

<sup>str</sup> 
$$I_{G,total} = v$$
<sup>str</sup>  $I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \lg_2 p_i$  (бит/ячейку), (2)

где k — число независимых позиций (правильных систем точек), а  $p_i$  — вероятность случайного выбора атома из *i*-й правильной системы точек:

$$p_i = m_i / v, \tag{3}$$

где *m<sub>i</sub>* — кратность *i*-й правильной системы точек по отношению к приведенной элементарной ячейке.

В развитие предложенного нами подхода, В. Хорнфек (Hornfeck, 2020, 2022) предложил рассматривать наряду со структурной сложностью (он называет ее комбинаторной), оцениваемой по формулам (1)–(3), координационную сложность, основой для

Атом	x	У	Z.					
	Неводородные атомы*							
As1	0.2735	0.0000	0.2500					
Fe1	0.3333	0.6667	0.3070					
Fe2	0.0000	0.0000	0.0000					
01	0.8615	0.5046	0.0642					
O2	0.4621	0.1664	0.2999					
O3	0.2136	0.0695	0.1175					
Атомы водорода**								
H1	0.8810	0.6228	0.0811					
H2	0.8467	0.4882	0.9657					

**Таблица 1.** Координаты атомов в кристаллической структуре параскородита **Table 1.** Atom coordinates in the crystal structure of parascorodite

\* По данным работы (Perchiazzi et al., 2004).

\*\* Оптимизированные методом функционала плотности.

\* Data from (Perchiazzi et al., 2004), \*\* optimized using DFT method.

**Таблица 2.** Параметры системы водородных связей в параскородите **Table 2**. Parameters of hydrogen bonding system in parascorodite

D–H	<b>D</b> –H [Å]	H− <b>D</b> −H [°]	H… <b>A</b> [Å]	$\mathbf{D}-\mathbf{H}\cdots\mathbf{A}\left[^{\circ}\right]$	<b>D</b> … <b>A</b> [Å]	Α
01-H1	0.994	105.26	1.624	164.14	2.594	03
O1-H2	0.988	105.26	1.724	158.21	2.667	O2

расчета которой служат числа степеней свободы для независимых атомных позиций (например, атом, находящийся в центре симметрии, имеет ноль степеней свободы, находящийся на простой оси симметрии — одну степень свободы, находящийся на зеркальной плоскости симметрии — две степени свободы). В. Хорнфек называет эти числа арностями по аналогии с математикой (в математике арность функции равна числу ее аргументов).

Пусть  $a_i$  — арность *i*-й правильной системы точек. Тогда сумма арностей всех правильных систем обозначается как *A*:

$$A = \sum_{i=1}^{k} a_i. \tag{4}$$

Информационные содержания распределения арностей в кристаллической структуре рассчитываются из следующих уравнений (с.с. = степень свободы):

$$I_{A} = -\sum_{i=1}^{k} p_{i}^{a} \lg_{2} p_{i}^{a} \text{ (бит/c.c.)},$$
(5)

$$I_{A,total} = A I_{A} = -A \sum_{i=1}^{k} p_{i}^{a} \lg_{2} p_{i}^{a} \text{ (бит/ячейку)},$$
(6)

где

$$p_i^a = a_i / A. \tag{7}$$

Как было показано нами в недавней работе (Krivovichev et al., 2022), расчет информационных содержаний арностей полезен при сравнении сложностей полиморфов с одинаковыми значениями структурной сложности (например, α- и β-кварца).

Параметры  $I_A$  и  $I_{A,total}$  В. Хорнфек называет параметрами координационной сложности (мы используем систему обозначений, принятую в нашей работе (Krivovichev et al., 2022), в отличии от оригинальной работы (Hornfeck, 2020)). Комбинируя структурную (комбинаторную) и координационную сложность, В. Хорнфек формулирует понятие конфигурационной сложности и вводит соответствующий параметр  $I_{GA}$ , значение которого рассчитывается по формуле:

$$I_{GA} = I(v, A) + (I_{G,total} + I_{A,total})/(v + A),$$
(8)

где

$$I(v, A) = \frac{v}{v+A} \lg_2 \frac{v+A}{v} + \frac{A}{v+A} \lg_2 \frac{v+A}{A}.$$
(9)

Полная конфигурационная сложность на приведенную ячейку получается из уравнения

$$I_{GA,total} = (v+A)I_{GA}.$$
(10)

Для расчета параметров структурной сложности использовался комплекс программ TOPOS (Blatov et al., 2014), параметры конфигурационной и координационной сложности рассчитывались вручную. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

## 3.1. Общее описание структуры и системы водородных связей

Кристаллическая структура параскородита изображена на рис. 1, а в проекции вдоль оси с. Она принадлежит к уникальному среди минералов и неорганических соединений структурному типу и представляет собой окта-тетраэдрический каркас, составленный из центрированных катионами Fe<sup>3+</sup> октаэдров и арсенатных тетраэдров. В структуре имеют место две кристаллографически независимые позиции Fe. Позиция Fe1 координирована шестью атомами кислорода арсенатных групп таким образом, что октаэдры Fe1O<sub>6</sub> и тетраэдры AsO<sub>4</sub>, связываясь вершинами, образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси c (рис. 1,  $\delta$ ). Топология цепочек может описана с помощью графа (Krivovichev, 2005), показанного на рис. 1, *в*: в этом графе коричневые и темно-желтые вершины соответствуют координационным полиэдрам Fe и As. Такие цепочки характерны для кристаллических структур минералов и были обнаружены, например, в ферринатрите  $Na_3[Fe^{3+(}SO_4)_3](H_2O)_3$  (Mereiter, 1976; Scordari, 1977), каатиалаите Fe(H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> (Raade et al., 1984), алюмококимбите AlFe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub> (Demartin et al., 2010а) и пиракмоните  $(NH_4)_3$ Fe $(SO_4)_3$  (Demartin et al., 2010b), а также в недавно описанном нами сульфате состава  $(K, Na)_3 Na_3 (Fe, Al)_2 (SO_4)_6$  из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Zolotarev et al., 2020). Окта-тетраэдрические цепочки соединяются друг с другом в каркас через октаэдры  $Fe2O_3(H_2O)_3$ . Таким образом, позиция Fe1 координирована исключительно атомами кислорода арсенатных групп, тогда как позиция Fe2 связана с тремя кислородами арсенатных групп и тремя молекулами воды.

Конфигурация системы водородных связей в параскородите показана на рис. 2. В октаэдрах  $Fe2O_3(H_2O)_3$  три молекулы воды образуют треугольную грань, ориентированную параллельно плоскости (001). Противоположная треугольная грань образована тремя атомами O2 арсенатных групп. Молекулы  $H_2O$  ориентированы таким образом, что атом H1 образует водородную связь с атомом O3, принадлежащем арсенатной

Параметр	Скородит	Параско	родит					
K	ристаллографичеси	кие данные*						
Пространственная группа	Pcab	$P\overline{3}c1$	$P\overline{3}c1$					
a, Å	8.937	8.9232	8.9327					
b, Å	10.278	= a	= a					
<i>c</i> , Å	9.996	9.9296	9.9391					
V/Z, Å <sup>3</sup>	114.8	114.1	114.5					
ρ, г/см <sup>3</sup>	3.339	3.358	3.212*					
Ссылка	Hawthorne, 1976	Perchiazzi et al., 2004	Ondruš et al., 1999					
Параметры сложности								
<i>v</i> , атомы	96	96 72						
A, c.c.	36	17						
<i>I<sub>G</sub></i> , бит/атом	3.585	2.82	8					
$I_{G,total}$ , бит/ячейку	344.156	203.6	27					
<i>I<sub>GA</sub></i> , бит/(атом+с.с.)	4.073	3.18	6					
$I_{GA,total}$ , бит/ячейку	537.634	283.5	79					
Термодинамические параметры**								
$\Delta_{\mathrm{f}} H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-1508.9 \pm 2.9$ $-1506.6 \pm 2.9$							
$S^{\circ}_{298},$ Дж/(моль град)	$188.9\pm2.1$	188.0	0					
$\Delta_{\mathrm{f}}G_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$-1284.8\pm2.9$	-1282	2.5					

Таблица 3. Кристаллографические данные, параметры сложности и термодинамические параметры для скородита и параскородита

**Table 3.** Crystallographic data, complexity parameters and thermodynamic parameters for scorodite and parascorodite

Примечание. \* Рассчитано по эмпирической формуле. \*\* Данные по (Majzlan et al., 2012).

группе, расположенной на одном уровне с октаэдром  $Fe2O_3(H_2O)_3$ . С учетом водородной связи образуются асимметричные шестичленные циклы  $-Fe1-O1-H1\cdotsO3-As-O2-$ . Связь O1-H2 ориентирована в сторону соседнего октаэдра  $Fe2O_3(H_2O)_3$ , причем образуется водородная связь  $H2\cdotsO2$  к атому кислород а, мостиковому между тетраэдром  $AsO_4$  и указанным октаэдром. В результате такой конфигурации формируются восьмичленные циклы  $-Fe1-O1-H2\cdotsO2-Fe1-O2\cdotsH2-O1-$  с латеральной топологической симметрией.

## 3.2. Структурная сложность и стабильность полиморфных модификаций $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$

Согласно эмпирическому правилу Гольдсмита (Goldsmith, 1953; Morse, Casey, 1988), метастабильные переходные фазы, возникающие в оствальдовских кристаллизационных каскадах, обладают меньшей структурной сложностью, чем их термодинамически стабильные полиморфы. Физическое обоснование этого принципа состоит в том, что более простые полиморфы, как правило, имеют меньшую плотность и (в большинстве случаев) меньшую поверхностную энергию, что понижает величину энергетического барьера нуклеации (Кривовичев, 2022). Структуры метастабильных


**Рис. 1.** Кристаллическая структура параскородита в проекции вдоль оси *с* (*a*), цепочка, образованная октаэдрами Fe1O<sub>6</sub> и тетраэдрами AsO<sub>4</sub> ( $\delta$ ) и ее граф (*в*).

Fig. 1. Crystal structure of parascorodite in projection along the *c* axis (*a*), octahedral chain formed by condensation of Fe1O<sub>6</sub> octahedra and AsO<sub>4</sub> tetrahedra ( $\delta$ ) and its graph ( $\theta$ ).

фаз зачастую соответствуют структурам высокотемпературных модификаций, которые имеют тенденцию к упрощению за счет увеличения конфигурационного и вибрационного вкладов в общую термодинамическую энтропию. Эффективность этого эмпирического принципа была продемонстрирована на целом ряде минеральных систем (Morse, Casey, 1988; Krivovichev, 2013, 2017; Krivovichev et al., 2017; Plášil et al., 2017; Plášil, 2018; Majzlan et al., 2018; Huskić et al., 2019; Majzlan, 2020; Krivovichev, 2020). B табл. 3 приведены сравнительные кристаллографические, сложностные и термодинамические параметры скородита и параскородита, из анализа которых видно, что параскородит со структурной точки зрения более прост по сравнению со скородитом, причем это соотношение верно как для комбинаторной, так и для конфигурационной сложности. Величины термодинамических параметров показывают, что именно скородит является стабильной фазой, тогда как параскородит метастабилен, что согласуется с выводами, сделанными в работе (Ondruš et al., 1999). Сравнение значений плотности для двух полиморфов дает несколько противоречивые результаты, что связано с расхождениями в литературных данных касательно плотности параскородита. В оригинальном описании минерала (Ondruš et al., 1999) измеренные и рассчитанные значения плотности были указаны как 3.213 и 3.212 г/см<sup>3</sup>, соответственно, причем очевидно, что последнее значение было рассчитано исходя из эмпирической формулы

 $Fe_{0.979}^{3+}Al_{0.007}[(AsO_4)_{0.875}(PO_4)_{0.027}(SO_4)_{0.043}(OH)_{0.166}] \cdot 2.05H_2O$ , указывающей на некоторую дефектность минерала в отношении тетраэдрических анионов. Вполне возможно, что эта дефектность является специфической особенностью параскородита и способствует его метастабильной кристаллизации как низкоплотной высокоэнтропийной



Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры параскородита, иллюстрирующий особенности системы водородных связей. См. текст.

Fig. 2. Fragment of the crystal structure of parascorodite showing peculiarities of its hydrogen bonding scheme. See text for details.

структурно простой фазы (по сравнению со скородитом; следует заметить, что значение энтропии параскородита, приведенное в табл. 3, получено не путем экспериментальных изменений, а на основании теоретической оценки (Majzlan et al., 2012)). Нельзя исключить, что химическая дефектность вносит свой дополнительный вклад в упрощение структуры через конфигурационную энтропию смешения. Оценить условия предпочтительной кристаллизации параскородита представляется затруднительным ввиду отсутствия экспериментальных данных, но вполне возможно, что в сложных системах зон окисления сульфидных месторождений (в частности, при окислении арсенопирита) вполне могут создаться локальные условия повышенного пересыщения из-за колебаний температур и флуктуаций состава растворов. В этом случае образование параскородита будет поддерживаться высокой скоростью процесса его нуклеации как метастабильной фазы, т.е. стабилизацией структуры за счет кинетических факторов.

Интересно, что среди соединений состава  $M(TO_4) \cdot 2H_2O$  ( $M = Fe^{3+}$ , Al, In, Sc; T = P, As) диморфизм достаточно распространен (Kolitsch et al., 2020). Однако, помимо полиморфа с ромбическим структурным типом скородита (в котором кристаллизуются, например, варисцит Al(PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O и штренгит Fe(PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O), второй полиморф имеет, как правило, моноклинную сингонию и структурную топологию, отличную от топологии параскородита (например, метаварисцит Al(PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O и фосфосидерит Fe(PO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O). Как и в случае скородита и параскородита, топологии диморфов принципиально различны и переход между ними должен неизбежно включать топологическую реконструкцию, т.е. разрыв и перестройку системы химических связей внутри каркаса. А.В. Сергеева (2016) указывает, что в системе "варисцит-метаварисцит" ромбический варисцит является низкотемпературной фазой, тогла как моноклинный метаварисцит – высокотемпературной модификацией. Заметим, что такое соотношение противоречит общей тенденции, согласно которой высокотемпературные фазы обладают более высокой симметрией (Филатов, 2011). Однако, с точки зрения структурной сложности метаварисцит более прост (172.078 бит/ячейку) по сравнению с варисцитом (344.156 бит/ячейку), что объясняется более общим характером понятия структурной сложности по сравнению с понятием симметрии. Как высокотемпературный полиморф, метастабильный при обычных условиях, метаварисцит имеет более низкую плотность (2.535 г/см<sup>3</sup>) по сравнению с варисцитом (2.590 г/см<sup>3</sup>), что согласуется с общей тенденцией метастабильной кристаллизации кинетически стабилизированных низкоплотных модификаций (Кривовичев, 2022). То же имеет место и в отношении штренгита ( $\rho = 2.85 \text{ г/см}^3$ ) и фосфосидерита ( $\rho = 2.72 \text{ г/см}^3$ ), из которых второй представляет собой метастабильный полиморф с более простой структурой (Kolitsch et al., 2020).

Таким образом, как и близкие по составу минералы, полиморфные модификации  $Fe(AsO_4) \cdot 2H_2O$  (скородит и параскородит) в целом соответствуют правилу Гольдсмита, дополненному системой информационной оценки параметров структурной сложности.

Работа выполнялась при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00038-П.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Кривовичев С.В.* Кристаллохимия селенатов с минералоподобными структурами. IV. Кристаллическая структура Zn(SeO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> – нового соединения со смешанным каркасом варисцитового типа // ЗРМО. **2006**. Т. 135. № 5. С. 95–101.

*Кривовичев С.В.* Метастабильная кристаллизация и структурная сложность минералов // Докл. РАН. Науки о Земле. **2022** (в печати).

*Сергеева А.В.* К вопросу об образовании варисцита и метаварисцита. Фазовые равновесия в системе // ЗРМО. **2016**. Т. 145. Вып. 6. С. 101–113.

*Филатов С.К.* Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллогр. **2011**. Т. 56. С. 1019–1028.

## Hydrogen Bonding in Parascorodite and Relative Stability of the Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O Polymorphs

## S. V. Krivovichev<sup>a, b, \*</sup>

 <sup>a</sup>Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia
 <sup>b</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
 \*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru Density functional theory (DFT) has been used to determine hydrogen positions in parascorodite Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O. It has been shown that, taking into account hydrogen bonds, the structure possesses six-membered asymmetrical cycles -Fe1-O1-H1···O3-As-O2- and eight-membered cycles -Fe1-O1-H2···O2-Fe1-O2···H2-O1- with lateral topological symmetry. Calculation of structural complexity parameters for scorodite and parascorodite and their comparison with thermodynamic data shows that the Fe(AsO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O polymorphs correspond well to the Goldsmith's rule that states that metastable transitional polymorphs are structurally simpler than their thermodynamically stable counterparts. Scorodite is a stable phase, whereas parascorodite is metastable, which agrees well with previous works. Crystallization of parascorodite under natural conditions of oxidation zones of ore mineral deposits may occur due to the high speed of its nucleation as of metastable phase, i.e. due to the kinetic stabilization of its structure.

*Keywords:* parascorodite, scorodite, hydrogen bonding, density functional theory, structural complexity, stability of structure types

#### REFERENCES

Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586.

*Breithaupt A., Skorodit C.A.S.* Hoffmann's Handbuch der Mineralogie. Bd. 4.2. Freiberg, Verl. Craz & Gerlach, **1818**. S. 182–185.

*Demartin F., Castellano C., Gramaccioli C.M., Campostrini I.* Aluminocoquimbite, AlFe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, a new aluminum iron sulfate from Grotta dell'Allume, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2010a**. Vol. 48. P. 1465–1468.

Demartin F, Gramaccioli C.M., Campostrini I. Pyracmonite,  $(NH_4)_3Fe(SO_4)_3$ , a new ammonium iron sulfate from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. Canad. Miner. **2010b**. Vol. 48. P. 307–313.

Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P, Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B. CRYSTAL14: a program for *ab initio* investigation of crystalline solids. Int. J. Quantum Chem. **2014**. Vol. 114. P. 1287–1317.

*Filatov S.K.* General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crystallogr. Rep.* **2011**. Vol. 56. P. 953–961.

*Goldsmith J.R.* A "simplexity principle" and its relation to "ease" of crystallization. *J. Geol.* **1953**. Vol. 61. P. 439–451.

Hawthorne F.C. The hydrogen positions in scorodite. Acta Cryst. 1976. Vol. B32. P. 2891–2892.

Hornfeck W. Crystallographic complexity partition analysis. Z. Kristallogr. 2022. Vol. 237. P. 127–134. Hornfeck W. On an extension of Krivovichev's complexity measures. Acta Cryst. 2020. Vol. A76. P. 534–548.

Huskić I., Novendra N., Lim D.-W., Topić F., Titi H.M., Pekov I.V., Krivovichev S.V., Navrotsky A., Kitagawa H., Friščić T. Functionality in metal-organic framework minerals: proton conductivity, stability and potential for polymorphism. Chem. Sci. **2019**. Vol. 10. P. 4923–4929.

*Kolitsch U., Weil M., Kovrugin V.M., Krivovichev S.V.* Crystal chemistry of the variscite and metavariscite groups: Crystal structures of synthetic CrAsO<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O, TIPO<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O, MnSeO<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O, CdSeO<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O and natural bonacinaite, ScAsO<sub>4</sub>:2H<sub>2</sub>O. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 568–583.

*Krivovichev S.V.* Crystal chemistry of selenates with mineral-like structures. IV. Crystal structure of  $Zn(SeO_4)(H_2O)_2$ , a new compound with a mixed framework of the variscite type. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2006**. Vol. 135. N 5. P. 95–101 (*in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits.* **2007**. Vol. 49. P. 542–546).

Krivovichev S.V. Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. Vol. 149. N 4. P. 16–66.

*Krivovichev S.V.* Hydrogen bonding and structural complexity of the Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub> polymorphs (clinoclase, gilmarite): A theoretical study. *J. Geosci.* **2017**. Vol. 62. P. 79–85.

*Krivovichev S.V.* Metastable crystallization and structural complexity of minerals. *Dokl. Earth Sci.* **2022**, in press.

*Krivovichev S.V.* Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. N 3. P. 275–326.

*Krivovichev S.V.* Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Crystallogr.* **2012**. Vol. A68. P. 393–398.

*Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Williams P.A.* Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl system (botallackite–atacamite–clinoatacamite). *Struct. Chem.* **2017**. Vol. 28. P. 153–159.

Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Kornyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Mineral. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 183–204.

*Krivovichev S.V.* Topology of microporous structures. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 17–68. *Majzlan J.* Processes of metastable-mineral formation in oxidation zones and mine waste. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 367–375.

*Majzlan J., Dachs E., Benisek A., Plášil J., Sejkora J.* Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the  $Fe(SO_4)(OH)(H_2O)_x$  phases:  $Fe(SO_4)(OH)$ , metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 259–275.

Majzlan J., Drahota P., Filippi M. Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. Rev. Miner. Geochem. 2014. Vol. P. 17–184.

*Majzlan J., Drahota P., Filippi M., Grevel K.-D., Kahl W.-A., Plášil J., Boerio-Goates J., Woodfield B.F.* Thermodynamic properties of scorodite and parascorodite (FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), kaňkite (FeAsO<sub>4</sub>·3.5H<sub>2</sub>O), and FeAsO<sub>4</sub>. *Hydrometall.* **2012**. Vol. 117–118. P. 47–56.

Mereiter K. Die Kristallstruktur des Ferrinatrits, Na<sub>3</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Tshcherm. Miner. Petrogr. Mitt. **1976**. Bd. 23. S. 317–327.

*Morse J.W., Casey W.H.* Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments. *Amer. J. Sci.* **1988**. Vol. 288. P. 537–560.

Ondruš P., Skála R., Viti C., Veselovský F., Novák F., Jansa J. Parascorodite, FeAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – a new mineral from Kank near Kutna Hora, Czech Republic. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1439–1444.

*Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T.* Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**. Vol. 34. P. 451–459.

*Perchiazzi N., Ondruš P., Skála R.* Ab initio X-ray powder structure determination of parascorodite, Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. *Eur. J. Miner.* **2004**. Vol. 16. P. 1003–1007.

 $P\bar{l}\dot{a}\dot{s}i\bar{l}J$ . Structural complexity of uranophane and uranophane- $\beta$ : implications for their formation and occurrence. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 253–257.

*Plášil J., Petříček V., Majzlan J.* A commensurately modulated structure of parabutlerite, Fe<sup>III</sup>SO<sub>4</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O. *Acta Cryst.* **2017**. Vol. B73. P. 856–862.

Raade G., Mladeck M.H., Kristiansen R., Din V.K. Kaatialaite, a new ferric arsenate mineral from Finland. Amer. Miner. 1984. Vol. 69. P. 383–387.

Scordari F. The crystal structure of ferrinatrite,  $Na_3(H_2O)_3[Fe(SO_4)_3]$  and its relationship to Maus's salt,  $(H_3O)_2K_2\{K_{0.5}(H_2O)_{0.5}\}_6[Fe_3O(H_2O)_3(SO_4)_6](OH)_2$ . Miner. Mag. **1977**. Vol. 41. P. 375–383.

Sergeeva A.V. To the question of variscite and metavariscite formation. Phase equilibria in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2016**. Vol. 145(6). P. 101–113 (*in Russian*).

Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Avdontceva M.S., Shilovskikh V.V., Rassomakhin M.A., Yapaskurt V.O., Pekov I.V. Crystal chemistry of alkali–aluminum–iron sulfates from the Burnt Mine Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin, South Urals, Russia. Crystals. 2020. Vol. 10. Paper 1062.

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НА ПОВРЕЖДЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. Д. чл. Н. Н. Пискунова\*

Институт геологии имени академика Н.П. Юшкина Коми НЦ Уральского отделения РАН, Первомайская ул., 54, Сыктывкар, 167982 Россия \*e-mail: piskunova@geo.komisc.ru

> Поступила в редакцию 27.05.2022 г. После доработки 27.06.2022 г. Принята к публикации 20.08.2022 г.

Представлены результаты эксперимента, выполненного с помощью атомно-силовой микроскопии по наноиндентированию спирального дислокационного холмика на поверхности растущего кристалла гидроксиметилхиноксалиндиоксида  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ . С помощью оригинального метода получен массив значений флуктуаций средней тангенциальной скорости роста мономолекулярных ступеней, среднего расстояния между ними и средней нормальной скорости роста. Зарегистрированы большие флуктуаций скоростей роста, одновременные рост и растворение в локальных областях поверхности. Продемонстрированы устойчивые автоколебания скоростей роста. Показано, что усиленные флуктуации и сочетание роста и растворения вызваны дефектами, связанными с наноиндентированием. Создаваемое ими напряжение влияет на характеристики ступенчатого роста и инициирует флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности.

*Ключевые слова:* самоорганизация, наноиндетирование, дефекты, атомно-силовая микроскопия, рост кристаллов из раствора

DOI: 10.31857/S0869605522050069

## **ВВЕДЕНИЕ**

Начиная с 80-х годов прошлого века регулярно публикуются статьи о проблемах нелинейности геологических сред с высокой внутренней динамикой (Mandelbrot, 1983; Hallet, 1990; Летников, 1992; Пущаровский, 1993; Goryainov, Ivanyuk, 2013). Геологической иллюстрацией процессов самоорганизации в природных системах, проявленных на макроуровне, служит формирование столбчатой базальтовой отдельности. На микроуровне – образование ритмической зональности в агатах и кальците (Брыксина, 1999), колец Лизеганга в гелях (Кузьмин и др., 2013). Доказано возникновение самоорганизационных структур при росте кристаллов полупроводников (Langa et al., 2003), при пластических воздействиях на монокристаллы металлов (Засимчук и др., 2013). Зафиксированы самоорганизационные картины на ростовой поверхности кристаллов (Wang et al., 2006). Атомно-силовая микроскопия (АСМ) на сегодняшний день – это единственный инструмент, позволяющий вести динамические наблюдения за ростом кристаллов и формированием самоорганизационных структур в субнанометровом масштабе. Важную роль здесь играют кинетические характеристики, снимаемые с последовательных изображений АСМ. Скорость роста, а особенно ее колебания на ноуровне позволяют оценить термодинамические флуктуации, которые имеют тот же самый масштаб, причем, не только размерный, но и временной. Конечно, имея только кинетические параметры, нельзя напрямую перейти к термодинамическим характеристикам кристаллизации. Для оценки таких характеристик необходимо знать не только концентрацию и температуру раствора, но и величины их флуктуаций в каждом кубическом нанометре объема вблизи поверхности. Такие измерения еще недоступны для ACM, хотя некоторые разработки в этом направлении для биологических объектов являются успешными (Yang et al., 2006; Toda et al., 2017). Однако, с помощью ACM можно обойти это условие, если вычислить в каждой точке флуктуацию тангенциальной скорости роста поверхности кристаллов – наноразмерную характеристику, напрямую связанную с локальными колебаниями температуры и концентрации. Для ее точного определения по снимкам ACM нами был разработан оригинальный метод получения и анализа динамических и кинетических характеристик движения ступеней на растущем кристалле.

В любых типах ACM координаты нельзя измерить и записать в автоматическом режиме: количество и вид акцессориев роста, а также направление движения ступеней в каждом случае уникальны, и исследователю необходимо вручную ставить точки для снятия координат. Есть примеры расчетов скоростей роста ступеней и их флуктуаций (Vekilov, Alexander, 2000; Pinto et al., 2010), а также определения флуктуаций методом сканирования одной строкой (Rashkovich et al., 2000). Разработанный нами метод расчета флуктуаций в каждой временной точке с применением статистического анализа помогает понять вектор развития системы: будет ли это постепенное приближение к стационарному режиму или наоборот, усиление флуктуаций как предвестник грядущей перестройки поверхности.

С помощью разработанного метода оказывается возможным точное определение нормальной скорости роста грани. Это важный параметр для термодинамических выводов, так как он связан с величиной производства энтропии (Rakin, 2020). На каждом изображении программа заново выбирает самую низкую точку рельефа. Поэтому простым вычитанием z-координаты величину нормального прироста грани не получить, равно как и путем подсчета количества ступеней известной высоты. Величина нормальной скорости роста является результатом усреднения большого количества данных за определенный период времени и по определенной площади поверхности.

Обработка данных одного из экспериментов, в ходе которого мы оказали на растущую поверхность кристалла специальное механическое воздействие (наноиндентирование), показала, что в результате такого воздействия произошла флуктуационно-диссипативная перестройка поверхности. Результаты эксперимента мы сравнили с ростом кристалла в аналогичных условиях без какого-либо воздействия.

Еще в прошлом веке модельные эксперименты по царапанию поверхности растущего кристалла показали, что скорость роста деформированного кристалла превышает скорость роста недеформированного (Fordham, 1949), а на месте деформации (давления пирамидкой), могут возникать центры роста, более активные чем те, что возникли ранее (Williams, 1957). Нарастающий слой наследует дислокации с подложки (Frank, 1949). Наноиндентирование, ставшее доступным благодаря ACM, могло совершить прорыв в этой области, так как в ACM процесс можно проследить в динамике. Однако таких исследований для роста кристаллов в водном растворе было выполнено очень мало. Так, в работе (Zareeipolgardani et al., 2019) напряжение, приложенное иглой ACM к поверхности биотического и абиотического кальцита, оказывает двойное влияние: оно и замедляет рост, и модифицирует кристаллическую фазу минерала. Интересные результаты были получены в ходе наблюдения динамики роста после царапания и вдавливания на поверхности кристалла лизоцима (Yanagiya, Goto, 2012). В перенасыщенном растворе мелкие ступени, образовавшиеся от процарапанной линии, объединились в макроступени, что в привело к сглаживанию поверхности. В работе (Elhadj et al., 2008) были прослежены процессы заживления канавок и бугров, возникших после царапания иглой ACM вицинальных граней (100) KDP. Выравнивание канавок было описано математически как результат минимизации свободной поверхностной энергии.

В настоящей работе мы представляем результат ACM-эксперимента, в котором к поверхности растущего кристалла гидроксиметилхиноксалиндиоксида  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  применено наноиндентирование. После такого воздействия на поверхности, изначально покрытой мономолекулярными эксвидистантными ступенями, начались самоорганизационные процессы.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приборы и материалы. Исследование проводилось на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия) в режиме контакта. Использовались стандартные кремниевые кантилеверы (NanoProbe, Великобритания) с радиусом наконечника 5 нм. Исследование проводилось при комнатной температуре ( $24.00 \pm 0.01$  °C, данные температурного дисплея на АСМ) и постоянной влажности. Использовался увлажнитель испарительного типа, прикрепленный к комнатному радиатору. Результат контролировался с помощью встроенного датчика влажности АСМ. Относительная влажность в течение двух часов эксперимента с наноиндентированием составляла 26.24%, в течение двух часов эксперимента без воздействия — 27.68%.

В качестве модельных использовались кристаллы диоксидина (гидроксиметилхиноксилиндоксида  $C_{10}H_{10}N_2O_4$ ) (Dvoryantseva et al., 1990). Концентрация насыщения диоксидина для температуры 24 °C составляет около 23 мг/мл. Он кристаллизуется в моноклинной системе, образуя таблитчатые кристаллы, с параметрами решетки a = $= 8.795 \pm 0.002$  Å,  $b = 15.745 \pm 0.004$  Å и  $c = 7.994 \pm 0.002$  Å,  $\beta = 102.29^\circ$ , V = 1081.58 Å<sup>3</sup> (по нашим данным: дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение СиК $\alpha$ , стандарт Si).

Поскольку в случае неоднородного захвата примесей может наблюдаться потеря морфологической стабильности поверхности (Nakada et al., 1999; Klapper, Rudolph, 2015; Lee-Thorp et al., 2017), мы уделили особое внимание устранению их влияния. Для этого растворы диоксидина исследовались на содержание примесей (масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x). Изучались чистый раствор из новой ампулы, дважды деионизированная вода, в которой был растворен кристалл, и раствор, оставшийся после удаления выпавших кристаллов. Концентрации рассчитывались по калибровочным прямым, построенным с использованием стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали, что все растворы диоксидина содержат следовые количества примесей, и примеси не входят в состав кристалла.

Кластеры в растворе также могут выполнять роль примесей, прикрепляясь к торцам ступеней и застопоривая их продвижение. Мы доказали, что при переходе от ненасыщенных растворов диоксидина к насыщенным при комнатной температуре кластеров не образуется. Для этого в трех растворах были получены спектры комбинационного рассеяния света (спектрометр ДФС-24, полуширина аппаратной функции не более  $1 \text{ см}^{-1}$ , лазер — DPSS 532 нм, термостабилизированный, полуширина линии  $1 \text{ см}^{-1}$ , кювета из кварцевого стекла, прокачиваемая). При съемке соблюдались одни и те же приборные условия, положение кюветы не менялось, растворы менялись прокачиванием. Самый интенсивный из КР-пиков диоксидина (N–O) нисколько не сдвинулся при переходе к разным насыщениям: в случае склеивания молекул даже в димеры, частота колебаний связей, которые дают интенсивные пики в КРС, должна уменьшиться (Rusli et al., 1989), чего не происходит.

Кристаллы выращивались напрямую в ячейке АСМ вместимостью раствора 2 мл и съемка производилась в том же растворе. Высушивание раствора до постоянной мас-

115

сы по стандартной методике показало, что относительное пересыщение должно составлять 0.8–1.3, чтобы несколько часов наблюдать хорошо регистрируемый в ACM рост. Плотность спиральных холмиков на грани (100) диоксидина низкая; из-за особенностей симметрии холмики ожидаемо обладают некоторой анизотропией формы. Но поскольку метод использует усреднение результатов по площади сканирования, нет необходимости обсуждать кристаллографические направления (Heinonen et al., 1989). Однако для двух сравнительных экспериментов мы выбрали холмики схожей формы и размера.

Процедура нанесения царапины. До нанесения царапины ступени на спиральном холмике (рис. 1, а) двигались со скоростью 0.5–0.9 нм/с. Сначала, без выхода из контакта, уменьшался размер окна сканирования, с  $10 \times 10$  до  $0.5 \times 0.5$  мкм. Затем получившийся маленький квадрат (рис. 1,  $\delta$ ) передвигался по траектории будущей царапины. При наталкивании иглы на высокие участки (увеличении силы взаимодействия игла-образец) из-за включенной обратной связи (FB), прибор обычно дает команду пьезосканеру отвести образец дальше от иглы. Это необходимо для поддержания постоянного значения силы и защиты образца от повреждения. Для достижения обратной цели — намеренного повреждения — кнопка обратной связи FB временно отключалась. Нами было сделано всего одно передвижение иглы сверху вниз справа и одно сверху вниз слева. Время принудительного ведения иглы слева и справа примерно одинаково. Описанное действие вскоре привело к формированию глубоких канав-царапин микрометровой ширины (рис. 1, б и 4), из-за того, что при прочих равных условиях растворение на дефектах носит преимущественный характер (Heiman, 1975). Затем начиналось взаимодействие растущих ступеней с этой царапиной, они со временем тормозились, их профиль изгибался. В нашем эксперименте также наблюдались участки одновременного растворения и роста. Инструментальное влияние на такое поведение растущей поверхности можно исключить, поскольку флуктуации площади контакта, силы взаимодействия и лазерного нагрева, которые, несомненно, имеют место в атомно-силовом микроскопе, все же на 1-3 порядка ниже зафиксированных нами флуктуаций (Rekhviashvili, 2001).

При включенной обратной связи в контакте сила давления иглы  $10^{-9}$  Н. Сила давления в момент соскока со ступени оценена нами по характеристикам из паспорта кантилевера и параметрам прибора в момент калибровки с учетом отключенной FB как ~ $10^{-7}$  Н. В работе (Yanagiya, Goto, 2012) сила царапания кристаллов лизоцима составляла ~ $10^{-6}$  Н, для кристалла KDP в работе (Elhadj et al., 2008) понадобилась значительно большая сила –  $10^{-5}$  Н. Очевидно, что вероятность и скорость возникновения дефектов при определенной силе воздействия зависит от конкретного вещества, что подтверждают исследования на воздухе (Yadav et al., 2015; Zhu et al., 2004; Amit, Weinan, 2016).

По нашим оценкам, сила, с которой игла давит на торец встречной ступени пока не поднимется на нее, почти в 4 раза больше силы давления иглы при соскакивании со ступени. Количество препятствующих ступеней очень важно для образования царапины, ведь игла, упираясь в торцы, инициирует новые типы дефектов. Это хорошо продемонстрировано в одном из экспериментов, когда мы "написали" иглой букву "O" на практически гладком участке поверхности (рис. 1, e). Там, где игла шла по ходу немногочисленных ступеней (левая сторона буквы "O"), царапины даже не возникло, так как прохождение иглы было почти беспрепятственное. Процесс дальнейшего растворения на букве "O" отражен в одном из видеофильмов в сопровождении к настоящей статье (Video 3).

**Метод расчета флуктуаций**. Для расчетов требовалось снять координаты множества точек на краю каждой ступени роста. На каждое изображение накладывалась специальная сетка (рис. 3, средний снимок), основные линии которой совпадали с формой



**Рис. 1.** Принцип наноиндентирования поверхности кристалла, растущего в растворе, с помощью зонда ACM. Результат наноиндентирования: *a* – на вершине растущего холмика, *б* – на участке слоистого роста, *в* – на гладкой растворяющейся поверхности.

Fig. 1. Principle of nanoindentation of the surface of a crystal growing in solution with an AFM probe. Nanoindentation result: a – on top of the growing hillock,  $\delta$  – on the layer-by-layer growth area, a – on the smooth dissolving surface.

ступеней дислокационного холма, перпендикулярно им через каждые 55 нм проводились меридианы сетки, исходящие из ее центра — вершины холма.

Затем снимались координатные данные точек на пересечении меридианов сетки с краями ступеней. Для каждой пары снимков, промежуток времени между которыми составлял 4.5 минуты, записывалось более полутора тысяч координат. Для монитора 1920 × 1680 минимальное расстояние, которое различал сенсор мыши с CPI 400 равнялось 0.0625 мм. Для размещенного на экране ACM-изображения размером 10 × 10 мкм<sup>2</sup> (как в эксперименте без царапины) этот шаг мыши соответствовал 0.002 мкм (2 нм). Для изображения 15 × 15 мкм<sup>2</sup> (эксперимент с царапиной) точность измерения координаты составила 6 нм.

Расчеты по правилам вычисления погрешностей для формульной величины, дают следующие погрешности для тангенциальной скорости: 0.02 нм/с для эксперимента с царапиной, и почти вдвое меньше для эксперимента без царапины.

Точность замеров в нормальном направлении — половина цены деления шкалы — 0.01 нм; таким образом, измеренная высота ступеней на диоксидине составляет 8 ± 0.1 Å. Эта высота равна размеру молекулы диоксидина в одном из направлений.

Затем рассчитывались тангенциальные скорости – 500–700 значений для каждой из пятнадцати пар изображений. Для компенсации изменений поверхности в нижней части области сканирования за время пока сканируется верхняя часть, в формулу скорости для *i*-й точки была включена временная поправка, зависящая от *y*-координаты. Для каждого момента времени были построены эмпирические распределения (вероятности) тангенциальных скоростей ступеней (рис. 6, внизу). Каждое распределение методом наименьших квадратов аппроксимировалось кривой логнормального распределения, средние тангенциальные скорости  $\overline{v}$  определялись как значения математического ожидания в каждый момент времени. Их флуктуации  $\delta v$  представляют собой среднеквадратичное отклонение в статистическом смысле. Таким образом, мы имеем дело с флуктуациями в рамках подхода Гиббса (Rudoi, Sukhanov, 2000), хотя по своему масштабу они более высокого уровня.

Определенные таким образом для каждой пары снимков значения средней скорости последовательно располагались на временном графике, а значения флуктуаций откладывались вверх-вниз в каждой точке.

Затем, таким же образом, рассчитывались расстояния между ступенями (ширина террас) для каждой точки и в каждый момент времени, а также их флуктуации. Расстояния необходимы для вычисления нормальной скорости роста.

Нормальная скорость R равна произведению тангенциальной скорости, высоты и частоты ступеней:

$$R = v\varepsilon h. \tag{1}$$

Относительная погрешность произведения:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta v}{v} + \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}.$$
(2)

Из результатов ACM-эксперимента мы получали оба значения, которые позволяли вычислить первое слагаемое последней формулы  $\left(\frac{\delta v}{v}\right)$ . Определим второе слагаемое. Поскольку частота ступеней является корреляцией между их высотой и расстоянием между соседними ступенями,  $\frac{\delta \varepsilon}{v}$  равно:

$$\frac{\delta\varepsilon}{\overline{\varepsilon}} = \frac{d\delta x\overline{x}}{\overline{x}^2 d} = \frac{\delta x}{\overline{x}},\tag{3}$$

где  $\overline{x}$  — среднее расстояние между соседними ступенями,  $\delta x$  — флуктуация расстояния между ступенями. Рассчитав нормальную скорость по (1) и зная оба слагаемых из формулы (2), мы можем определить величину флуктуаций нормальной скорости роста:

$$\delta R = \overline{R} \left( \frac{\delta v}{\overline{v}} + \frac{\delta x}{\overline{x}} \right). \tag{4}$$

Результирующие графики представлены на рис. 3, 5 и 6, каждый из которых учитывает от 10 до 16 тысяч значений скорости, которые были обработаны.

Флуктуации по своему смыслу являются малой добавкой к измеряемой или рассчитываемой величине, однако, как будет показано далее, в наноразмерном масштабе они играют значительную роль.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Скорости и флуктуации для роста без воздействия. Проведено 7 экспериментов, в которых наблюдалось развитие спиральных холмиков на грани (100) кристалла диоксидина, растущего в одинаковых условиях без каких-либо дополнительных механических воздействий. Во всех экспериментах соблюдалась одна процедура подготовки раствора и примерно равные температура, влажность и пересыщение. Каждый из этих холмиков при своем росте в таких условиях сохранил свою первоначальную форму и рисунок профиля ступеней. Это относится как к холмику с мономолекулярными ступенями (рис. 1, d, 2,  $\delta$ , c), так и к холмику с более высокими ступенями (рис. 1, w, 2, a, e), холмикам с двузаходной спиралью (рис. 2, d), с более сложной дислокацией (рис. 2, c), ростовому аналогу дислокационного источника Франка–Рида (рис. 2, a, e).

Скорости роста одного из холмиков (рис. 2,  $\delta$ ) мы рассчитали с помощью выше описанного метода. Наблюдение длилось 65 мин, высота ступенек, испускаемых этим источником, равна 8 Å. Дополнением к настоящей статье является видео роста этого холмика (Video 1).

На обобщающих графиках для данного холмика (рис. 3) флуктуации параметров откладываются вверх и вниз от каждого среднего значения тангенциальной скорости роста, нормальной скорости роста и расстояния между ступенями в виде доверительных интервалов. Иногда они становятся значительными, что характерно для малых скоростей. На графике для среднего расстояния (рис. 3,  $\delta$ ) видно, что случайные увеличения флуктуации расстояния немедленно затухают, что согласуется с описанием И. Пригожиным устойчивого неравновесного состояния (Пригожин, Кондепуди, 2002).

В наноразмерном масштабе вблизи нулевых скоростей, из-за случайных флуктуаций существует вероятность отрыва вещества от ступени, в том время как на другом участке ступени происходит рост. Мы показали это на графике нормальной скорости, где красные участки ниже нуля — вероятное растворение (рис. 3, *в*). Однако, несмотря на такую вероятность и на значительные флуктуации, состояние системы в данном эксперименте неравновесное, но устойчивое и растворения здесь зафиксировано не было. Ниже мы покажем, что в реальности, для действительно заметного растворения во время заметного роста, необходимо создать гораздо более существенную причину для возрастания флуктуаций — например, применив наноиндентирование.

**Флуктуации скорости для роста на царапине.** Наноиндентирование было применено на спиральном холмике на грани (100) диоксидина. Его вершина испускала ступени одинаковой высоты 8 Å, которые группировались по две и до нанесения царапины росли со скоростью до 0.9 нм/с (рис. 4). На 63-й минуте эксперимента слева и справа от вершины с помощью иглы АСМ были проведены две линии длиной 5 мкм по описанной выше методике. Как оказалось, такой незначительный локальный контакт иглы с поверхностью на наноуровне приводит к важным морфологическим и кинетическим последствиям. Первоначальный порядок расположения ступеней, особенно



**Рис. 2.** ACM-эксперименты по росту спиральных холмиков различного типа на грани (100) диоксидина. **Fig. 2.** AFM experiments on the growth of a different types of spiral hillocks on the (100) dioxidine face.

справа, нарушился, а профиль ступеней существенно исказился. Это произошло даже на тех участках поверхности, которые не подвергались прямому воздействию. На правой стороне, где игла двигалась против направления движения ступеней, визуально



**Рис. 3.** Рост спирального холмика на грани (100) диоксидина без какого-либо специального воздействия. a – средняя тангенциальная скорость роста,  $\delta$  – среднее расстояние между ступенями, s – средняя нормальная скорость роста. Красным цветом выделена область вероятного растворения. На среднем фото показана сетка для снятия данных по координатам.

Fig. 3. Growth of spiral hillock on the (100) dioxidine face without any special impact. a – average tangential rate,  $\delta$  – average distance between the steps,  $\epsilon$  – average normal rate. The area of probable dissolution is highlighted in red. The middle photo shows a grid for coordinate data.

наблюдалось сочетание роста и растворения, в том числе в соседних точках одной ступени на расстоянии менее микрометра. В приложении есть видео данного эксперимента (Video 2). Одновременные рост и растворение в миллиметровом масштабе уже наблюдались с помощью интерферометрии. Примером служит эксперимент, описанный в работе (Sherwood, Ristic, 2001), в котором вершина холмика на кристалле хлориде натрия предварительно подвергалась радиационному воздействию.

Для расчета тангенциальных скоростей роста и их флуктуаций нам пришлось разделить результаты для левой и правой частей холма. Это связано со значительными от-

HINN OF	Ц
HHM 06	157.5 мин
8 MMH	ISS MITH
12 Milt	126 мин
67.5 Minh	HIM CH
2 MKM	HINA STATE

чены стрелками). В правом углу каждого снимка – время с начала наблюдения. Fig. 4. AFM images of the dislocation hillockon the (100) dioxidine face before (first image) and after nanoindentation (the scratches are marked with arrows). In the right cor-Рис. 4. АСМ-изображения дислокационного холмика на грани (100) кристалла диоксидина перед (первый снимок) и после наноиндентирования (царапины отме-

ner of each image is the time since the beginning of the experiment.



**Рис. 5.** Обработка данных АСМ эксперимента с царапаньем левой (*a*) и правой (*б*) сторон холмика. На графиках показаны средние тангенциальные скорости роста ступеней и их флуктуации, которые отложены вверх и вниз в каждый момент времени. Внизу — примеры расчета вероятности скорости, аппроксимированные логнормальным распределением, на основе которых рассчитаны значения для одной точки (красные точки на верхних графиках).

Fig. 5. Processing data from AFM experiment with scratch left (*a*) and right ( $\delta$ ) sides of the hillock – the average tangential growth rates and their fluctuations, which are plotted up and down at each time point. Below are examples of rate probability approximated by a lognormal distribution from which values for one point (red dot in the upper plots) are calculated.

личиями в поведении (справа игла давила в 4 раза сильнее). Координаты растворяющихся точек в расчет не включались. Полагая, что в данном эксперименте растворение является результатом крупномасштабных флуктуаций, на графиках мы добавили средние скорости растворения к флуктуациям скорости, отложенным вниз от каждой точки. Однако, видно, что и без этой добавки флуктуации, особенно справа, очень большие (рис. 5). На рисунке 5 цветом выделена зона растворения, ноль на временной линии графиков соответствует моменту царапания.

Для процессов растворения были отдельно построены графики, на которых видно, что средняя скорость растворения испытывает гармонические колебания. Корреляции между ростом и растворением обнаружено не было. Между скоростями роста слева и справа существует корреляция, которая к концу эксперимента достигает 0.95. Это означает, что, несмотря на то, что мы разделили данные на "слева" и "справа", скорости справа и слева увеличиваются и уменьшаются одновременно. Корреляция между скоростями растворения слева и справа отрицательна в каждой временной точке и иногда достигает (-0.86). Это означает, что ослабление интенсивности растворения слева сопровождается усилением растворения справа.

Затем были вычислены средние расстояния между ступенями в каждый момент времени и средняя нормальная скорость роста холмика, а также их флуктуации. Осциллирующий характер как тангенциальной, так и нормальной скорости в экспери-



Рис. 6. Автоколебания средних тангенциальной и нормальной скоростей роста, среднего расстояния между ступенями после наноиндентирования в наномасштабе.

*а* – для левой стороны холмика (период 18 мин), *б* – для правой стороны холмика. В центре – среднее расстояние между ступенями.

Fig. 6. Auto-oscillations of the mean tangential and normal rates as well as average distance between the steps after nanoindentation at the nano-scale: a – for the left side of the hillock (period of 18 min),  $\delta$  – for the right side of the hillock. In the centre is the average distance between the steps.

менте с наноиндентированием (рис. 6), а также огромные флуктуации и зафиксированное явление одновременного роста и растворения, позволяют нам предположить, что мы наблюдаем проявление самоорганизации на наноуровне — автоколебания скорости. Значительное усиление флуктуаций является основным признаком отхода системы от состояния термодинамического равновесия. В равновесном состоянии флуктуации служат лишь незначительными поправками к средним значениям; второй закон термодинамики нейтрализует любое их случайное увеличение. Однако, как только флуктуации начинают существенно изменять средние значения в неравновесных открытых системах, в результате согласованного взаимодействия подсистем могут возникнуть процессы самоорганизации (Пригожин, Кондепуди, 2002). В данном случае это автоколебания скорости.

Теория автоколебаний развивается с 1930-х годов, они являются не затухающими, так как любая диссипация полностью компенсируется притоком энергии извне (Андронов и др., 1959). Примеры автоколебаний — колебания маятника часов за счет подвешенной гири, колебания струны скрипки под воздействием равномерно движущегося смычка и т.д. В нашем эксперименте колебания поддерживаются за счет поступления вещества к поверхности растущего кристалла.

Инициировало возникновение автоколебаний скорости именно наноиндентирование. Сначала оно вызвало появление дефектов на грани (100). На левой стороне дефекты образовались от множественных точечных ударов при соскакивании иглы со ступеней. На правой стороне холмика из-за бокового давления иглы на торец ступеней структурные столбики, свойственные диоксидину, сдвигаются подобно стопкам монет, и вдоль воздействия иглы возникают краевые нарушения, перпендикулярно более сложные линейные дефекты. Это объясняет, почему влияние иглы распространяется далеко за область, в которой мы манипулировали иглой. Когда края ступени, к которой происходит присоединение вещества доходят до этих дефектов, ступень тормозится — вещество к дефекту не присоединяется, следовательно в этих областях возникает избыток вещества, то есть флуктуации плотности. Часть энергии от усилия иглы переходит в тепло и начинается сильное растворение, следовательно, там тоже возникает флуктуация плотности, только намного более значительная. Эти флуктуации плотности релаксируются избыточным осаждением вещества в других областях поверхности, следовательно возникают флуктуации скорости роста. Мы считаем, что описанные флуктуации, возникшие сразу после нанесения царапины, оказались настолько большими, что система была вынуждена перестроить энергетически затратный, приводящий к хаосу механизм построения поверхности, за счет чего в ней возникли кооперативные потоки, приводящие к уменьшению флуктуаций. Все это происходит еще до первого полученного нами изображения. То, что показано на графиках — уже результат такой перестройки, когда система приняла для себя некое промежуточное, но удовлетворительное состояние, имеющее характер автоколебаний. Они были призваны понизить амплитуду флуктуаций, что и происходило, но ненадолго, после чего флуктуации снова возрастали (выделено красным на рис. 6). После 40-й минуты флуктуации почти перестают сбрасывать амплитуду, но их величина все еще превышает скорость роста, что указывает на то, что в системе не исключена последующая перестройка.

Возможно, автоколебания — это предвестники кинематических волн плотности, которые нередки для роста кристаллов (Thürmer et al., 1999; Vekilov, Alexander, 2000).

### выводы

Несмотря на ангстремный порядок нормальной скорости роста холмиков на грани (100) диоксидина, в эксперименте с наноиндентированием наблюдаются аномальные флуктуации, являющиеся основным признаком удаленности системы от состояния термодинамического равновесия. Это позволяет утверждать, что в исследуемой системе были обнаружены устойчивые самоподдерживающиеся колебания скорости роста. Сравнительный анализ данных двух экспериментов, в одном из которых на поверхность кристалла оказывалось механическое воздействие, а в другом – нет, показал, что обнаруженные автоколебания и явление одновременного роста и растворения в эксперименте действительно вызваны наноиндентированием. Известны исследования, когда такое воздействие может инициировать эпитаксиальный рост в точке приложения иглы с образованием кристаллического двойника (Shindo et al., 1997).

О наличии длинно- и короткопериодных осцилляций в процессах кристаллизации сообщалось в литературе по росту кристаллов (García-Ruiz et al., 1987; Ristic et al., 1996; Vekilov et al., 1996; Li, Tsukamoto, 2001; Pan et al., 2007), хотя их причины остаются неопределенными или спорными. Мы показали, что осцилляции скорости на наноуровне могут быть связаны с необходимостью самоорганизации и возникшими автоколебаниями. Ранее в одном из экспериментов с хлоридом натрия мы уже наблюдали похожую флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности, в результате которой произошло формирование кинематических волн плотности ступеней (Пискунова, 2007).

Результаты, полученные на модельных кристаллах, выросших в течение короткого времени при комнатной температуре, напрямую нельзя транслировать на рост широкого спектра кристаллов минералов. Однако, атомно-силовая микроскопия помогает раскрыть общие закономерности роста кристаллов из растворов, в первую очередь, провести интерпретацию картин на ростовой поверхности, проследив то или иное явление в масштабе элементарной ячейки. Полученные нами экспериментальные данные показывают, что, кроме этого, рост кристаллов на наноуровне требует описания в терминах неравновесной термодинамики. Этот вывод становится более важным в предположении, что коллективные процессы в неравновесных минералообразующих системах, фиксируемые в макромасштабе, возможно, берут свое начало именно на наноуровне.

Благодарности. Работа выполнена на оборудовании ЦКП "Геонаука" ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

На основе ACM-изображений изготовлены видеофильмы в формате MPEG, демонстрирующие рост поверхности диоксидина без царапины (Video 1) и с царапиной (Video 2). Третий видеофильм (Video 3) демонстрирует растворение на царапине.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. Москва: Наука, 1959. 918 с.

*Брыксина Н.А.* Ритмическая зональность в агате и кальците и влияние элементов-примесей на ее формирование. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Новосибирск, **1999**. 25 с.

Засимчук Е.Э., Засимчук В.И., Турчак Т.В. Самоорганизация кристаллов при пластической деформации // Успехи физ. мет. 2013. Т. 14. С. 275–318.

Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Бусев С.А., Ревина А.А., Высоцкий В.В. Кинетика образования колец Лизеганга // Журн. структурной химии. **2013**. Т. 54. С. 358–362.

Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука, 1992. 229 с.

*Пискунова Н.Н.* Исследование процессов роста и растворения кристаллов с помощью методов атомно-силовой микроскопии. Екатеринбург: УрО РАН, **2007**. 135 с.

*Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. Москва: Мир, **2002**. 461 с.

*Пущаровский Ю.М.* Нелинейная геодинамика (кредо автора) // Геотектоника. **1993**. № 1. С. 3–6.

*Рудой Ю.Г., Суханов А.Д.* Термодинамические флуктуации в подходах Гиббса и Эйнштейна // УФН. **2000**. Т. 170. № 12. С. 1265–1296.

## Study of a Self-Organizing Process at the Damage Surface of a Crystal with Atomic Force Microscopy

### N. N. Piskunova\*

Academician N.P. Yushkin Institute of Geology, Komi Scientific Centre, Urals Branch RAS, Syktyvkar, Russia \*e-mail: piskunova@geo.komisc.ru Results of an atomic-force microscopy experiment on nanoindentation of a spiral dislocation hillock on the surface of a growing crystal of hydroxymethylquinoxalindioxide  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  are presented. An array of values of fluctuations of average tangential rate of monomolecular steps, average distance between them and average normal growth rate were obtained by the author's method. Huge fluctuations of velocity and simultaneous growth and dissolution in local regions are registered. The final diagrams represent the picture of self-organization process – stable auto-oscillations of the rate. Comparative analysis of the results with the experiment on the growth of the hillock without any special impact showed that the enhanced fluctuations and combination of growth and dissolution are caused exactly by nanoindentation, when defects and the stress they create begin to strongly influence the layer-by-layer growth characteristics and initiate fluctuate-dissipative surface rearrangement.

*Keywords:* self-organization, nanoindentation, defects, atomic force microscopy, growth of crystals from solution

#### REFERENCES

Andronov A.A., Witt A.A., Haykin S.E. Theory of oscillations. Moscow: Nauka, **1959**. 918 c. (in Russian).

- *Amit S., Weinan E.* Interfacial Diffusion Aided deformation during nanoindentation. *AIP Advances.* **2016**. Vol. 6. P. 075002 (1–8).
- Bryksina N.A. Rhythmic zoning in agate and calcite and influence of minor elements on the its formation. PhD. thesis syn. Novosibirsk, **1999.** 25 c. (*in Russian*).
- Chan C.Y., Chen Y.Y., Chang S.W., Chen C.S. Atomistic studies of nanohardness size effects. International Journal of Theoretical and Applied Multiscale Mechanics. **2011**. Vol. 2. N 1. P. 62–71.
- *Dvoryantseva G.G., Lindeman S.V., Aieksanyan M.S., Struehkov Yu.T., Teten'ehuk K.P., Khabarova L.S., Elina A.S.* Connection between the structure and the antibacterial activity of the n-oxides of quinoxalines. Molecular structure of dioxidine and quinoxidine. *Pharm. Chem. J.* **1990**. Vol. 24. N 9. P. 672–677.
- *Elhadj S., Chernov A.A., De Yoreo J.* Solvent-mediated repair and patterning of surfaces by AFM. *Nanotechnol.* **2008**. Vol. 19. P. 105304 (1–9).
- *Frank F.C.* The influence of dislocations on crystal growth. *Faraday Disc. Soc.* **1949**. Vol. 5. P. 48–54. *Fordham S.* The relative rates of growth of strained and unstrained ammonium nitrate crystals. *Faraday Disc. Soc.* **1949**. Vol. 5. P. 117–119.
- Goryainov P.M., Ivanyuk G.Yu., Kalashnikov A.O. Topography formation as an element of lithospheric self-organization. Russian Geol. Geophys. 2013. Vol. 54. P. 1071–1082.
- *García-Ruiz J.M., Santos A., Alfaro E.J.* Oscillatory growth rates in single crystals growing under diffusional control. *J. Cryst. Growth.* **1987**. Vol. 84. P. 555–558.
- *Hallet B.* Spatial self-organization in geomorphology: from periodic bedforms and patterned ground to scale-invariant topography. *Earth-Science Rev.* **1990**. Vol. 29. P. 57–75.
- Heiman R.B. Auflösung von kristallen. Theorie und technische anwendung. Wien, New York: Springer-Verlag, 1975. 270 p.
- Klapper H., Rudolph P. Defect generation and interaction during crystal crowth. In: Handbook of Crystal Growth. 2015. P. 1093–1141.
- Kuzmin V.I., Gadzaov A.F., Tytik D.L., Busev S.A., Revina A.A., Vysotsky V.V. Kinetics of formation of Lisegang rings. J. Struct. Chem. 2013. Vol. 54. P. 358–362 (in Russian).
- Langa S., Tiginyanu I.M., Carstensen J., Christophersen M., Föll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores. Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. N 2. P. 278–280.
  - Letnikov F.A. Synergetics of geological systems. Novosibirsk: Nauka, 1992. 229 p. (in Russian).
- *Lee-Thorp J.P., Shtukenberg A.G., Kohn R.V.* Effect of step anisotropy on crystal growth inhibition by immobile impurity stoppers. *Crystal Growth & Design.* **2017**. Vol. 17. N 10. P. 5474–5487.
- *Li C., Tsukamoto K.* The direct interference intensity phase analyzing technique for in situ Michelson interference and its application in studying of the fluctuation of crystal growth rates. *J. Cryst. Growth.* **2001**. Vol. 233. N 1–2. P. 336–342.
  - Mandelbrot B. The fractal geometry of Nature. San-Francisco: W.H. Freeman, 1983. 461 p.
- Nakada T., Sazaki G., Miyashita S., Durbin S.D., Komatsu H. Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal. J. Cryst. Growth. **1999**. Vol. 196. P. 503–510.
- Olson I.A., Shtukenberg A.G., Hakobyan G., Rohl A.L., Raiteri P., Ward M.D., Kahr B. Structure, Energetics and dynamics of screw dislocations in even *n*-alkane crystals. J. Phys. Chem. Lett. **2016**. Vol. 7. P. 3112–3117.
- *Pan X.H., Jin W.Q., Jiang Y.F., Liu Y., Ai F.* Unsteady growth of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal from high-temperature solution. *Adv. Mat. Sci. Engin.* **2007**. P. 1–5.

126

*Pinto A.J., Ruiz-Agudo E., Putnis C.V., Putnis A., Jiménez A., Prieto M.* AFM study of the epitaxial growth of brushite (CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) on gypsum cleavage surfaces. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1747–1757.

*Piskunova N.N.* Study of crystal growth and dissolution by atomic force microscopy. Yekaterinburg: UrO RAN, **2007**. 135 p. (*in Russian*).

*Prigozhin I., Kondepudi D.* Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures. Chichester: Wiley & Sons Ltd., **2014**. 560 p.

*Rakin V.I.* Dynamic stationary form of crystal. *Crystallog. Rep.* **2020**. Vol. 65. N 6. P. 1051–1058 (*in Russian*).

Rashkovich L.N., Shustin O.A., Chernevich T.G. Fluctuations of steps at the faces of potassium dihydrophosphate crystals in a solution. *Phys. Solid State*. **2000**. Vol. 42. P. 1921–1926.

*Rekhviashvili S.Sh.* On the thermodynamics of contact interaction in an atomic force microscope. *Tech. Phys.* **2001**. Vol. 46. P. 1335–1338.

*Ristic R.I., Shekunov B., Shewood J.N.* long and short period growth rate variations in potash alum crystals. *J. Cryst. Growth.* **1996**. Vol. 160. P. 330–336.

*Rudoi Yu.G., Sukhanov A.D.* Thermodynamic fluctuations within the Gibbs and Einstein approaches. Phys. Usp. **2000**. Vol. 12. N 43. P. 1169–1199 (*in Russian*).

*Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A.* Raman spectroscopic study of NaNO<sub>3</sub> solution system – solute clustering in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth.* **1989**. Vol. 97. N 2. P. 345–351.

*Sherwood J.N., Ristic R.I.* The influence of mechanical stress on the growth and dissolution of crystals. *Chem. Eng. Sci.* **2001.** Vol. 56. P. 2267–2280.

*Shindo H., Ohashi M., Tateishi O., Seo A.* Atomic force microscopic observation of step movements on NaCl (001) and NaF (001) with the help of adsorbed water. *J. Chem. Soc. Faraday.* **1997**. Vol. 93. N 6. P. 1169–1174.

*Thürmer K., Liu D.J., Williams E.D., Weeks J.D.* Onset of step antibanding instability due to surface electromigration. *Phys. Rev. Lett.* **1999**. Vol. 83. N 26. P. 5531–5534.

*Toda M., Inomata N., Ono T., Voiculescu I.* Cantilever beam temperature sensors for biological applications. *IEEJ Trans.* **2017**. Vol. 12. P. 153–160.

*Vekilov P.G., Alexander J.I.D.* Dynamics of layer growth in protein crystallization. *Chem. Rev.* **2000**. Vol. 100. P. 2061–2089.

Vekilov P.G., Alexander J.I.D., Rosenberger F. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics-bulk-transport regime. *Phys. Rev. E.* **1996**. Vol. 54. P. 6650–6660.

*Williams A.P.* A study of the growth of crystals from solution when subjected to local deformation. *Phil. Mag.* **1957**. Vol. 2. N 17. P. 635–638.

*Yanagiya S., Goto N.* Joint operation of atomic force microscope and advanced laser confocal microscope for observing surface processes in a protein crystal. *J. Surf. Engin. Mater. Adv. Techn.*. **2012**. Vol. 2. P. 210–214.

Zareeipolgardani B., Piednoir A., Colombani J. Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress. Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19. P. 5923–5928.

Zasimchuk E.E., Zasimchuk V.I., Turchak T.V. Self-organization of crystals under plastic deformation. Adv. Phys. Met. 2013. Vol. 14. P. 275–318 (in Russian).

Yang Y., Lin F.-C., Yang G. Temperature control device for single molecule measurements using the atomic force microscope. *Rev. Sci. Instr.* **2006**. Vol. 77. P. 063701(1–4).

Zhu T., Lib J., Van Vliet K.J., Ogata S., Yip S., Suresh S. Predictive modeling of nanoindentationinduced homogeneous dislocation nucleation in copper. J. Mech. Phys. Solids. 2004. Vol. 52. P. 691–724.

## \_ ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ

## ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ ПСЕВДОМОРФОЗЫ ПО ГРАНАТУ В АМФИБОЛИТАХ ИЛЬМЕНСКИХ ГОР<sup>1</sup>

© 2022 г. Почетн. чл. В. А. Попов\*

Институт минералогии УрО РАН, тер. Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская область, 456317 Россия \*e-mail: popov@mineralogy.ru

> Поступила в редакцию 30.04.2022 г. После доработки 25.05.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Онтогенический анализ гранатового амфиболита ильменской толщи ильменогорского комплекса показывает, что горная порода состоит из трех последовательно образовавшихся минеральных агрегатов, как бы вставленных друг в друга. Ранний минеральный агрегат соответствует магматической горной породе, состоящей из плагиоклаза (An<sub>31</sub>), амфибола, кварца, хлорита, титанита, ильменита, эпидота, апатита и циркона (амфиболовое габбро или диорит). Следующий по времени минеральный агрегат представлен метакристаллами альмандина. Поздний минеральный агрегат сложен плагиоклазом (An<sub>50</sub>), амфиболом, магнетитом и биотитом (метасоматит, развившийся избирательно по гранату).

*Ключевые слова:* метакристаллы альмандина, полиминеральные псевдоморфозы, амфиболиты, онтогенический анализ, Ильменские горы **DOI:** 10.31857/S0869605522040062

## введение

Гранатсодержащие амфиболиты в Ильменских горах известны давно и петрографически подробно описаны (Заварицкий, 1939; Левин, 1974; Никандров, Никандров, 2017). Петрология ильменогорских амфиболитов освещена в работе Л.Л. Перчука и Г.Г. Доминиковского (1969). Типохимизму гранатов ильменогорского комплекса также уделено внимание в обширном исследовании А.Г. Баженова с соавторами (1978). Онтогенез граната и самих амфиболитов не рассматривался. Плагиоклазовые оторочки вокруг гранатовых индивидов в амфиболитах наблюдались неоднократно, но в моделировании онтогенеза горных пород они не учитывались. Метакристаллы граната в ильменской амфиболит-гнейсовой толще (район копи № 50) описаны ранее (Попов и др., 1986). В указанной работе описаны крупные метакристаллы граната с блестящими гранями ромбододекаэдров, не подверженные последующим изменениям.

В данной работе рассмотрен один из ярких примеров возникновения полиминеральных псевдоморфоз по одному минералу — альмандину. Исследования проведены

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Выводы о магматической природе "раннего минерального парагенезиса", равно как и предположение о метасоматическом происхождении граната, изложенные в статье, не представляются убедительными, поскольку достоверной аргументации в пользу этого не приведено, и вступают в противоречие с традиционными представлениями о гранатсодержащих амфиболитах, как метаморфических породах, возникших в условиях амфиболитовой фации. Вокруг кристаллов граната в таких породах, если они в ходе метаморфизма испытали декомпрессию, развиваются келифитовые оторочки, в состав которых входят плагиоклаз (более основной, чем в матриксе), биотит и рудные минералы. *Прим. редколлегии.* 



**Рис. 1.** Местоположение изученного образца амфиболита на южной части схемы размещения копей Ильменского заповедника (показан стрелкой).

**Fig. 1.** The location of the studied amphibolite sample on the southern part of the mine placement scheme of the llmen Reserve (shown by an arrow).

оптическим и микрозондовым (сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 с ЭДС, аналитик И.А. Блинов) методами в одном представительном образце амфиболитов из района копи № 143 (ильменская толща) на западном берегу озера Аргаяш (рис. 1).

### ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ МИНЕРАЛЬНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ В АМФИБОЛИТАХ

В изученном образце не наблюдается ростовых поверхностей у индивидов граната, нет крупных включений, дающих информацию об его относительном возрасте. Можно предполагать метасоматическое происхождение граната по аналогии с другими частями ильменской толщи (Попов и др., 1986). Фактически в описываемой породе имеют место два вида полиминеральных псевдоморфоз (метасоматитов): по гранату (плагиоклаз + амфибол + магнетит + биотит) и по редким мелким кристаллам ильменита (магнетит + рутил). Первый тип заметен без увеличения (рис. 2), второй – только при сильном увеличении (рис. 3). Нет морфологических признаков, но возможно синхронное развитие этих существенно разных метасоматитов в одной породе по разным минералам.

По внешнему виду описываемый амфиболит является полосчатой породой с хорошо выраженной линейной ориентировкой удлиненных индивидов амфибола. Контраст полосчатости придают тонкие параллельные жилки плагиоклазового состава с редкими зернами кварца (рис. 2). Эти жилки заполнения плагиоклазом (лабрадором) щелей наследуют в породе ранний кливаж, трещиноватость по которому ранее способствовала развитию метакристаллов граната. Относительный возраст плагиоклазовых (лабрадоровых) жилок заполнения соответствует плагиоклазовым (по преобладанию) метасома-



Рис. 2. Гранатсодержащий амфиболит из района копи № 143 Ильменского заповедника. Полированный образец.

Fig. 2. Garnet-containing amphibolite from the mine district No. 143 of the Ilmen Reserve. Polished sample.

тическим зонам, развитым по гранату. Более поздние хрупко-пластические деформации привели к облеканию кристаллов граната амфибол-плагиоклазовым агрегатом с изгибом и раздавливанием части удлиненных индивидов амфибола (рис. 4).

Самый ранний парагенезис, установленный в образце, представлен среднезернистым амфибол-плагиоклазовым агрегатом с небольшим количеством кварца, хлорита, мелкозернистого титанита, акцессорных апатита, циркона и эпидота (рис. 5). Между всеми названными минералами наблюдаются поверхности одновременного роста и включения их друг в друге. Кажущееся дискуссионным нахождение в этом парагенезисе хлорита и эпидота, не обнаружило никаких признаков позднего наложения. Среди агрегатов раннего парагенезиса встречены небольшие плагиоклазовые обособления (типа остаточных миарол) со скоплениями зерен апатита и ильменита (рис. 5). По химическому составу амфибол раннего парагенезиса можно отнести к серии паргасита—гастингсита. Синхронный с ним плагиоклаз является андезином (точка d на рис. 5, a). Хлорит является второстепенным минералом этого парагенезиса (рис. 5, e, точка n). Ильменит образовал редкие и мелкие субизометричные зерна либо скопления более крупных толстотаблитчатых кристаллов (рис. 5, a,  $\delta$ ). Титанит представлен "сыпью" очень мелких таблитчатых зерен, включенных преимущественно в амфиболах.

Среди сравнительно однородных индивидов амфибола, плагиоклаза и хлорита резко выделяются зонально-секториальные таблитчатые зерна редкоземельного эпидота, и алланита-(Се) (рис. 5, точки m, n).

Акцессорный циркон образует мелкие изометричные кристаллы, имеющие индукционные поверхности одновременного роста со всеми минералами раннего парагене-



**Рис. 3.** Рутил-магнетитовый метасоматит вдоль трещины в кристалле ильменита из амфиболита. Черное – поры. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Rutile-magnetite metasomatite along a crack in an amphibolite ilmenite crystal. Black is the pores. BSE image.



**Рис. 4.** Зональность псевдоморфоз по гранату (*a*) и облекающее расположение индивидов амфибола раннего парагенезиса вокруг псевдоморфоз (*б*). Изображения в отраженных электронах. **Fig. 4.** Zonality of pseudomorphosis by garnet (*a*) and the enveloping arrangement of amphibole individuals of early paragenesis around pseudomorphoses (*b*). BSE images.



Рис. 5. Минералы раннего парагенезиса амфиболита (см. текст). Pl – плагиоклаз, Amp – амфибол, Q – кварц, llm – ильменит, Ap – апатит, Mag – магнетит, Rt – рутил, Chl – хлорит (клинохлор), Ep – эпидот, Zrn – циркон. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 5. Minerals of the early paragenesis of amphibolite (see text). PI - plagioclase, Amp - amphibole, Q - quartz. Ilm - ilmenite, Ap - apatite, Mag - magnetite, Rt - rutile, Chl - chlorite (clinochlore), Ep - epidote, Zrn - zircon. BSE images.

зиса (например, рис. 5, точка о). Акцессорный апатит встречается в виде короткопризматических зерен (рис. 5,  $\delta$ ) среди минералов раннего парагенезиса.

В течение следующего промежутка времени онтогенеза изученного амфиболита произошло образование метакристаллов граната — высококальциевого альмандина. Это предположение о генезисе граната вытекает из того, что его индивиды не несут признаков ранней (магматической) кристаллизации, в них нет вростков ранних минералов, поверхность ромбододекаэдров, судя по некоторым четким сечениям (рис. 2), была идиоморфной, явной асимметрии кристаллов не наблюдается. Микрозондовый анализ состава в разных зернах изученного образца дает близкие результаты.

По данным изучения развалов, распределение граната в амфиболитовом теле неоднородное, местами гранат не фиксируется.



**Рис. 6.** Анатомическое устройство полиминеральных псевдоморфоз по гранату (поздний парагенезис). Изображения в отраженных электронах.

Fig. 6. Anatomical structure of polymineral pseudomorphoses according to garnet (late paragenesis). BSE-images.

После граната в породе по активированной системе кливажа возникло множество мелких трещин, вдоль которых прошли процессы метасоматоза по гранату и заполнения открытых щелей преимущественно плагиоклазовым агрегатом, иногда с кварцем (см. рис. 2). В процессе избирательного метасоматоза по гранату возникли зональные полиминеральные псевдоморфозы (рис. 6).

От периферии к центру псевдоморфоз намечаются следующие зоны: амфиболплагиоклазовая  $\rightarrow$  магнетит-амфибол-плагиоклазовая  $\rightarrow$  биотит-магнетит-амфибол-плагиоклазовая. Минералы в псевдоморфозах имеют по составу и форме свои характеристики, отличающиеся от минералов раннего парагенезиса. Плагиоклаз по составу отвечает лабрадору, амфибол имеет длиннопризматический габитус и состав магнезиогастингсита. Внутренняя зона псевдоморфозы имеет более мелкозернистую структуру по сравнению с периферической зоной (рис. 6). При большом увеличении во всех псевдоморфозах заметна микропористость (рис. 6,  $\delta$ ), которая отсутствует в агрегате раннего парагенезиса.

В большинстве индивидов ильменита встречаются участки рутил-магнетитового замещения с развитием микропор (рис. 3). Здесь псевдоморфизация (изредка полная) развилась около секущих трещин в ильмените, т.е. морфологически резко отличается от концентрически-зональных псевдоморфоз по гранату (рис. 4, 6). По-видимому, это связано с закономерностями развития (раскрытия) трещин в полиминеральном разнозернистом агрегате. Наличие магнетита в метасоматите по ильмениту, возможно, указывает на синхронность его с магнетит-биотит-амфибол-плагиоклазовым метасоматитом по гранату.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Онтогенез изученной горной породы (амфиболита) представлен тремя последовательно возникшими минеральными агрегатами (парагенезисами): (1) плагиоклаз + + амфибол + кварц + хлорит + ильменит + эпидот + апатит +титанит+ циркон  $\rightarrow$  $\rightarrow$  (2) гранат  $\rightarrow$  (3) плагиоклаз + амфибол + магнетит + биотит. Тонкие плагиоклазовые жилки заполнения щелей комплементарны метасоматозу по гранату и относятся к позднему времени формирования амфиболита. К позднему времени относится и рутил-магнетитовый парагенезис в ильмените, который почти не заметен в породе из-за небольшого количества мелких зерен исходного ильменита.

В агрегате раннего (1) парагенезиса нет признаков развития по какому-либо предшествующему агрегату (метасоматоза или перекристаллизации). Структура его мелкосреднезернистая, близкая к равнозернистой. Между всеми минералами наблюдаются индукционные поверхности одновременного роста. Минеральный состав и структура соответствуют магматической горной породе — кварцсодержащему амфиболовому габбро. Сначала это габбро (или диорит) превратилось в амфиболит вследствие слабой пластической деформации с возникновением кливажа и субплоскостной ориентировки удлиненных индивидов амфибола. В большей части породы пластическая деформация не сказалась на форме индукционных поверхностей, нет растрескивания кристаллов, нет явлений рекристаллизации зерен кварца и плагиоклаза, которые обычно бывают первыми подвержены этим явлениям.

Образованию метакристаллов граната, по-видимому, предшествует развитие тонкой трещиноватости по кливажной системе. Синхронных с гранатом минералов не обнаружено. В кристаллах граната не видно зональности по составу, и нет "теней" от предшествующих минералов. Пластических деформаций породы во время роста гранатовых кристаллов не наблюдалось: нет признаков их "ростового" вращения или отрывов от других минералов с образованием "рубашек" ("двориков"). Возможно, это говорит об отсутствии сильных сжимающих усилий (стресса) во время роста граната.

После образования метакристаллов граната возобновились пластические деформации, проявленные в сдавливании индивидов граната плагиоклаз-амфиболовым агрегатом с появлением "очковых" текстур. Активировались кливажные трещины, вдоль которых прослеживаются тонкие плагиоклазовые жилки, по гранату стали развиваться полиминеральные псевдоморфозы, а по трещинам в зернах ильменита — рутилмагнетитовые метасоматиты. Замещению избирательно подверглись лишь гранат и ильменит. В других минералах изменений не наблюдалось. При большом увеличении можно заметить появление микропористости в пределах метасоматических агрегатов. Поскольку возникли неполные псевдоморфозы по гранату и ильмениту, можно предполагать, что процесс замещения был резко прерван.

В моделировании онтогенеза изученного амфиболита могут быть важны некоторые особенности минерального и химического состава. Так, практически все минералы раннего (магматического) парагенезиса не имеют яркой (контрастной) неоднородности, но синхронный с ними эпидот представлен резко зонально-секториальным анатомическим устройством по распределению редких земель. Отсутствие синхронных с гранатом минералов и наличие его только в отдельных участках геологического тела указывают на его метасоматическое происхождение. В процессе образования псевдоморфоз по гранату заметно изменение состава "сквозных" минералов горной породы: андезин в раннем парагенезисе  $\rightarrow$  лабрадор в псевдоморфозе, паргасит-гастингсит (призматический)  $\rightarrow$  ферримагнезиотарамит (длиннопризматический и мелкий). Ильменит есть только в раннем магматическом парагенезисе, а магнетит — только в позднем. Биотит появился в горной породе только в конце формирования псевдоморфоз. Кварц, циркон, апатит и титанит есть только в раннем (магматическом) парагенезисе.

Модель онтогенеза гранатсодержащего амфиболита ильменской толщи из района копи № 143 Ильменского заповедника показывает, что горная порода представлена тремя последовательно образовавшимися минеральными агрегатами (парагенезиса-

ми). Эти агрегаты как бы вложены друг в друга и занимают единый объем, но их минералы образовались при разных физико-химических условиях, судя по минеральному и химическому составу последовательных парагенезисов. Отсюда следует, что этому "амфиболиту" нельзя приписывать единые условия образования, единые петрохимические характеристики, единый "абсолютный возраст", нельзя подходить с единой меркой при подсчете "запасов" минерального сырья какого-либо качества (например, граната, редкоземельного эпидота). Следует ожидать, что в разных частях геологического тела – дайки, слоя, толщи – количественные соотношения разных по относительному возрасту агрегатов (парагенезисов) могут быть различны в зависимости от развития трещинных структур во времени и в пространстве геологического блока.

По-видимому, имеет смысл обратить внимание на то, что в единой горной породе – амфиболите – могут одновременно развиваться разные минеральные типы метасоматитов при избирательном метасоматозе. В нашем случае, по гранату развился зональный метасоматит, состоящий из плагиоклаза, амфибола, магнетита и биотита, а по редкому и мелкому ильмениту – из магнетита и рутила. В обоих случаях в метасоматитах заметно возросла микропористость по сравнению с исходным минеральным агрегатом.

Автор благодарит И.А. Блинова за микрозондовые исследования составов минералов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баженов А.Г., Звонарёва Г.К., Иванов Б.Н., Кутепова Л.А., Попов В.А. Типохимизм гранатов ильменогорского комплекса. В кн.: Минералогия и петрография Южного Урала. Свердловск, **1978**. С. 3–17.

Заварицкий А.Н. Геологический и петрографический очерк Ильменского минералогического заповедника и его копей. М.: Главное управление по заповедникам, **1939**. 318 с.

Левин В.Я. Щелочная провинция Ильменских-Вишнёвых гор. М.: Наука, 1974. 223 с.

Никандров А.С., Никандров С.Н. Особенности состава основных породообразующих минералов амфиболитов ильменской серии Ильменогорского комплекса (Южный Урал). Вестник геонаук. **2017**. № 4. С. 3–11.

Перчук Л.Л., Доминиковский Г.Г. Закономерности минеральных парагенезисов ильменогорских амфиболитов, кристаллических сланцев и мигматитов / Магматические формации, метаморфизм, металлогения Урала. Тр. Второго Уральского петрографического совещания, **1969**. С. 53–61.

Попов В.А., Макагонов Е.П., Никандров С.Н. Ретроспективная модель становления фенитовой минеральной формации в Ильменогорско-Вишневогорском комплексе щелочных пород. В кн.: Материалы к топоминералогии Урала. Свердловск, **1986**. С. 25–45.

#### Polymineral Pseudomorphoses after Garnet in Amphibolite from Ilmensky Mountains

### V. A. Popov\*

### <sup>a</sup>Institute of Mineralogy, Ural Branch RAS, Ilmen Nature Reserve, Miass, Chelyabinsk Oblast, Russia \*e-mail: popov@mineralogy.ru

The ontogenic analysis of garnet amphibolite from the Ilmensky strata of the Ilmenogorsky alkaline complex shows that the rock consists of three successively formed mineral aggregates, as if inserted into each other. The early mineral aggregate corresponds to an igneous rock consisting of plagioclase, amphibole, quartz, chlorite, titanite, ilmenite, epidote, apatite, and zircon (amphibole gabbro). The next mineral aggregate is represented by almandine metacrystals. The late mineral aggregate is composed of plagioclase, amphibole, magnetite, and biotite as metasomatite, developed selectively after garnet, and rutile with magnetite, developed selectively after ilmenite.

*Keywords:* almandine metacrystals, polymineral pseudomorphoses, amphibolites, ontogenic analysis, Ilmen Mountains

#### ПОПОВ

#### REFERENCES

Bazhenov A.G., Zvonareva G.K., Ivanov B.N., Kutepova L.A., Popov V.A. Typochemistry of pomegranates of the Ilmenogorsky complex. In: *Mineralogy and petrography of the Southern Urals*. Sverdlovsk, **1978**. P. 3–17 (*in Russian*).

Levin V.Ya. Alkaline province of Ilmen-Cherry mountains. Moscow: Nauka, 1974. 223 p. (in Russian).

*Nikandrov A.S., Nikandrov S.N.* Features of the composition of the main rock-forming minerals of amphibolites of the Ilmen series of the Ilmenogorsky complex (Southern Urals). *Bull. Geosci.* **2017**. N 4. P. 3–11 (*in Russian*).

*Perchuk L.L., Dominikovskiy G.G.* Regularities of mineral paragenesis of Ilmenogorsky amphibolites, crystalline shales and migmatites. Igneous formations, metamorphism, metallogeny of the Urals. In: *Proc. Second Ural Petrographic Conf.* **1969**. P. 53–61 (*in Russian*).

*Popov V.A., Makagonov E.P., Nikandrov S.N.* A retrospective model of the phenite mineral formation in the Ilmenogorsk-Vishnevogorsk complex of alkaline rocks. In: *Materials for the topomineralogy of the Urals.* Sverdlovsk, **1986**. P. 25–45 (*in Russian*).

Zavaritsky A.N. Geological and petrographic sketch of the Ilmen Mineralogical Reserve and its mines. Moscow: Directorate General for Nature Reserves, **1939**. 318 p. (*in Russian*).