АРФВЕДСОНИТ-ФЛОГОПИТОВЫЕ МИНЕТТЫ ГОРНОГО КРЫМА С ВЫСОКОСТРОНЦИЕВЫМ АПАТИТОМ

© 2021 г. поч. чл. Э. М. Спиридонов*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воробьевы Горы, 1, Москва ГСП-1, 119991 Россия

*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.2020 г. После доработки 23.12.2020 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

Эпикиммерийские послеюрские дайки арфведсонит-флогопитовых минетт секут раннебайосские кварцевые габброиды и диориты Кушнарёвского и Петропавловского интрузивов и продукты их низкоградного метаморфизма позднеюрского возраста – агрегаты пренита, пумпеллиита и ломонтита (зона Бодракского разлома в Лозовской зоне киммерид Горного Крыма). Единичные вкрапленники оливина и авгита в минеттах замещены флогопитом. Ядра редких крупных вкрапленников слагает безфтористый флогопит с 2.1 мас. % Cr₂O₃ и 6.8% TiO₂, вероятно, продукт мантийной кристаллизации. Внешние зоны вкрапленников слагает фтор-гидроксилфлогопит с 1.8–2.7 мас. % F, железистость Fe/(Fe + Mg) которого от центра к краям кристаллов увеличивается от 7.8 до 22.6; содержание титана при этом возрастает от 1.4 до 3.1 мас. %, содержание хрома снижается от 0.5-0.7 мас. % до следов. Минетты крайне богаты фосфором, в среднем содержат 2.6 мас. % Р₂О₅. Ориентировка вкрапленников апатита и флогопита подчеркивает текстуры течения, как параллельные контактам даек, так и вихревые. Фторапатит-I содержит 1.9-6.6 мас. % SrO, обрастающий и замещающий его фторапатит-II – 16–21.6 мас. % SrO. Цементирующую массу минетт слагают призмы санидина, арфведсонита и авгита, ксеноморфные кальцит или кварц, редкий пирит с вростками барита, мелкие кристаллы циркона, титанита, галенита, монацита, ксенотима. Низкофтористый безглиноземистый арфведсонит обогащен Ті (4.2-5.2 мас. % ТіО₂), Mg, К. Циркон содержит (мас. %): HfO₂ 2.8, REE₂O₃ 5.2, Y₂O₃ 2.7, Nb₂O₅ 1.3, ThO₂ 1.2; отношение ZrO₂/HfO₂ в нем составляет 19; редкоземельные элементы и итрий по содержаниям образуют следующий ряд: $Y \ge Ce > Nd \ge Gd$, Sm > Dy, La.

Ключевые слова: эпикиммерийские минетты, флогопит, высокостронциевый фторапатит, титанистый калиевый безглиноземистый арфведсонит, железосодержащий санидин, Горный Крым

DOI: 10.31857/S0869605521020106

ВВЕДЕНИЕ

Горный Крым — часть грандиозной Альпийско-Гималайской складчатой системы (Хаин, 2001). Горный Крым — мезозойское, киммерийское покровно-складчатое сооружение, состоящее из северной Лозовской и южной Горно-Крымской тектонических зон (Короновский, Милеев, 1974; Милеев и др., 2006). Значительную часть складчатого комплекса Горного Крыма слагают образования островодужной стадии. Это терригенные флишевые толщи T_2-J_1 таврической и эскиордынской серий, слож-

но дислоцированные и несогласно перекрытые J₂ угленосными конгломерато-песчано-глинистыми толщами, заметно дислоцированными. Более древние толщи слагают ядра антиклинальных структур: Качинского, Южнобережного и Туакского поднятий (Муратов, 1973). Терригенные толщи пересечены и контактово метаморфизованы небольшими плутонами раннебайосских габбро-норит-долеритов и близких пород первомайско-аюдагского интрузивного комплекса (Спиридонов и др., 1990, 2019; Морозова и др., 2012). К этому комплексу принадлежит большая часть интрузивов мезозоид Горного Крыма. Эти интрузивы пересечены жерловинами и дайками андезитов, базальтов и пикритов позднебайосской островодужной карадагской вулканический серии (Спиридонов и др., 1990; Никитин, Болотов, 2006, 2007). Палеотипные и кайнотипные вулканиты карадагской серии имеют островодужные петрохимические характеристики (Спиридонов и др., 1990, 2017; Meijiers et al., 2010). Более молодые, чем карадагская серия, образования представлены интрузивами фаялитовых плагиогранитов средне-позднеюрского кастельского комплекса (Спиридонов, Путинцева, 2019), многокилометровыми терригенно-карбонатными толщами верхов средней и поздней юры (Муратов, 1973). Все эти образования тектонизированы и дислоцированы (Милеев и др., 2006; Бискэ, 2007), захвачены региональным низкоградным метаморфизмом погружения (нагружения) позднеюрского возраста, протекавшим в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций (Спиридонов, 1989; Спиридонов и др., 2018).

Покровно-складчатый комплекс Горного Крыма несогласно перекрывают практически не дислоцированные отложения мела, палеогена и неогена. В их числе — раннемеловая балаклавская серия субсеквентных кайнотипных вулканитов базальт-андезит-дацит-трахириолитового состава, размещенная в Западном Крыму (Лебединский, Добровольская, 1961). В Горно-Крымской зоне в бассейне р. Бодрак развиты единичные дайки керсутитовых габбро-долеритов мелового возраста (Морозова и др., 2017), секущие оливиновые габбро-норит-долериты первомайско-аюдагского комплекса. В зоне регионального Бодракского разлома установлены проявления мантийного щелочного магматизма, возможно, неоальпийского возраста — малого масштаба дайки флогопитовых минетт и ассоциирующих марганцовисто-железистых эгириновых карбонатитов, с которыми сопряжена Sb—Hg минерализация (Спиридонов, 2017). Описанию этих минетт посвящена статья.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена коллекция образцов, собранная автором в Первомайском и Петропавловском карьерах Горного Крыма. Химический состав минетт исследован в лабораториях геологического факультета МГУ. Состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV (лаборатория локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ). Методика измерений стандартная (Рид, 2008). Фотографии в режиме отраженных электронов и микрозондовые анализы минералов выполнила аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева. В таблицах и на рисунках использована единая нумерация анализов минералов.

БОДРАКСКИЙ РАЗЛОМ

Региональный Бодракский разлом глубокого заложения субширотного простирания разделяет северную Лозовскую и южную Горно-Крымскую тектонические зоны киммерид Горного Крыма. Разлом почти вертикальный. Домезозойский фундамент южного крыла расположен на 1000 м выше северного (Барыкина, Большаков, 1997). Эскиордынская серия T_2-J_1 (терригенные флишоидные отложения континентального склона) развита к северу от Бодракского разлома. Таврическая серия T_2-J_1 (терригенные флишевые отложения подножия континентального склона) расположена к югу от него. По Н.В. Короновскому и В.С. Милееву (1974), Бодракский разлом "обрубил" головную часть надвига, по которому эскиордынская толща была надвинута на таврическую.

Зона Бодракского разлома вмещает цепочку интрузивов габбро-норит-долеритов, габбро-диоритов, кварцевых диоритов первомайско-аюдагского комплекса раннебайосского возраста. Непосредственно в одной из главных ветвей Бодракского разлома размещен Кушнарёвский (Первомайский) интрузив габбро-норит-долеритов, кварцевых габбро-диоритов и диоритов, гранодиоритов и плагиогранитов первомайско-аюдагского комплекса. Очевидно, что Бодракский разлом был заложен ранее байоса.

В позднебайосское время Кушнарёвский интрузив был пересечен ветвями Бодракского разлома, по которым внедрились дайки базальтов, андезитов, магматических брекчий карадагской серии; мощность этих даек варьирует от 1–2 см до 3 м. При процессах регионального низкоградного метаморфизма позднеюрского возраста в зоне Бодракского разлома произошли заметные подвижки. Так, был сорван северный контакт Кушнарёвского интрузива, крутопадающие трещины срыва покрыты пленками и щетками ломонтита и кальцита, гейландита, пирита.

Судя по смещению меловых отложений, в послемеловое время северное крыло Бодракского разлома было поднято примерно на 200 м (Барыкина, Большаков, 1997).

Единичные маломощные дайки кайнотипных минетт и карбонатитов, не несущие никаких признаков тектонизации, развиты в центральной части Кушнарёвского и в краевой части Петропавловского интрузивов. На этом основании можно считать, что возраст этих щелочных магматитов — неоальпийский (Спиридонов, 2017). Их сопровождает Sb-Hg минерализация — гнезда и вкрапленность киновари, антимонита, Pb-Sb сульфосолей. Восточнее в зоне Бодракского разлома размещено довольно крупное Лозовское Sb-Hg проявление.

МИНИ-ДАЙКИ МИНЕТТ ГОРНОГО КРЫМА

Кушнарёвский интрузив. Небольшие кусты мини-даек минетт наблюдались в различных участках этого интрузива, вскрытого Первомайским карьером строительного камня. Более крупные дайки плитообразной формы, мощность которых составляет от 1.5 до 7 см, прослежены по простиранию на 12–20 м, они секут под углами от 35° до 85° кварцевые габброиды, метаморфизованные габброиды и крупные гнезда пренита, пумпеллиита и ломонтита среди них (рис. 1). Это – породы черного цвета, тонкозернистые. В минеттах, слагающих наиболее мощную (7 см) дайку, различимы многочисленные пластинчатые вкрапленники флогопита. Кусты более мелких разноориентированных мини-даек, толщина которых редко достигает 2 мм, обычно размещены в участках интенсивно метаморфизованных габбро-диоритов с множеством гнезд пренита, пумпеллиита и гиролита. Контакты таких мини-даек прямолинейные, вкрапленники – пластины флогопита – ориентированы параллельно контактам даек, вдоль контактов развиты микрозернистые породы (рис. 2). Такие мини-дайки удалось проследить по простиранию на 20–110 см.

Петропавловский интрузив. Мини-дайки флогопитовых минетт мощностью до 3–5 мм (обычно <1.5 мм) обнаружены в краевой части интрузива, где они пересекли мелкокристаллические габбро-норит-долериты, брекчированные габбро-долериты и среди них – гнезда ломонтита, окрашенного лепидокрокитом в яркий розовый цвет. Максимальная прослеженная длина мини-даек минетт не превышает 30–50 см. Минетты – микро- и тонкозернистые, черного и смоляно-черного цвета.



Рис. 1. Маломощные дайки минетт (черные) секут метагаббро-диориты Кушнарёвского интрузива и гнезда пренита и ломонтита среди них. Придонная часть Первомайского карьера.

Fig. 1. Thin dykes of minette (black) crosscut metagabbro-diorite and nests of prehnite and laumontite in the Kushnaryov intrusive. The bottom part of the Pervomaisky pit.



Рис. 2. Мини-дайка минетт с вкрапленниками флогопита сечет гнездо пренита в метагаббро-диоритах Кушнарёвского интрузива. Первомайский карьер. Изображение в проходящем свете, николи скрещены. Ширина поля зрения 3 мм.

Fig. 2. Small minette dyke with phlogopite phenocrysts crosscuts the prehnite nest in metagabbro-diorites of the Kushnaryov intrusive. Pervomaisky pit. Transmitted light, crossed polars. The field of vision is 3 mm in width.



Рис. 3. Распределение лантанидов в арфведсонит-флогопитовых минеттах и вмещающих кварцевых габбродиоритах Кушнарёвского интрузива. Содержание лантанидов нормировано по хондриту C1 (Sun, Mc-Donough, 1989).

Fig. 3. REE patterns normalized to C1 chondrite (Sun, McDonough, 1989) of arfvedsonite-phlogopite minettes and host quartz gabbro-diorites of the Kushnaryov intrusive.

СОСТАВ МИНЕТТ ГОРНОГО КРЫМА

Химический состав минетт из наиболее мощной дайки в габброидах Кушнарёвского интрузива следующий [мас. %, в скобках приведен состав минетт по данным A.H. Заварицкого (1955)]: SiO₂ 49.86 (49.45), TiO₂ 1.66 (1.2), P₂O₅ 2.68 (1.12), Cr₂O₃ 0.04, Al₂O₃ 10.68 (14.41), FeO 6.24 (8.06), MnO 0.09 (0.13), MgO 8.21 (8.26), CaO 5.97 (6.73), Na₂O 0.77 (2.54), K₂O 8.13 (4.69), BaO 0.52, ППП 5.12 (3.04), сумма 99.97 (99.66) %. Крымские минетты менее глиноземистые, более магнезиальные, в них значительно больше калия и меньше натрия, чем в минеттах по А.Н. Заварицкому; у крымских минетт отношение K₂O/Na₂O равно 10.6 против 1.8 у минетт по А.Н. Заварицкому. По соотношению калия и натрия крымские минетты относятся к лампроитовой серии щелочных магматитов. Об этом же свидетельствует обогащенность крымских минетт барием и фосфором (апатитом). Содержание фосфора в крымских минеттах в 2.5 раза выше, чем в типичных минеттах по А.Н. Заварицкому.

Крымские минетты из наиболее мощной дайки в габброидах Кушнарёвского интрузива содержат (г/т): La 117.8, Ce 240.0, Pr 28.1, Nd 97.2, Sm 18.7, Eu 6.26, Gd 23.2, Tb 2.90, Dy 16.5, Ho 2.72, Er 6.45, Tm 1.05, Yb 4.93, Lu 0.56, сумма REE 566. Как и иные магматические щелочные породы мантийного происхождения, крымские минетты обогащены легкими лантанидами, прежде всего церием, лантаном и неодимом, характеризуются выраженным европиевым минимумом, что резко отличает их от вмещающих островодужных габброидов (рис. 3).



Рис. 4. Ориентировка вкрапленников флогопита и апатита в минеттах подчеркивает флюидальную текстуру. Матрица – агрегат санидина, арфведсонита и кальцита. Изображение в проходящем свете, николи скрещены (*a*), изображение в отраженных электронах (*б*).

Fig. 4. Orientation of phlogopite and apatite phenocrysts in minettes emphasizes the flow texture. The matrix is composed of sanidine, arfvedsonite, and calcite. Transmitted light, crossed polars (*a*), BSE image (δ).

МИНЕРАЛОГИЯ МИНЕТТ ГОРНОГО КРЫМА

Оливин. Редкие небольшие до 0.2 мм вкрапленники оливина правильной стандартной формы полностью замещены флогопитом. Нередки срастания из двух-трех вкрапленников оливина.

Авгит слагает редкие вкрапленники размером до 0.6 × 0.4 мм, большей частью замещенные флогопитом, и единичные мелкие призмы в матрице пород.

Флогопит. Вкрапленники флогопита и апатита образуют флюидальную текстуру, как параллельную контактам даек (рис. 2, 4), так и вихревую. Размер наиболее крупных вкрапленников флогопита достигает 1.5×0.2 мм. В ядрах некоторых крупных вкрапленников установлен безфтористый флогопит с 2.1 мас. % Cr_2O_3 и 6.8% TiO_2 , с железистостью Fe# = Fe/(Fe + Mg) 17.7 (табл. 1, ан.1); вероятно, он является продуктом мантийной кристаллизации. Подавляющее большинство крупных вкрапленников, а также более мелкие вкрапленники слагают фтор-гидроксилфлогопит, железистость которого от центра к краям кристаллов увеличивается от 7.8 до 23.4; содержание титана при этом возрастает от 1.4% до 3.1 мас. %, содержание фтора плавно увеличивается от 1.8 до 2.4 мас. %, содержание хрома снижается от 0.5–0.7% до следов (табл. 1, ан. 2–8). Ширина внешней зоны более железистого флогопита с Fe# 20–23, содержащего 2–3 мас. % титана, не превышает 15 мкм, окраска такого флогопита по *N*g светлокоричневая с красноватым оттенком. Многие кристаллы флогопита окружает тонкая (<3 мкм) кайма красного цвета; корректно определить ее состав не удалось; возможно, это – тетраферрифлогопит.

Апатит. Крымские минетты крайне богаты апатитом, среднее его содержание ~5 объемных %. Ориентировка вкрапленников апатита и флогопита подчеркивает текстуры течения (рис. 4, δ). Размер призматических кристаллов-вкрапленников апатита до 0.2 × 0.05 мм. Большую часть вкрапленников слагает фторапатит-I (рис. 5), который содержит 1.9–2.4, изредка до 6.6 мас. % SrO (табл. 1, ан. 9-11). Фторапатит-I содержит от 0.4 до 1.2 мас. % лантанидов (Ce \ge Nd ~ La), до 0.4 мас. % Ва, следы хлора; в его составе небольшая часть анионов [PO₄] замещена на [SiO₄] и [SO₄].

Фторапатит-II развит во внешних зонах кристаллов-вкрапленников, активно замещая фторапатит-I (рис. 5), и слагает обособленные призматические кристаллы в цементирующей массе минетт, обычно в гнездах позднемагматического кальцита. Фто-

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	39.32	41.68	41.26	42.12	41.27	40.49	40.95	40.57
Cr ₂ O ₃	2.14	0.50	0.68	0.56	нпо	нпо	нпо	нпо
TiO ₂	6.77	1.38	1.41	1.23	1.68	2.16	2.83	3.13
V ₂ O ₃	0.13	нпо	нпо	нпо	0.07	нпо	нпо	нпо
Al ₂ O ₃	13.41	13.16	13.01	12.52	12.47	11.81	12.00	11.56
FeO	7.17	3.89	4.01	4.04	6.13	9.43	10.84	10.56
MnO	нпо	нпо	нпо	нпо	0.08	0.11	0.15	0.13
MgO	18.72	25.64	25.17	24.89	23.80	20.92	20.13	19.70
CaO	0.09	нпо	нпо	нпо	0.07	0.11	0.19	0.12
Na ₂ O	0.73	0.27	0.41	0.08	0.19	0.28	0.57	0.61
K ₂ O	8.82	10.67	10.35	10.76	10.52	9.96	10.06	9.66
BaO	1.13	0.34	0.42	0.33	0.73	0.64	1.13	0.83
F	нпо	1.77	1.83	1.86	1.89	2.37	2.41	2.40
Cl	0.23	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
Cумма – O = F ₂ + Cl ₂	98.61	98.65	97.68	97.61	98.10	97.79	99.22	98.26
		Число а	гомов в ф	рормуле				
Si	2.868	2.915	2.916	2.986	2.950	2.977	2.973	2.994
Al ^{IV}	1.132	1.085	1.084	1.014	1.050	1.023	1.027	1.006
Сумма		•		4				
Mg	2.036	2.672	2.651	2.631	2.535	2.294	2.179	2.167
Fe ²⁺	0.438	0.227	0.237	0.239	0.366	0.580	0.658	0.651
Mn	—	_	0.057	—	0.005	0.007	0.009	0.008
Al ^{VI}	0.021	-	_	0.032	_	—	—	_
Ti	0.372	0.073	0.075	0.066	0.090	0.119	0.154	0.174
Cr	0.124	0.028	0.038	0.032	_	—	-	_
V	0.007	-	_	_	0.004	—	—	_
Сумма				3				
K	0.821	0.952	0.933	0.973	0.959	0.935	0.978	0.882
Ba	0.032	0.009	0.011	0.009	0.021	0.019	0.032	0.024
Na	0.103	0.037	0.056	0.011	0.026	0.040	0.080	0.087
Ca	0.007	—	—	—	0.005	0.009	0.015	0.009
Сумма	0.963	0.998	1.000	0.993	1.011	1.003	1.005	1.002
ОН	1.194	1.512	1.474	1.408	1.476	1.303	1.308	1.239
F (Cl)	(0.029)	0.392	0.409	0.417	0.427	0.551	0.554	0.561
0	0.777	0.096	0.117	0.175	0.097	0.146	0.138	0.170
Сумма				2				
Fe#	17.7	7.8	8.2	8.3	12.8	20.4	23.4	23.3

Таблица 1. Химический состав (мас. %) флогопита минетт Горного Крыма **Table 1.** Chemical compositions (wt %) phlogopite in minette from Mountain Crimea



Рис. 5. Вкрапленники в минеттах – зональные кристаллы апатита.

a — центр кристалла (серый, ан. 9), кайма замещения (светлая, ан. 13); δ — ядро кристалла (темно-серое, ан. 10), оторочка ядра (серая, ан. 11), светлая зона (ан. 15); δ — кайма замещения левого кристалла (ан. 14). Яркие выделения — циркон, монацит и ксенотим; z — зональная кайма замещения — оторочка вокруг темно-серого ядра (светло-серая, ан. 12), широкая светлая зона (ан. 16). Изображения в отраженных электронах. **Fig. 5.** Phenocrysts of zonal apatite crystals in minettes. BSE images.

рапатит-II весьма богат стронцием, содержит 16–21.6 мас. % SrO (табл. 2, ан. 12–16). Фторапатит-II содержит от 1.1 до 1.9 мас. % лантанидов (Ce > La \gg Nd), 0.6–1.1 мас. % BaO; в его составе небольшая часть анионов [PO₄] замещена на [SiO₄] и [SO₄].

Санидин. Большую часть матрицы минетт образуют призматические кристаллы санидина, длиной до 0.2 мм, толщиной обычно до 0.05 мм (рис. 6). Угол оптических осей минерала – до 8°. Кристаллы санидина имеют сложное зональное строение (рис. 6). По составу это – Fe-содержащий санидин с 3.1–4.6 мас. % Fe₂O₃ и 0.8–2.4 мас. % BaO (табл. 3, ан. 17–19). В составе санидина проявлен отчетливый изоморфизм Al–Fe³⁺. Более железистый санидин богаче калием и натрием, беднее – барием и кальцием. Состав минерала варьирует от K_{89 3}Na_{5 3}Ba_{4 4}Ca_{1 0} до K_{91 8}Na_{6 3}Ba_{1 5}Ca_{0 4}.

Арфведсонит. В цементирующей массе крымских минетт много мелких призматических кристаллов арфведсонита, как одиночных, так и образующих небольшие пучки (рис. 6, 7). Относительно больше арфведсонита в гнездах позднемагматического

-		, .						
Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
CaO	53.32	53.17	48.05	39.01	39.13	39.11	36.48	35.75
SrO	1.91	2.36	6.60	15.97	17.23	18.92	20.42	21.63
BaO	нпо	0.19	0.36	1.03	0.62	0.86	1.01	1.12
Na ₂ O	нпо	нпо	нпо	нпо	0.08	нпо	0.22	нпо
La ₂ O ₃	нпо	0.17	0.24	0.66	0.44	0.51	0.52	0.56
Ce ₂ O ₃	0.37	0.26	0.59	0.88	0.66	0.67	0.81	0.90
Nd_2O_3	нпо	нпо	0.32	0.32	нпо	0.27	нпо	нпо
FeO	0.19	0.32	0.30	0.37	0.28	нпо	0.27	нпо
P ₂ O5	40.70	40.51	37.78	35.54	36.41	37.30	36.52	36.19
SiO ₂	0.57	0.66	1.28	1.21	0.83	0.52	0.43	0.47
SO ₃	0.15	0.44	0.34	0.23	0.17	0.16	0.12	нпо
F	2.47	3.44	3.55	3.01	2.55	3.31	3.23	2.92
Cl	0.07	0.03	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
$Cy_{MMA} - O = F_2 + Cl_2$	98.69	100.08	97.81	96.96	97.33	100.24	98.67	98.31
	1	Число а	томов в	формуле	1	1	1	1
Ca	4.877	4.843	4.609	3.987	3.959	3.901	3.727	3.697
Sr	0.100	0.116	0.343	0.883	0.944	1.021	1.130	1.210
Ba	-	0.006	0.012	0.038	0.023	0.031	0.038	0.042
Na	-	-	_	-	0.015	_	0.041	-
La	_	0.005	0.008	0.022	0.015	0.017	0.017	0.019
Ce	0.011	0.008	0.018	0.029	0.022	0.022	0.027	0.030
Nd	-	-	0.004	0.010	_	0.008	_	-
Fe	0.013	0.023	0.023	0.029	0.022	_	0.022	_
Сумма	5.001	5.001	4.999	4.998	4.999	5.000	5.002	4.998
Р	2.940	2.915	2.863	2.869	2.911	2.940	2.949	2.957
Si	0.049	0.056	0.115	0.116	0.078	0.049	0.040	0.045
S	0.010	0.028	0.023	0.017	0.012	0.011	0.009	-
Сумма	2.999	2.999	3.001	3.002	3.001	3.000	2.998	3.002
F	0.667	0.925	1.000	0.908	0.761	0.974	0.973	0.891
Cl	0.010	0.004	—	_	—	_	—	—
ОН	0.323	0.071	—	0.092	0.239	0.026	0.027	0.109
Сумма		•	•		i	1	•	

Таблица 2. Химический состав (мас. %) апатита минетт Горного Крыма **Table 2.** Chemical compositions (wt %) of apatite in minette from Mountain Crimea

Примечание. Нпо – ниже предела обнаружения. Мп, Mg, Sm – Lu, U – не обнаружены.

кальцита (рис. 7). В проходящем свете цвет арфведсонита варьирует от густого коричневато-зеленого (*N*p) до грязного коричневато-зеленоватого (*N*g) и желтовато-зеленого (*N*m), *N*p > *N*g > *N*m; удлинение отрицательное; угол погасания *N*p : $z = 7^{\circ}-13^{\circ}$. Кристаллы арфведсонита по составу не зональные. Состав минерала достаточно устойчив (табл. 4, ан. 20–27). Состав шелочного амфибола крымских минетт довольно своеобразен – это низкофтористый безглиноземистый арфведсонит, обогащенный титаном (4.2–5.2 мас. % TiO₂), магнием и калием. Железистость крымского арфведсонита низкая (54.1–56.2), минерал по составу близок к магнезиоарфведсониту. Содержа-



Рис. 6. Матрица минетт: призматические кристаллы санидина (светлые зоны кристаллов обогащены барием – ан. 17). В промежутках между кристаллами санидина призмы арфедсонита (светлые) и ксеноморфный кальцит (черный). Изображение в отраженных электронах.

Fig. 6. Minette matrix represented by prismatic crystals of sanidine (the light zones of crystals are enriched with barium, an. 17) with arfvedsonite prisms (light) and xenomorphic calcite (black) in the interstitial space. BSE image.



Рис. 7. Матрица минетт: гнездо кальцита с включениями апатита и арфведсонита (ан. 21, 22, 23). Изображения в проходящем свете без анализатора (*a*), в скрещенных николях (*б*).

Fig. 7. Minette matrix represented by the nest of calcite with inclusions of fluorapatite and arfvedsonite (an. 21, 22, 23). Transmitted light, one polar (*a*), crossed polars (δ).

ние марганца невысокое (0.5–0.7 мас. %). В отдельных кристаллах арфведсонита установлено наличие циркония, до 0.3%. Формула арфведсонита – (Na_{2.00–2.08}K_{0.77–0.87}Ca_{0.11–}

В первом приближении состав арфведсонита крымских минетт отвечает $KNa_2(Fe^{2+},Mg)_4(Fe^{3+},Ti)[Si_8O_{22}](OH_{1-1.5}O_{0.5}F_{0-0.5})_2$ или $KNa_2(Fe^{2+},Mg)_4(Ti,Fe^{3+})$ $[Si_8O_{22}](OH_{1-1.5}O_{0.5}F_{0-0.5})_2$; первый вариант состава достаточно близок к принятому

Компоненты	17	18	19		
SiO ₂	62.77	63.30	63.64		
Al ₂ O ₃	17.08	16.92	15.57		
Fe ₂ O ₃	3.12	3.20	4.57		
CaO	0.21	0.14	0.09		
Na ₂ O	0.59	0.71			
K ₂ O	14.87	15.10	15.34		
BaO	2.43	1.97	0.81		
Сумма	101.07	101.27	100.73		
	Число атомо	ов в формуле			
K	0.890	0.900	5.7		
Ba	0.045	0.036	69.6		
Na	0.054	0.057	1.4		
Ca	0.010	0.007	0.4		
Сумма	0.999	1.000	77.1		
Si	2.946	2.957	2.980		
Al	0.945	0.931	0.859		
Fe ³⁺	0.110	0.112	0.161		
Сумма	4.001	4.000	4.000		
0	8	1			
Al/Fe ³⁺	8.6	8.3	5.3		
K/Ba	20	25	61		

Таблица 3. Химический состав (мас. %) железистого санидина минетт Горного Крыма **Table 3.** Chemical compositions (wt %) of Fe-bearing sanidine in minette from Mountain Crimea

для арфведсонита (Leake, 2003); второй вариант состава, возможно, отвечает "титанистому арфведсониту".

Кальцит — характерный минерал щелочных магматических пород. В крымских минеттах ксеноморфный кальцит заполнил промежутки между кристаллами санидина и арфведсонита и образует небольшие, до 3 мм, овальной формы скопления с включениями фторапатита и арфведсонита (рис. 7). Кальцит содержит до 1.1 мас. % SrO, до 0.2 мас. % BaO и FeO.

Кварц. В отдельных участках в цементирующей массе минетт промежутки между кристаллами санидина и арфведсонита заполнены не кальцитом, а ксеноморфным кварцем. В этих же участках находятся циркон, титанит и метакристаллы пирита с включениями барита.

Циркон. Состав циркона из цементирующей массы минетт, ан. 28 (мас. %): ZrO_2 52.50, HfO_2 2.77, ThO_2 1.22, TiO_2 0.72, Nb_2O_5 1.32, Y_2O_3 2.66, La_2O_3 0.38, Ce_2O_3 1.82, Nd_2O_3 1.363, Sm_2O_3 0.749, Gd_2O_3 0.50, Dy_2O_3 0.39, SiO_2 30.95, P, U не обнаружены, сумма 97.35%; формула минерала ($Zr_{0.826}Y_{0.046}Hf_{0.026}Ce_{0.021}Nb_{0.019}Nd_{0.018}Ti_{0.017}Th_{0.009}Sm_{0.005}$ $Gd_{0.005}Dy_{0.004}La_{0.004})_{1.001}[Si_{0.999}O_{3.902}OH_{0.098}]$. Отношение ZrO_2/HfO_2 равно 19. Циркон – единственный минерал минетт, который содержит существенное количество (5.2 мас. %) лантанидов, а также – иттрия. Их распределение в порядке уменьшения содержаний следующее: $Y \gg Ce > Nd \gg Gd$, Sm > Dy, La.

Титанит. Состав титанита из цементирующей массы минетт, ан. 29 (мас. %) следующий: CaO 26.60, SrO 1.85, Ce₂O₃ 0.57, Nd₂O₃ 0.33, TiO₂ 34.77, ZrO₂ 0.82, V₂O₃ 0.43, Al₂O₃

		(
Компоненты	20	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	51.99	52.05	52.17	51.56	50.80	50.46	51.63	50.56
TiO ₂	4.45	4.45	5.21	4.25	4.88	4.65	4.23	4.62
ZrO ₂	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	0.28	0.26	нпо
V ₂ O ₃	нпо	0.12	нпо	0.14	0.12	0.17	0.17	0.13
Fe ₂ O ₃	4.74	5.06	4.18	6.30	6.05	6.07	5.37	5.59
FeO	16.20	16.61	17.13	16.49	16.67	16.48	16.88	17.25
MnO	0.58	0.57	0.62	0.64	0.57	0.51	0.57	0.65
MgO	8.15	8.04	7.71	8.16	8.10	7.86	7.71	7.70
CaO	0.76	0.82	0.78	1.07	0.93	0.68	0.85	1.01
Na ₂ O	6.75	7.02	7.06	7.04	7.03	6.78	7.02	6.82
K ₂ O	4.46	4.11	4.02	4.01	4.04	4.46	4.01	4.13
F	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	1.04	0.89	нпо
C умма – $O = F_2$	98.08	98.85	98.86	99.66	99.19	99.00	98.37	98.36
		Чис	сло атомо	в в форму	ле			
Si	7.942	7.899	7.925	7.783	7.734	7.741	7.876	7.806
Fe ³⁺	0.058	0.101	0.075	0.217	0.266	0.259	0.124	0.194
Сумма		1		8	3			
Ti	0.511	0.507	0.596	0.483	0.557	0.536	0.487	0.532
Zr	_	_	_	_	0.009	0.021	0.019	_
Fe ³⁺	0.489	0.477	0.404	0.500	0.428	0.443	0.493	0.452
V	_	0.016	_	0.017	0.015	0.021	0.021	0.016
Сумма		1		1	1			
Fe ²⁺	2.168	2.108	2.176	2.082	2.124	2.114	2.154	2.211
Mn	0.075	0.073	0.079	0.082	0.073	0.066	0.073	0.085
Mg	1.857	1.817	1.746	1.836	1.831	1.797	1.753	1.759
Сумма		1		2	1		I	I
Ca	0.125	0.133	0.127	0.173	0.151	0.112	0.139	0.166
Na	1.999	2.065	2.079	2.061	2.067	2.017	2.076	2.027
K	0.869	0.796	0.779	0.772	0.782	0.873	0.780	0.808
Сумма	2.993	2.994	2.985	3.006	3.000	3.002	2.995	3.001
F	_	—	—	—	—	0.504	0.429	—
ОН	1.429	1.466	1.367	1.555	1.558	1.021	0.999	1.495
0	0.571	0.534	0.633	0.445	0.442	0.475	0.572	0.505
Сумма		ı 	I	2	2		I	

Таблица 4. Химический состав (мас. %) арфведсонита минетт Горного Крыма **Table 4.** Chemical compositions (wt %) of arfvedsonite in minette from Mountain Crimea

Примечание. Al, Ba, Cl не обнаружены; количества $\mathrm{Fe_2O_3}$ и FeO рассчитаны по балансу зарядов

0.56, Fe_2O_3 3.50, SiO_2 29.95, F не обнаружен, сумма 99.36%; формула минерала ($Ca_{0.950}Sr_{0.036}Ce_{0.007}Nd_{0.004}$)_{0.997}($Ti_{0.871}Fe_{0.088}^{3+}Al_{0.022}Zr_{0.013}V_{0.011}$)_{1.005}[O/(SiO_4)_{0.998}]. Как видно из приведенных данных, особенности состава титанита сходны с особенностями состава иных минералов крымских минетт: минерал обогащен стронцием и желе-

зом, относительно беден лантанидами и алюминием. Отметим заметное содержание циркония, что характерно для титанита щелочных магматитов.

Пирит. Единичные метакристаллы беспримесного пирита размером до 0.3 мм установлены в минеттах наиболее крупной дайки. Содержит мелкие неправильной формы включения барита.

Барит. Размер выделений барита <50 микрон. Состав минерала отвечает формуле Ва_{0.97}Sr_{0.02}Ca_{0.01}[SO₄].

СРАВНЕНИЕ МИНЕТТ ГОРНОГО КРЫМА И ИНЫХ РЕГИОНОВ

Описанные крымские минетты чрезвычайно похожи на флогопитовые минетты Маймеча-Котуйской провинции щелочных—ультраосновных пород и карбонатитов на северо-востоке Восточно-Сибирской платформы (Бутакова, Егоров, 1962; Жабин, Сурина, 1970; Arndt et al., 1998). Единичные дайки таких минетт с обильными вкрапленниками флогопита пересекли магматические сульфидные руды и породы рудоносного интрузива в руднике Заполярном Норильского рудного поля. По химическому составу пород и особенностям распределения лантанидов крымские минетты близки к минеттам лампроитовой серии (Rock et al., 1991).

Ранний хромисто-титанистый флогопит крымских минетт близок к мантийному титанистому флогопиту (Рябчиков, 1981; Arima, Edgar, 1981; Spear, 1984). Преобладающий в крымских минеттах относительно высоко глиноземистый фторгидроксилфлогопит по составу близок к флогопиту минетт лампроитовой серии (Rock et al., 1991). Как характерно для минетт в целом, состав флогопита крымских минетт перекрывается с лампроитовым, тренд зональности — волжидитовый (Mitchell, Bergman, 1991). Основное количество флогопита кристаллизовалось совместно с апатитом, что является очевидной причиной бедности флогопита крымских пород фтором (Zhu, Sverjinsky, 1992).

Характернейший минерал крымских минетт — обогащенный стронцием фторапатит. Этот минерал типичен для высокощелочных магматических пород и пегматитов (Бонштедт и др., 1937; Phosphates, 2013). Невысокий уровень содержаний лантанидов во фторапатите крымских минетт, как и во фторапатите хибинских апатит-нефелиновых магматических пород, вероятно, обусловлен огромным количеством апатита (Бонштедт и др., 1937; Дудкин и др., 1964).

Арфведсонит щелочных гранитов и сиенитов беден магнием и титаном. Титанистый магнезиоарфведсонит, по составу близкий к крымскому, описан в шонкинитах (Freidenberg, 1910). Наиболее близкий к крымскому титанистый арфведсонит описан в контаминированных (гибридизированных) щелочных гранитах Кольского полуострова близ контакта с древними габбро-анортозитами, богатыми титаномагнетитом (Воробьёва, 1932).

Считается, что титанит может быть важным минералом — носителем циркония в лампрофирах (Seifert, Kramer, 2003), а позднемагматический циркон способен содержать заметное количество (OH)-групп (Zircon, 2004). Наши данные этому не противоречат.

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Впервые в киммеридах Горного Крыма изучены проявления мантийного щелочного магматизма. Это — эпикиммерийские послеюрские дайки арфведсонит-флогопитовых минетт малого масштаба в зоне регионального Бодракского разлома. Подавляющую часть вкрапленников слагает фтор-гидроксилфлогопит, железистость которого от центра к краям кристаллов увеличивается от 7.8 до 22.6, содержание титана при этом возрастает от 1.4 мас. % до 3.1%, фтора — от 1.4 до 2.4%, содержание хрома снижается от 0.5–0.7% до следов. Флогопит крымских минетт по составу отвечает флогопиту минетт лампроитовой серии, тренд зональности – волжидитовый. Минетты крайне богаты фосфором, в среднем содержат 2.6 мас. % P_2O_5 . Ориентировка вкрапленников апатита и флогопита подчеркивает текстуры течения, как параллельные контактам даек, так и вихревые. Фторапатит-I содержит 1.9–6.6 мас. % SrO, обрастающий и замещающий его фторапатит-II – 16–21.6 мас. % SrO. Цементирующую массу минетт слагают призмы Ва- и Fe-содержащего санидина и арфведсонита, ксеноморфный Sr-содержащий кальцит. Низкофтористый безглиноземистый арфведсонит богат титаном (4.2–5.2 мас. % TiO₂) и калием, близок к магнезиоарфведсониту. Циркон минетт содержит (мас. %): HfO₂ 2.8, REE₂O₃ 5.2, Y₂O₃ 2.7, Nb₂O₅ 1.3, ThO₂ 1.2; ZrO₂/HfO₂ = 19; редкоземельные элементы и итрий по содержаниям образуют следующий ряд Ce > Nd \geq Gd, Sm > Dy, La.

Автор благодарен Н.Н. Коротаевой за высокое качество фотографий и химических анализов, полученных с помощью электронного микрозонда. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Барыкина О.С., Большаков Д.К. Строение Бодракского разлома в Горном Крыму по данным электроразведки // Вестн. МГУ. Геология. **1997**. № 5. С. 67–70.

Бискэ Г.С. Надвиговая позднемезозойская тектоника юго-западной оконечности Горного Крыма // Вестн. СПбГУ. Геология и география. **2007**. Вып. 2. С. 12–20.

Бонштедт Э.М., Борнеман-Старынкевич И.Д., Влодавец В.И., Воробьёва О.А., Герасимовский В.И., Гуткова Н.Н., Каган Б.И., Костылева Е.Е., Куплетский Б.М., Лабунцов А.Н., Ферсман А.Е., Чирвинский П.Н. Минералы Хибинских и Ловозёрских тундр. М.-Л.: изд. АН СССР. **1937**. 563 с.

Бутакова Е.Л., Егоров Л.С. Маймеча-Котуйский комплекс формаций ультраосновных и щелочных пород / Петрография Восточной Сибири. Т. 1. Изд. АН СССР, **1962**. С. 417–590.

Воробьёва О.А. Западная зона контакта щелочногранитной интрузии центрального водораздела Кольского полуострова // Тр. Петрограф. ин-та АН СССР. **1932**. Вып. 2. С. 17-33.

Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Померанцева Н.Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М.-Л.: Наука, **1964.** 235 с.

Жабин А.Г., Сурина Н.П. Петрология даек, силлов и трубок взрыва Маймеча-Котуйской провинции. М.: Наука, **1970**. 294 с.

Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М.: Изд. АН СССР, 1955. 480 с.

Короновский Н.В., Милеев В.С. О соотношении отложений таврической и эскиордынской серий в долине реки Бодрак (Горный Крым) // Вестн. МГУ. Геология. **1974**. № 1. С. 80–87.

Лебединский В.И., Добровольская Т.И. Новые данные о нижнемеловом вулканизме в Горном Крыму // Докл. АН СССР. **1961**. Т. 136. № 4. С. 896–899.

Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А. Киммерийская и альпийская тектоника Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. **2006**. Т. 81. Вып. 3. С. 22-33.

Морозова Е.Б., Сергеев С.А., Савельев А.Д. Меловые и юрские интрузии Горного Крыма: первые данные U–Pb (SIMS SHRIMP)-датирования // Докл. РАН. **2017**. Т. 474. № 1. С. 66–72.

Морозова Е.Б., Сергеев С.А., Суфиев А.А. U-Pb цирконовый (SRIMP) возраст Джидаирской интрузии как реперного объекта для геологии Крыма // Вестн. СПбГУ. Геология и география.

2012. Вып. 4. С. 25–33.

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

Никитин М.Ю., Болотов С.Н. Геологическое строение Крымского учебного полигона МГУ. М.: МГУ. Ч. 1. **2006**. 135 с. Ч. 2. **2007**. 110 с.

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

Рябчиков И.Д. Мантийные титансодержащие слюды: состав, структура, условия образования, возможная роль в генезисе калиевых щелочных магм // Геохимия. **1981**. № 6. С. 873–888.

Спиридонов Э.М. Метаморфические и метасоматические образования Горного Крыма. В кн.: Геология Качинского поднятия Горного Крыма. Т. II. М.: МГУ, **1989**. С. 136–152.

Спиридонов Э.М. Неоальпийская активизация в киммеридах Горного Крыма: минидайки флогопитовых минетт и эгириновых Mn-Fe карбонатитов, телетермальная Sb-Hg и Au-Hg минерализация / Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: Новые горизонты. М.: ИГЕМ РАН, **2017**. С. 53–56.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В. Фаялитовые плагиограниты интрузива горы Кастель, мезозоиды Горного Крыма / Ломоносовские чтения — 2019. Москва, 15—25 апреля 2019. М.: МГУ, **2019**.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Докучаев А.Я. Новые данные по геологии Карадагского вулканического массива, Горный Крым / Ломоносовские чтения — 2017. Москва, 17—26 апреля 2017. М.: МГУ, **2017**.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Лавров О.Б., Филимонов С.В., Овсянников Г.Н. Петля регионального метаморфизма Л.Л. Перчука: низкоградные варианты // Тр. III конф., посвященной 85-летию профессора Л.Л. Перчука "В кильватере большого корабля: современные проблемы магматизма, метаморфизма и геодинамики". Черноголовка, 23–24 ноября, 2018. М.: ИЭМ РАН, **2018**. С. 71–72.

Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н. Армолколит-содержащие островодужные плагиолерцолиты и оливиновые габбро-норит-долериты Балаклавы, Горный Крым // Вестник МГУ. Сер. геол. **2019**. № 3. С. 51–60.

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

Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов. М.: Научный Мир, 2001. 606 с.

Arfvedsonite-Phlogopite Minettes with High Strontian Apatite Within the Mountain Crimea

E. M. Spiridonov*

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

Small-scale Epicimmerian post-Jurassic dikes of arfvedsonite-phlogopite minettes crosscut Early Bajocian gabbroids and quartz diorites of Kushnaryov and Petropavlovsk intrusives and the products of their low-grade metamorphism of the late Jurassic age, namely, prehnite, pumpellyite, and lomontite aggregates (Bodrak fault zone within the Lozovskaya zone of Mountain Crimean cimmerides). Fluorine-free phlogopite with minor Cr₂O₃ (2.1 wt %) and TiO_2 (6.8 wt %), which is a probable mantle crystallization product, composes cores of large phenocrysts in minettes. An outer zone of phenocrysts is composed of fluoro-hydroxyl phlogopite with 1.8-2.7 wt % of F, for which Fe/(Fe + Mg) increases from 7.8 to 22.6 from cores to rims, whereas titanium content increases from 1.4 to 3.1 wt %, chromium content decreases from 0.5-0.7 wt % to traces. Single olivine and augite phenocrysts are replaced by phlogopite. Minettes are extremely rich in phosphorus and contain 2.6 wt % of P₂O₅ in average. Orientation of phlogopite and apatite phenocrysts emphasizes the flow textures which is parallel to dike contacts or has wavy boundaries. Fluorapatite-I contains 1.9-6.6 wt % of SrO. Fluorapatite-II with 16–21.6 wt % of SrO replaces fluorapatite-I. Prisms of sanidine, arfvedsonite, and augite, xenomorphic calcite and quartz, rare pyrite with barite inclusions, small crystals of zircon, titanite, galena, monazite and xenotime compose the matrix of minettes. Low fluorous alumina-free arfvedsonite is enriched with Ti (TiO₂ 4.2-5.2 wt %), Mg and K. Zircon contains (wt %): HfO₂ 2.8, REE₂O₃ 5.2, Y₂O₃ 2.7, Nb₂O₅ 1.3, ThO₂ 1.2; its ZrO_2/HfO_2 is equal 19; rare earth elements and yttrium form ordered sequence with their contents $Y \ge Ce > Nd \ge Gd = Sm > Dy$, La.

Keywords: Epicimmerian minette, phlogopite, high strontium fluorapatite, titanian potassic alumina-free arfvedsonite, Fe-bearing sanidine, Mountain Crimea

REFERENCES

Arima M., Edgar A.D. Substitution mechanism and solubility of Ti in phlogopites from rocks of mantle origin. Contrib. Miner. Petrol. 1981. Vol. 77. P. 288–299.

Arndt N., Chauvel C., Czamanske G., Fedorenko V. Two mantle sources, two plumbing systems: tholeitic and alkaline magmatism of the Maymecha River basin, Siberian flood volcanic province. *Contrib. Miner. Petrol.* **1998**. Vol. 133. P. 297–313.

Barykina O.S., Bolshakov D.K. Structure of the Bodrak fault within Mountain Crimea using material of electrical prospecting. Vestnik MSU. Geol. **1997**. N 5. P. 67–70 (in Russian).

Biske G.S. Trusting late mezozoic tectonic at south-west termination of the Mountain Crimea. Vestnik SPbSU. Geol. Geograph. 2007. N 2. P. 12–20 (in Russian). Bonshtedt E.M., Borneman-Starynkevith I.D., Vlodavets V.I., Vorobyova O.A., Gerasimovsky V.I., Gutkova N.N., Kagan B.I., Kostyleva E.E., Kupletsky B.M., Labuntsov A.N., Fersman A.E., Chirvinsky P.N. Minerals of the Khibina and Lovozero tundra. Moscow, Leningrad: Acad. Sci. USSR, **1937**. 563 p. (*in Russian*).

Butakova E.L., Egorov L.S. Maymecha-Kotyi complex of the formations of ultrabasic and alkali rocks. In: Petrography of the East Siberia. Vol. 1. Akad. Sci. USSR, **1962**. P. 417–590 (*in Russian*).

Dudkin O.B., Kozyreva L.V., Pomerantseva N.G. Mineralogy of apatite deposits in Khibinsky Tundras. Moscow, Leningrad: Nauka, **1964.** 235 p. (*in Russian*).

Freudenberg W. Der anophorit, eine neue hornblende vom Katzenbuckel. *Neues Jahrb. Mineral.* **1910.** N 1. S. 34–36.

Koronovsky N.V., Mileev V.S. About relationship between Tavrichevsky and Eskiordynsky formations in the valley of the Bodrak river (Mountain Crimea). *Vestnik MSU. Geol.* **1974.** N 1. P. 80–87 (*in Russian*).

Leake B.E. Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendation. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 1355–1362.

Lebedinsky V.I., Dobrovolskaya T.I. New data about early Cretaceous volcanism within Mountain Crimea. Dokl. Acad. Sci. USSR. 1961. Vol. 136. N 4. P. 896–899 (in Russian).

Meijers M.J.M., Vrouwe B., van Hinsbergen D.J.J., Kuiper K.F., Wijbrans J., Davies G.R., Stephenson R.A., Kaymakci N., Matenco L., Saintot A. Jurassic arc volcanism on Crimea (Ukraine): implications for the

paleo-subduction zone configuration of the Black Sea region. *Lithos.* **2010**. Vol. 119. P. 412–426. *Mileev V.S., Baraboshkin E.Yu., Rosanov S.B., Rogov M.A.* Cimmerian and Alpine tectonic of the

Mountain Crimea. Bull. MOIP. Geol. 2006. Vol. 81. N 3. P. 22–33 (in Russian).
Mitchell R.H., Bergman S.C. Petrology of lamproites. New York: Plenum, 1991. 447 p.

Morozova E.B., Sergeev S.A., Savaliev A.D. Cretaceous and Jurasic intrusions at Mountain Crimea: first data U–Pb (SIMS SHRIMP) dating. *Dokl. Earth Sci.* **2017**. Vol. 474. N 1. P. 66–72.

Morozova E.B., Sergeev S.A., Sufiev A.A. U-Pb zircon (SHRIMP) age of the Djidair intrusive as a reper subject for geology of Crimea. Vestnik SPbSU. Geol. Geograph. 2012. N 4. P. 25–33 (in Russian). Muratov M.V. Geology of the Crimea peninsula. Moscow: Nedra, 1973. 192 p. (in Russian).

Nikitin M.Yu., Bolotov S.N. Geology of the Crimea training polygon of Moscow State University. Moscow: Moscow State University. Vol. 1. **2006**. 135 p. Vol. 2. **2007**. 110 p. (*in Russian*).

Phosphates: geochemical, geobilogical, and materials importans. Eds. M.L. Koch, J. Rakovan, J.M. Hughes. *Miner. Soc. Amer.* **2003**. Vol. 48. 742 p.

Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press, **2005**.

Rock N.M.S., Bowes D.R., Wright A.E. Lamprophyres. New York: Van Norstrand Reinhold, **1991**. 275 p.

Ryabchikov I.D. Mantle Ti-bearing micas: composition, structure, conditions of crystallization, and their possible significance in genesis of potassium-alkaline magmas. *Geochemistry.* **1981**. N 6. P. 873–888 (*in Russian*).

Seifert W., Kramer W. Accessory titanite: an important carrier of zirconium in lamprophyres. *Lithos.* **2003.** Vol. 71. P. 81–98.

Spear J.A. Micas in igneous rocks. Micas. Ed. S.W. Bailey. Rev. Mineral. 1984. Vol. 13. P. 299-356.

Spiridonov E.M. Metamorphic and metasomatic rocks of Mountain Crimea. In: Geology of the Kacha rise in Mountain Crimea. Vol. II. Moscow: Moscow State University, **1989**. P. 136–152 (in Russian).

Spiridonov E.M. Neoalpine activization in Cimmerides of Mountain Crimea: phlogopite minette and aegirine Mn–Fe carbonatite mini dykes, telethermal Sb-Hg and Au-Hg mineralization. In: *Basic problems of the theory on endogenic ore deposits: New horizons.* Moscow: IGEM RAS, **2017**. P. 53-56. ISBN 978-5-88918-049-4 (*in Russian*).

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

Spiridonov E.M., Putintseva E.V. Fayalite plagiogranites of the Kastel intrusive, Mezozoides of Mountain Crimea. Lomonosov conference – 2019. Moscow, April 15–25, 2019. Moscow: Moscow State University, **2019** (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Putintseva E.V., Dokuchaev A.Ya. New data on geology of the Karadag volcanic massive, Mountain Crimea. Lomonosov conference – 2017. Moscow, April 17–26, 2019. Moscow: Moscow State University, **2017** (*in Russian*).

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

Spiridonov E.M., Semikolennykh E.S., Lysenko V.I., Filimonov S.V., Korotaeva N.N. Armolcolitecontaining arc plagiolehrzolites and olivine gabbro-norite-dolerites of Balaklava, Mountain Crimea. Vestnik MSU. Geol. 2019. N 3. P. 51–60 (in Russian).

Vorobyova O.A. Western zona of the contact of the alkaline granitic intrusive of the Central Watershed in the Kola peninsula. *Proc. Petrograph. Inst. Acad. Sci. USSR.* **1932**. N 2. P. 17–33 (*in Russian*).

Zhabin A.G., Surina N.P. Petrology of dykes, sills, and diatremes of the Maimecha-Kotyi province. Moscow: Nauka, **1970**. 294 p. (*in Russian*).

Zavaritsky A.N. Igneous rocks. Moscow: Acad. Sci. USSR, 1955. 480 p. (in Russian).

Zhu C., Sverjensky D.A. F–Cl–OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1992**. Vol. 56. P. 3435–3467.

Zircon. Eds. J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin. Rev. Miner. Geochem. 2004. Vol. 53. 500 p.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ =

ВЕЙССБЕРГИТ (TISbS₂) И АВИЦЕННИТ (TI₂O₃) – РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ ТАЛЛИЯ. ПЕРВЫЕ НАХОДКИ В ЯКУТИИ

© 2021 г. д. чл. Г. С. Анисимова^{1, *}, д. чл. Л. А. Кондратьева¹, д. чл. В. Н. Кардашевская¹

¹Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, просп. Ленина, 39, Якутск, Республика Саха (Якутия), 677980 Россия

*e-mail: gsanisimova1952@mail.ru

Поступила в редакцию 31.10.2020 г. После доработки 14.12.2020 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

В Хохойском рудном поле Верхнеамгинской золотоносной площади (Южная Якутия), в карстовых зонах впервые обнаружены редкие минералы таллия – авиценнит и вейссбергит. Вейссбергит TlSbS₂ (вторая находка в России) найден в виде зерен в обломках джаспероидов среди карста. Химический состав: Tl 50.3–55.8%, Sb 27.4–30.9%, S 14.1–16.9%. Он ассоциирует с самородным золотом. Авиценнит Tl_2O_3 (первая находка в России) обнаружен в карстовых полостях среди окисленных руд. Минерал находится в ассоциации с ритмично-зональными выделениями неназванных фаз, предположительно антимоната Tl и карбоната Tl, иногда с адуляром и гётитом. Присутствие разных минералов таллия, как и наличие губчатого и горчичного золота, должно учитываться при выборе технологии извлечения золота в ходе эксплуатации Хохойского рудопроявления.

Ключевые слова: вейссбергит, авиценнит, таллий, теллур, минералы таллия, Хохойское рудное поле

DOI: 10.31857/S0869605521020027

введение

На данный момент насчитывается около 120 минералов таллия (вместе с неназванными минеральными видами: http://www.mindat.org). Подавляющее большинство из них представлено сульфидами и сульфосолями, и только небольшая часть – это оксиды, алюмосиликаты, сульфаты и селениды. Уникальным местонахождением таллиевых минералов является Ленгенбах (Швейцария), где известно их самое большое число в мире: 33 минеральных вида (Raber, Roth, 2018). Л.Т. Швыревым (2015) дана подробная информация о закономерностях распределения таллия в литосфере Земли, историко-минераграфический анализ таллиеносных объектов. В природе собственные минералы Tl встречаются настолько редко, что о промышленном использовании их в качестве таллиевого сырья не может быть и речи. Собственных месторождений таллий не образует, а извлекается попутно при переработке цинковых, медных и свинцовых руд. Только в некоторых случаях он может являться одним из главных или даже основным извлекаемым компонентом — это месторождения Алшар в Северной Македонии, Ланьмучань, Сянькуан, Зимудань и другие в Китае, Баррейраш в Бразилии (Шевырев, 2015). Сейчас отмечается возрастающий интерес к таллию из-за его важности лля "новой" высокотехнологичной экономики.

Редкие минералы таллия — авиценнит и вейссбергит впервые обнаружены в карстовых образованиях на участке Левобережный в северной части Хохойского рудного поля (Южная Якутия).

Вейссбергит — сульфоантимонит таллия — TlSbS₂ впервые был обнаружен на месторождении золота Карлин, Невада, США (Dickson et al., 1978), где находится в небольших количествах в ассоциации с антимонитом и кварцем в окремнелых доломитизированных карбонатных породах вдоль зон брекчирования и крутопадающих разломов. Отдельные зерна вейссбергита длиной от 0.005 до 0.5 мм заключены в небольших массах кварца и частично контактируют с более крупными зернами антимонита; в большинстве случаев вейссбергит, антимонит и кварц, видимо, образовались в пустотах брекчий.

Авиценнит — редкий гипергенный минерал, представляющий собой практически чистый оксид трехвалентного таллия — Tl_2O_3 (79.5% Tl), названный в честь арабского ученого Авиценны, найден в 1956 г. Х.Н.Карповой в образцах из древних выработок близ кишлака Джузумли в Зирабулакских горах в Узбекистане (Карпова и др., 1958). Он образует мелкие кубические кристаллы в массе полосчатого лимонита в карбонатных жилах среди известняков в ассоциации с кальцитом и гематитом (Конькова, Савельев, 1960).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХОХОЙСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Хохойское рудное поле входит в состав Верхнеамгинской золотоносной площади. Оно расположено в бассейне верхнего течения ручья Хохой, правого притока р. Амга. Этот участок находится на северном склоне Алданского щита, в области погружения фундамента и наращивания мощности осадочного чехла (рис. 1). Основной объем осадков здесь представлен нижнекембрийскими терригенно-карбонатными (преимущественно доломитовыми) отложениями со стратиграфическим несогласием перекрытых нижнеюрскими терригенными песчанистыми отложениями (Анисимова и др., 2018). Мезозойские магматические образования представлены небольшими пластовыми интрузиями, лакколитами монцонитов и сиенит-порфиров, а также дайками щелочных габброидов (Ivanov et al., 2019). Структурный план рудного поля определяется наличием протяженной зоны разломов северо-восточного простирания. Оруденение развито в узлах пересечения оперяющих срывов на тектонизированном контакте кембрийских и юрских отложений. Руды сконцентрированы в карстовых полостях, образующих протяженную зону северо-восточного простирания длиной более 10 км. Практически на всем своем протяжении аномальная зона представлена совокупностью щелевидных карстовых полостей, как открытых, так и перекрытых толщей песчаников. Карстовые полости выполнены интенсивно лимонитизированными суглинисто-супесчаными образованиями бурого цвета с разноразмерными обломками первичных руд и вмещающих пород. Первичные руды представляют собой джаспероиды – пирит-адуляр-кварцевые метасоматиты, насыщенные мельчайшими вкрапленниками гидроксидов железа, реже – крупнокристаллическим гематитом.

Минеральный состав руд. Геохимические ассоциации элементов Хохойского рудного поля – Au, Ag, As, Tl, Te и Sb. Основными минералами карстовых полостей являются тонкозернистый кварц, халцедон, опал, адуляр, серицит, кальцит, барит, флюорит, гётит, лимонит и гематит. Редко встречаются галенит, бертьерит, арсенопирит, халькозин, голландит, акантит, хлораргирит, неназванный сульфид Re и W и минералы Tl – вейссбергит, авиценнит, неидентифицированные карбонаты Fe, Mn, Te и Tl, теллураты и антимонаты Tl, Fe, Mn, сульфаты Tl (Анисимова и др., 2018; Anisimova et al., 2020).

Главной особенностью Хохойского рудного поля является распространение нескольких типов самородного золота и его тесная ассоциация с минералами таллия



Рис. 1. Геологическое строение рудного поля Хохой. Составлено по материалам Е. П.Соколова и др., 2017 г. с дополнениями авторов.

Fig. 1. The geological structure of the Khokhoy gold ore field. Compiled based on the materials of Sokolov et al. (2017) with additions by authors.

(Anisimova et al., 2020). В первичных рудах самородное золото находится в тонкодисперсном или невидимом состоянии: золотины крайне редко достигают 0.005 мм. В окисленной рыхлой массе карста гипогенное или гипергенное золото наблюдается в виде частиц размером 0.01–0.1 мм, иногда до 0.5 мм. Первый тип золота представлен кристаллами и комковидными золотинами монолитного строения, пробность которых варьирует от 835 до 1000‰.

Второй тип — пористое золото — представлено губчатым и горчичным золотом двух видов, различающихся по внутреннему строению: микропористым и дендритовидным. Гипергенное золото характеризуется выдержанной высокой пробой. Из примесей в составе золота, кроме серебра, постоянно присутствуют ртуть (до 5.78%) и висмут, реже свинец, медь и железо. Гипергенное золото химически однородно, характе-

№ анал.	№ пробы	T1	Sb	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	6-48-1	53.74	30.63	15.91	100.28	$Tl_{1.06}Sb_{0.94}S_{2.00}$
2	6-48-2	52.87	30.12	16.09	99.08	$Tl_{1.03}Sb_{0.97}S_{2.00}$
3	6-49-3	54.91	27.42	16.86	99.19	$Tl_{1.02}Sb_{0.98}S_{2.00}$
4	6-50-1	53.16	29.15	16.48	98.79	$Tl_{1.01}Sb_{0.99}S_{2.00}$
5	6-51-1	52.46	30.05	16.32	98.83	$Tl_{1.01}Sb_{0.99}S_{2.00}$
Среднее		53.43	28.95	16.33	99.23	$Tl_{1.06}Sb_{0.94}S_{2.00}$
Теорет. соста	lB	52.37	31.20	16.43	100.00	TISbS ₂

Таблица 1. Химический состав (мас. %) вейссбергита **Table 1.** Chemical composition (wt %) of weissbergite

ризуется высокой пробностью по всему объему золотин, без каких либо каемок и оторочек.

С учетом Au–Tl–As–Sb–Te–Ba геохимического профиля оруденения и развития низкотемпературной минерализации, предполагается эпитермальная природа образования руд (Anisimova et al., 2020). По структурно-морфологическим и минералого-геохимическим параметрам золотого оруденения Хохойское рудное поле сопоставимо с золоторудными месторождениями куранахского типа Центрально-Алданского района Якутии (Анисимова и др., 2018; Anisimova et al., 2020), содержащими уникальные гипергенные мелкозалегающие, рыхлые со свободным золотом руды в карстовых полостях и характеризующиеся большими запасами при относительно невысоких содержаниях золота.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований был рыхлый материал суглинисто-супесчано-обломочных образований, взятый из поверхностных горных выработок. Из шлиховых проб суглинисто-супесчаных образований объемом 3 кг путем гидросепарации была получена тяжелая фракция. Под бинокуляром были выделены отдельные золотины и сопутствующие минералы, которые затем запрессовывались в эпоксидные шашки и полировались. Все полировки изучены под рудным микроскопом фирмы Jenavert в отраженном свете. С целью определения химического состава минералов (рудных, жильных и гипергенных), а также диагностики неизвестных минералов, был использован электронно-зондовый микроанализ. Препараты были проанализированы на рентгеноспектральном микроанализаторе Camebax-micro фирмы "Cameca" (аналитик Н.В. Христофорова). Основной объем образцов был проанализирован на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6480LV с энерго-дисресионным спектрометром фирмы OXFORD (аналитики С.К. Попова и С.А. Карпова); на нем же проводились и фотосъемки. Количественный анализ проводился с использованием Software INCA Energy. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1.08 нА, время измерения 10 с. Условия съемки: напряжение 20 кВ, ток – 17 нА. Аналитические линии: Cu, Fe, Zn – $K\alpha$; Sb, S – $L\alpha$. Стандарты: золото 750‰ – Au, Ag; HgTe (колорадоит) – Hg, Te; CuSbS₂ (халькостибит) – Cu, Sb, S; Tl – Tl (Br,I); ZnS (сфалерит) – Zn; CuFeS₂ (халькопирит) – Fe; PbS (галенит) – Pb; FeAsS (арсенопирит) – As.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вейссбергит найден в виде нескольких зерен в обломках джаспероидов – первичных руд среди карста. Форма выделения – ксеноморфные, иногда эллипсоидальные зерна



Рис. 2. Выделения вейссбергита овальной и эллипсоидальной формы в кварце (Q). **Fig. 2.** Weissbergite grains of oval and ellipsoidal shape in quartz (Q).

(рис. 2, *a*). Цвет — стально-серый. Блеск металлический. Минерал хрупкий, в отраженном свете анизотропный. Максимальные размеры зерен достигают 0.3 мм. Ассоциирующий минерал — высокопробное самородное золото. Химический состав вейссбергита стехиометричен (табл. 1).

Авиценнит обнаружен в карстовых полостях среди окисленных руд. Цвет минерала черный. Блеск металлический. Минерал непрозрачный. Он находится в ассоциации с ритмично-зональными выделениями неидентифицированных фаз, предположительно антимоната таллия и карбоната таллия (рис. 3, a-d). Нередко примазки авиценнита толщиной до 1 мкм обволакивают зерна кварца (рис. 3, e). Иногда более крупные выделения авиценнита встречаются в ассоциации с адуляром и гётитом (рис. 4, a). Часто в таких агрегатах этого минерала отмечается массивное или губчатое золото высокой пробы (рис. 4, b-e, табл. 2, ан. 5–8). Химический состав авиценнита стехиометричен. В связи с микроскопическими размерами и тесной ассоциацией с другими минералами рентгеновское исследование авиценнита провести не удалось.



Рис. 3. Авиценнит Хохойского рудного поля: a – ритмично-зональные выделения авиценнита (Av), неназванных теллуратов (Un1) и карбонатов (Un2) таллия, общий вид; $\delta - \partial$ – увеличенные фрагменты рис. 3, a: δ – в отраженных электронах; e, e – в рентгеновском излучении элементов: e – Te; e – Tl; d – Fe; e – примазки авиценнита (Av) на зерне кварца (Q).

Fig. 3. Avicennite from the Khokhoy gold ore field: a – rhythmically-zonal particles of avicennite (Av), unnamed tellurates (Un1) and thallium carbonates (Un2), general view, $\delta - \partial$ – enlarged fragments of fig. 3, $a: \delta$ – in reflected electrons, e, e – X-ray of the following elements: e – Te, e – Tl, ∂ – Fe, e – avicennite (Av) coatings on a quartz grain (Q).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В Якутии первый Tl-содержащий (до 0.5 мас. % Tl) минерал был открыт в As-Hg-Sbместорождении Гал-Хая Лево-Сакынджинского рудного узла в бассейне р. Уяндина (Груздев и др., 1972). Минерал оказался новым и по месту нахождения был назван галхаитом. Это арсеносульфид ртути с цезием и примесями таллия, меди, цинка и сурьмы (Cs,Tl)(Hg,Cu,Zn)₆(As,Sb)₄S₁₂. Он ассоциирует с киноварью, антимонитом, метацин-



Рис. 4. Авиценнит с включениями самородного золота: a – авиценнит (Av) в гётит (Gt) – адуляровом (Adl) материале (общий вид); $\delta - e$ – фрагменты рис. 4, a: $\delta - e$ – самородное золото (Au) массивного и губчатого облика в авиценните (Av), e – авиценнит с вкраплениями самородного золота.

Fig. 4. Avicennite with native gold inclusions: a –avicennite (Av) in goethite (Gt) – adularia (Adl) material (general view), $\delta - e$ – fragments of fig. 4, a: $\delta - e$ – massive and porous gold of (Au) in avicennite (Av), e – avicennite with inclusions of gold.

набаритом, вакабаяшилитом, реальгаром, флюоритом, кварцем, кальцитом и др. Галхаит — малораспространенный минерал, лишь в месторождениях Гетчелл (Навада, США) и Чаувай (Кыргызстан) он присутствует в значительных количествах. И.В. Пеков и И.А. Брызгалов (2006) по достоверным опубликованным и оригинальным данным установили следующие пределы колебаний содержаний основных химических компонентов галхаита (мас. %): Cs 3.3–7.1, Tl 0.0–4.2, Hg 47.6–53.0, Cu 1.6–3.6, Zn 0.3–3.0, Fe 0.0–0.5, Ag 0.0–2.9, As 14.3–17.2, Sb 0.0–5.5, S 20.2–22.7.

Наша находка вейссбергита и авиценнита является второй находкой таллиевых минералов в Якутии.

Отметим, что на уникальном Куранахском месторождении Центрально-Алданского региона одним из типоморфных элементов является таллий, но его минеральная форма до сих пор не выявлена. Хохойское рудное поле характеризуется присутствием разнообразного спектра минералов таллия: авиценнит, вейссбергит, неназванные антимонаты, теллураты, сульфаты и карбонаты таллия (Anisimova et al., 2020). По этому признаку данный объект близок к уникальным золоторудным месторождениям карлинского типа в западных штатах США (Hofstra et al., 2000; Cline et al., 2005; Volkov et al., 2018), эпитермальному Au-As-Hg-Tl месторождению Алшар в Северной Македонии (Volkov et al., 2006; Palinkaš et al., 2018), Воронцовскому месторождению на Урале России (Murzin et al., 2017; Vikentyev et al., 2019) и ряду других. На Воронцовском место-

№ анал.	№ пробы	T1	Au	Ag	0	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	6-15-1	90.42	_	-	10.17	100.59	Tl _{2.20} O _{2.80}
2	6-15-5	89.26	—	—	11.68	100.94	Tl _{2.16} O _{2.84}
3	6-15-6	89.03	—	—	11.88	100.91	Tl _{2.16} O _{2.84}
4	6-15-7	91.38	—	—	9.32	100.7	Tl _{2.20} O _{2.80}
5	6-12-1	—	93.17	6.59	—	99.76	Au _{0.89} Ag _{0.11}
6	6-12-2	—	93.18	6.17	—	99.35	Au _{0.89} Ag _{0.11}
7	6-14-3	—	94.34	4.34	—	98.68	Au _{0.92} Ag _{0.08}
8	6-14-4	—	94.81	4.85	—	99.66	Au _{0.91} Ag _{0.09}

Таблица 2. Химический состав (мас. %) авиценнита и ассоциирующего с ним самородного золота Table 2. Chemical composition (wt %) of avicennite and associated with native gold

Примечание. Анализы 1-4 - авиценнит, 5-8 - самородное золото.

рождении помимо нескольких очень редких минералов, таких как бернардит, шабурнеит, кристит, дальнегроит, хатчинсонит, имхофит, парапьерротит, пикотполит, зихерит, врбаит и др., обнаружены четыре новых Tl-содержащих минерала, уже утвержденных Международной минералогической ассоциацией: воронцовит, ферроворонцовит, цыганкоит и гладковскиит. Воронцовит $(Hg_5Cu)_{\Sigma 6}TlAs_4S_{12}$ и ферроворонцовит (Fe₅Cu)_{Σ6}TlAs₄S₁₂ – аналоги галхаита с содержанием таллия до 12 и 13% соответственно (Kasatkin et al., 2018а). Цыганкоит – Mn₈Tl₈Hg₂(Sb₂₁Pb₂Tl)₂₄S₄₈, сульфосоль с концентрацией таллия до 26% (Kasatkin et al., 2018б). Гладковскиит – MnTlAs₃S₆, сульфосоль с самым высоким из них содержанием таллия: до 30% (Kasatkin et al., 2019). Первая находка вейссбергита в России также сделана М. Цыганко в Воронцовском месторождении. Зерна вейссбергита до 100 мкм найдены в кальцит-силикатной породе с арсенопиритом и золотом (https://www.webmineral.ru/deposits/gallery.php?id=1306&filter=213247, https://www.webmineral.ru/minerals/image.php?id=9138).

Находка авиценнита в рудах Хохойского поля является первой для России.

Интересной особенностью таллийсодержащих руд Хохойского рудного поля является их теллуроносность. В геохимическом поле территория характеризуется высокими содержаниями золота во вторичных ореолах рассеяния (1.0–34.0 г/т), ассоциацией золота с сурьмой, таллием, мышьяком, серебром, образующими контрастную линейную аномалию. Концентрация таллия колеблется от 0.5 до 50 г/т. Следует заметить, что в последние годы описаны несколько неназванных оксидов, в составе которых присутствует теллур – $Pd_4(Bi,Te,Tl)O_6$ и $Pd_4(Tl,Bi,Te)O_6$ из Аномального Cu-ЭПГ месторождения Кондёрского щелочно-ультраосновного комплекса, Хабаровский край (Barkov et al., 2016). По мнению авторов, эти минералы образовались in situ в результате реакций окисления за счет связанных срастаний МПГ.

Золотое оруденение Хохойского рудного поля имеет гипогенно-гипергенную природу. Рыхлые золотоносные образования являются вторичными, их формирование связано с окислением, дезинтеграцией и переотложением в карстовых полостях первичных руд — пирит-адуляр-кварцевых метасоматитов, образованных в результате кремнекалиевого метасоматоза карбонатных пород. Сильное обогащение руд летучим элементом — Tl — происходит именно при калиевом метасоматозе, в зонах разломов (Шевырев, 2015), что мы и наблюдаем на территории Хохойского рудного поля. Этим можно объяснить появление таллиевых минералов в описываемом рудопроявлении. Авиценнит, вероятно, образовался в процессе карстообразования при окислении вейссбергита — минерала первичных руд.

выводы

Обнаружение вейссбергита, авиценнита и неназванных минералов таллия в Хохойском рудном поле имеет большое значение. Это в основном связано с сильной токсичностью Tl для живых организмов и с увеличением экономической стоимости, которую таллий продемонстрировал за последние 20 лет (с 1278 долларов за кг в 1995 г. до 7400 долларов за кг в 2015: Ober, 2018). Вейссбергит и авиценнит характеризуются значительным количеством Tl (56 и 90 мас. % соответственно). В рудах описываемого поля возможны открытия новых минералов таллия. Тесная ассоциация авиценнита с самородным золотом массивного и губчатого облика, присутствие широкого спектра минералов таллия в рудах в дальнейшем должно учитываться при выборе технологии извлечения золота в ходе эксплуатации Хохойского рудного поля.

Статья подготовлена по плану НИР ИГАБМ СО РАН, проект № 0381-2019-0004 и при поддержке гранта РФФИ (№18-45-140045 р а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Соколов Е.П., Кардашевская В.Н. Золотое оруденение лебединского и куранахского типов в Верхнеамгинском районе (Южная Якутия) // Отечественная геология. **2018**. № 5. С. 3–13.

Волков А.В., Серафимовский Т., Кочнева Н.Т., Томсон И.Н., Тасев Г. Au–As–Sb–Tl-эпитермальное месторождение Алшар (Южная Македония) // Геол. рудн. месторождений. **2006**. Т. 48. № 3. С. 205–224.

Волков А.В., Сидоров А.А. Геолого-генетическая модель месторождений золота карлинского типа // Литосфера. 2016. № 6. С. 145–165. Груздев В.С., Степанов В.И., Шумкова Н.Г., Черницова Н.М., Юдин Р.Н., Брызгалов И.А. Гал-

Груздев В.С., Степанов В.И., Шумкова Н.Г., Черницова Н.М., Юдин Р.Н., Брызгалов И.А. Галхаит HgAsS₂ – новый минерал из мышьяково-сурьмяно-ртутных месторождений СССР // Докл. АН СССР. **1972**. Т. 205. С. 1194–1197.

Карпова К.Н., Конькова Е.А., Ларькин Е.Д., Савельев В.Е. Авиценнит – новый минерал // Докл. АН УзССР. **1958**. № 2. С. 23–26.

Конькова Е.А., Савельев В.Е. Новый таллиевый минерал — авиценнит // ЗВМО. 1960. Вып. 89. № 3. С. 316–320.

Пеков И.В., Брызгалов И.А. Новые данные о галхаите // Новые данные о минералах. 2006. Вып. 41. С. 26–32.

Шевырёв Л.Т. Закономерности в распределении летучих элементов в поверхностной оболочке Земли: вероятная историко-минерагеническая интерпретация. Статья 3. Таллий // Вестник ВГУ. Серия: Геология. **2015**. № 3. С. 5–16.

Weissbergite (TISbS₂) and Avicennite (TI₂O₃) as Rare Thallium Minerals. First Finds in Yakutia

G. S. Anisimova^{a, *}, L. A. Kondratieva^a, and V. N. Kardashevskaia^a

^aDiamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Sakha Republic (Yakutia), Russia *e-mail: gsanisimova 1952@mail.ru

Rare thallium minerals – avicennite and weissbergite were discovered in the Khokhoy gold ore field of the Verkhneamginskiy gold-bearing area (South Yakutia, Russia) in karst zones for the first time. Weissbergite, TlSbS₂, the second find in Russia, found as grains in jasperoid debris in the karst. The chemical composition is: Tl 50.3–55.8%, Sb 27.4–30.9%, S 14.1–16.9%. It is associated with native gold. Avicennite, Tl₂O₃, the first found in Russia, found in karst cavities in oxidized ores. The mineral is associated with rhythmically zonal particles of unnamed phases, presumably antimonate Tl and carbonate Tl, sometimes with adularia and goethite. The presence of different thallium minerals, as well as porous and mustard gold should be taken into account when choosing the technology for extracting gold during operation of the Khokhoy ore occurrence.

Keywords: weissbergite, avicennite, thallium, tellur, minerals of thallium, Khokhoy gold ore field

REFERENCES

Anisimova G.S., Kondratieva L.A., Sokolov E.P. Kardashevskaia V.N. Gold mineralization of the Lebedinsky and Kuranach types in the Verkhneamginsky district (South Yakutia). National Geology. **2018**. N 5. P. 3–13 (*in Russian*).

Anisimova G.S., Kondratieva, L.A., Kardashevskaia, V.N. Mineralogical and geological features of ores in typication of gold mineralization of the Verkheamginsky area (Southern Yakutia). *Proc. 19th Int. Multidis. Scientific GeoConf.* SGEM: **2019**. P. 883–886.

Anisimova G.S., Kondratieva L.A., Kardashevskaia V.N. Characteristics of supergene gold of karst cavities of the Khokhoy gold ore field (Aldan Shield, East Russia). Minerals. 2020. N 10. P. 139.

Barkov A.Y., Shvedov G.I., Polonyankin A.A., Martin R.F. New and unusual Pd-Tl-bearing mineralization in the Anomal'nyi deposit, Kondyor concentrically zoned complex, northern Khabarovskiy kray, Russia. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. Iss. 3. P. 679–688.

Cline J.S., Hofstra A.H., Muntean J.L., Tosdal R.M., Kenneth K.A. Carlin-type gold deposits in Nevada: critical geologic characteristics and viable models. *Econ. Geol.* **2005**. Vol. 100. P. 451–484.

Dickson FW., Radtke A.S. Weissbergite, T1Sb₂, a new mineral from the Carlin gold deposit, Nevada. *Amer. Miner.* **1978.** Vol. 63. N 7–8. P. 720–724.

Gruzdev V.S., Stepanov V.I., Shumkova N.G., Chernitzova N.M., Yudin R.N., Bryzgalov I.A. Galkhaite HgAsS₂ – a new mineral from arsenic-antimony-mercury deposits of the USSR. Doklady USSR Acad. Sci. **1972**. Vol. 205. P. 1194–1197 (in Russian).

Hofstra A.H., Cline J.S. Characteristics and models for Carlin-type gold deposits. *Econ. Geol.* **2000**. Vol. 13. P. 163–220.

Ivanov A., Kondratyeva L., Loskutov E., Kravchenko A., Zhuravlev A., Ermakov N. Geochemical features of the composition of the mesozoic igneous rocks of the Khokhoi ore field (Upper-Amga goldmining district, Aldan shield, North Asian Craton). Proc. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci. WMESS, 2019. P. 012012.

Karpova K.N., Kon'kova E.A., Larkin E.D., Saveled V.E. Avicennite – a new mineral. Doklady Uzbek. SSR Acad. Sci. 1958. N 2. P. 23–26 (in Russian).

Kasatkin A.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Makovicky, E., Plášil J., Škoda R., Nestola F. Tsygankoite, $Mn_8Tl_8Hg_2(Sb_{21}Pb_2Tl)_{\Sigma 24}S_{48}$, a new sulfosalt from the Vorontsovskoe gold deposit, Northern Urals, Russia. *Minerals.* **2018**. Vol. 8. N 5. P. 218.

Kasatkin, A.V., Karpenko, V.Y., Škoda R., Tsyganko M.V., Plášil J. Vorontsovite, $(Hg_5Cu)_{\Sigma6}TlAs_4S_{12}$, and ferrovorontsovite, $(Fe_5Cu)_{\Sigma6}TlAs_4S_{12}$: the TI- and TI-Fe-analogues of galkhaite from the Vorontsovskoe gold deposit, Northern Urals, Russia. *Minerals.* **2018**. Vol. 8. N 5. P. 185.

Kasatkin A.V., Agakhanov, A.A., Makovicky E., Plasil J., Škoda R., Chukanov N.V., Stepanov S.Y., Nestola F. Gladkovskyite, MnTlAs₃S₆, a new thallium sulfosalt from the Vorontsovskoe gold deposit, Northern Urals, Russia. J. Geosci. **2019**. Vol. 64. N 3. P. 207–218.

Kon'kova E.A., Savelev V.E. A new thallium mineral – avicennite. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1960. Vol. 89. N 3. P. 316–320 (in Russian).

Murzin V.V., Azovskova O.B., Rovnushkin, M.Y., Naumov E.A., Varlamov D.A., Pirajno F. The Vorontsovskoe Au–Hg–As ore deposit (Northern Urals, Russia): geological setting, ore mineralogy, geochemistry, geochronology and genetic model. *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 85. P. 271–298.

Ober J.A. Mineral commodity summaries 2018. U.S. Geological Survey: Reston. VA. USA. 2018. P. 168–169.

Palinkaš S.S., Hofstra A.H., Percival T.J., Šoštarkc S.B., Palinkaš L., Bermanec V., Pecskay Z., Boev B. Comparison of the Allchar Au–As–Sb–Tl Deposit, Republic of Macedonia, with Carlin-type gold deposits. *Rev. Econ. Geol.* **2018**. Vol. 20. P. 335–363.

Pekov I.V., Bryzgalov I.A. New data on galkhaite. *New Data on Minerals.* **2006**. Vol. 41. P. 26–32 (*in Russian*).

Raber T., Roth F. The Lengenbach quarry in Switzerland: classic locality for rare thallium sulfosalts. *Minerals.* **2018**. N 8. P. 409.

Radike A.S., Dickson F.W., Slack J.W. Occurrence and formation of avicennite, Tl₂O₃, as a secondary mineral at the Carlin gold deposit, Nevada. *J. Res. U.S. Geol. Surv.* **1978**. Vol. 6. P. 241–246.

Shevyrev L.T. Regularities in the volatile elements distributions within the surficial envelope of Earth: probable historical-mineragenical interpretation. *Proc. VSU. Geology.* **2015**. N 3. P. 5–16 (*in Russian*).

Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Vikent'eva O.V., Chugaev A.V., Dubinina, E.O., Prokofiev V.Y., Murzin V.V. Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Urals: mineralogy, fluid inclusion and isotope data for genetic model. Chem. Geol. 2019. Vol. 508. P. 144–166.

Volkov A.V., Serafimovski T., Kochneva N.T., Tomson I.N., Tasev G. The Alshar epithermal Au-As-Sb-Tl deposit, Southern Macedonia. Geol. Ore Depos. 2006. Vol. 48. P. 175–192 (in Russian).

Volkov A.V., Sidorov A.A. The geological-genetic model of Carlin type gold deposits. *Litosphere*. **2016**. N 6. P. 145–165 (*in Russian*).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ =

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПАСЕЧНОЕ (ЮЖНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, РОССИЯ)

© 2021 г. д. чл. А. А. Гребенникова^{1, *}, Г. Р. Саядян¹, С. А. Шлыков²

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия ²МИФ "Экоцентр", Океанский просп., 29/31, 204, Владивосток, 690091 Россия *e-mail: anylotina@mail.ru

> Поступила в редакцию 01.10.2020 г. После доработки 23.12.2020 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

На основе результатов комплексного геологического и минералого-геохимического исследования руд месторождения Пасечное получены новые данные, отражающие типичные особенности оруденения. В составе руд установлены сульфиды мышьяка, железа, свинца, меди, висмута, сульфотеллурид висмута, самородный висмут, золото, интерметаллид золота — мальдонит, сульфосоли висмута, свинца и серебра, оксиды и арсенаты висмута, молибденит, шеелит и касситерит. Висмутовая минерализация тесно ассоциирует с самородным золотом и является индикатором условий формирования оруденения. Особенности вещественного состава руд и геологического строения месторождения Пасечное указывают на его принадлежность к золото-висмутовой формации.

Ключевые слова: арсенопирит, золото-висмутовая минерализация, самородное золото, мальдонит, месторождение Пасечное, Сихотэ-Алинь **DOI:** 10.31857/S0869605521020064

Месторождение Пасечное локализовано в пределах Алексеевской рудоносной площади Южного Сихотэ-Алиня. О золоте в аллювии руч. Пасечного (приток р. Алексеевки) было известно еще в дореволюционное время. В советское время партией В.В. Углова (1979–1980 гг.) были проведены поисковые работы на золото, что позволило установить здесь не только вторичные ореолы золота, но и рудные зоны с содержанием золота до 13 г/т. Позднее, при проведении поисково-оценочных работ геологическими организациями ЗАО "Сент-Мартин" (2007 г.) и ООО МИФ "Экоцентр" (2014–2016 г.) в пределах Алексеевской рудоносной площади (РП) на месторождении было выявлено 26 рудных зон (РЗ), 11 из которых имеют параметры оруденения, близкие к промышленным. Наиболее изученными являются РЗ Алексеевская, Юго-Западная, Попутная и Светлана, в которых содержание золота колеблется от 0.2 до 33 г/т (по данным А.В. Северилова, 2007 г.).

Хотя в пределах Алексеевской рудоносной площади неоднократно проводились поисковые работы на золото, сведения о геологическом строении месторождения Пасечного и особенностях его минералогии остаются весьма ограниченными (Степанов, 2012; Эйриш, 2003). В предлагаемой работе приводятся результаты детальных исследований состава рудной минерализации. На месторождении установлены ранее неизвестные здесь минералы висмута, в том числе мальдонит. В совокупности с данными по геологическому строению и типоморфным особенностям руд эти данные могут быть использовано для минералого-геохимической типизации и определения формационной принадлежности золотого оруденения.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА¹

Алексеевская рудоносная площадь находится в Партизанском районе Приморского края в междуречье pp. Сергеевки, Алексеевки, Икрянки и Ималиновки, северо-восточнее поселка Монакино. В схеме геологического районирования Алексеевская РП приурочена к восточному флангу Монакинской вулкано-тектонической структуры (ВТС) в Южно-Приморском золотоносном районе и имеет сложное геологическое строение. В пределах РП выявлен ряд золото-серебряных рудопроявлений – Кипреевское, Кириенковское, Красавчик, Гранитное, Золотое и Турмалиновое. Пасечное месторождение находится в центральной части РП, на водоразделе pp. Алексеевки и Ималиновки (рис. 1).

Наиболее древними породами РП являются протерозойские метаморфиты сергеевского комплекса и раннепалеозойские таудеминские (тафуинские) гранит-плагиогранитные образования в пределах Сергеевского террейна. Они перекрыты позднепермскими осадочными отложениями чандалазской и ястребовской свит и юрско-меловыми вулканогенно-осадочными образованиями (Геодинамика...., 2006; Голозубов, 2006).

Сергеевские метагабброиды с абсолютным возрастом (К-Ar метод) 527–500 млн лет (Геодинамика...., 2006) представлены разгнейсованными породами основного–среднего состава с фациальными переходами от габбро-амфиболитов к разгнейсованным габбро (Sayadyan, 2004), диоритам и их мигматитам.

Таудеминский комплекс гранит-плагиогранитовый включает плагиограниты, лейкограниты, разгнейсованные гранодиориты и граниты. Их возраст (K-Ar) соответствует среднему ордовику (472–463 млн лет) (Tsutsumi et al., 2016).

Породы чандолазской свиты представлены песчаниками, конгломератами, гравелитами, реже алевролитами и их туфогенными разновидностями, а также известняками, которые согласно перекрываются конгломератами, песчаниками и алевролитами с примесью пеплового материала ястребовской свиты.

Вулканогенно-осадочные образования представлены среднеюрско-меловым монакинским комплексом, который состоит из риолитов и их туфов, туфобрекчий, песчаников, алевролитов, дацитов и риодацитов, а также экструзий, силлов и даек риолитов.

Наиболее молодыми в пределах РП являются магматические образования палеоцен-эоценового кузнецовского комплекса, представленные дайками диоритов, базальтов и андезитов протяженностью от 50 м до 3 км, переменной (от 0.5 до 300 м) мощности, преимущественно северо-западного субмеридионального простирания.

На месторождении Пасечном установлено 26 рудных зон. Они локализованы в позднемеловом экструзиве риолитов и осадочных породах чандалазской свиты. Крутопадающие рудные зоны сложены кварц-сульфидными, кварцевыми, карбонаткварцевыми, редко турмалин-кварцевыми рудами с золотой, золото-висмутовой, золото-серебрянной, иногда вольфрамоносной, минерализацией. Рудные зоны сопровождаются вторичными ореолами Au, Ag, As, Bi и W.

Перспективными считаются зоны Алексеевская и Юго-Западная. Протяженность первой составляет около 2.5 км, при ширине 200–300 м. В ее пределах развиты кварцсульфидные тела, мощность которых колеблется от первых сантиметров до 0.2–0.5 м. Зона осложнена и контролируется многочисленными разрывными нарушениями северо-восточного простирания. Содержания золота в бороздовых пробах по кварцсульфидным телам изменяются от 4 до 33.4 г/т.

¹ При написании раздела использованы материалы А.В. Северилова (2007 г.).



Рис. 1. Схематическая геологическая карта месторождения Пасечное (по материалам В.В. Углова, 1981 г.). I – современные аллювиальные отложения; 2 – палеоцен-эоценовые дайки: кузнецовские базальты, андезибазальты, андезиты; – юрско-меловые дациты, риодациты, риолиты и их туфы, конгломераты, песчаники, туфопесчаники и каменные угли; – юрско-верхнемеловые экструзии, силлы риолитов; 5 – позднепермские конгломераты, конглобрекчии, песчаники, алевропесчаники, алевролиты, ястребовская свита; – позднепермские конгломераты, песчаники, алевролиты, известняки, чандалазская свита; 7 – протерозойские амфиболитизированные габбро-гнейсы сергеевского комплекса; – разрывные нарушения: а – установленные, – предполагаемые; 9 – контуры рудных зон. На врезке: фрагмент схемы террейнов Сихотэ-Алинского орогенного пояса и прилегающих территорий по данным (Голозубов, 2006; Геодинамика..., 2006): – Ханкайско-Буреинский кристаллический массив и его обрамление; 2 – Самаркинская аккреционная призма (турбидит-олистостромовая); – Прибрежный вулканический пояс; 4 – Журавлевский – юг и Таухинский – север террейны; –золоторудные месторождения (1 – Криничное, 2 – Пасечное, 3 – Малиновское, – Глухое, 5 – Болотистое).

[Fig. 1. Geological sketch map of the Pasechnoe deposit (after V.V. Uglov, 1981). I – recent alluvial deposits; 2 – Paleocene-Eocene dikes: basalts, andesibasalts, andesites; 3 – Jurassic-Cretaceous dacites, rhyodacite, rhyolites and their tuffs, conglomerates, sandstones, tuff sandstones, and hard coals; 4 – Jurassic-Upper Cretaceous extrusions, sills of rhyolites; 5 – Late Permian conglomerates, conglobreccias, sandstones, silty sandstones, siltstones of Yastrebovskaya series; 6 – Late Permian conglomerates, sandstones, siltstones, limestones of the Chandalazskaya series; 7 – amphibolitized Proterozoic gabbro-gneiss of the Sergeevsky complex; 8 – faults: a – detected, 6 – assumed; 9 – contours of ore mineralization zones. The inset is fragment of the scheme of the Sikhote-Alin orogenic belt and adjacent territories, according to (Golozubov, 2006; Geodynamics..., 2006): 1 – the Khankaisko-Bureyinsky crystal massif and its framing; 2 – Samarkinskaya accretion prism (turbidite-olistostromic); 3 – the Coastal volcanic belt; 4 – Zhuravlevsky (South) and Taukhinsky (North) terranes; 5 – gold ore deposits (1 – Krinichnoe, 2 – Pasechnoe, 3 – Malinovskoe, 4 – Glukhoe, 5 – Bolotistoe).

Зона Юго-Западная расположена в 200–300 м к юго-востоку от Алексеевской. Она имеет протяженность около 2 км, при ширине от 40–100 м на северо-западном до 300–400 м на юго-восточном фланге. Среднее содержание золота в ней составляет 13.3 г/т при мощности 1.5 м. По типу минерализации и по комплексу ореолообразующих элементов Юго-Западная зона аналогична зоне Алексеевской. В ней развиты кварц-сульфидные рудные тела, мощностью от первых сантиметров до 0.2–0.5 м.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (г. Владивосток). Изучение образцов руд осуществлялось в полированных аншлифах с помощью микроскопа Axioplan 2 (Carl Zeiss). Идентификация рудных минералов проведена на основе анализа их физических, морфологических и оптических свойств. Химический состав минералов определялся с помощью микроанализатора JXA-8100 с системой INCA-sight (аналитик Г.Б. Молчанова).

ХАРАКТЕРИСТИКА РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

На месторождении Пасечном в основном преобладают руды с вкрапленными, прожилково-вкрапленными и массивными текстурами. По составу они — сульфиднокварцевые, сульфидно-карбонатно-кварцевые и сульфидные. Доля рудных минералов в жилах составляет 1–5%.

Основным рудным минералом является арсенопирит. Его содержание относительно других рудных минералов изменяется от 10 до 50%. Среди прочих минералов наиболее распространены (в порядке убывания содержаний): сульфиды железа, меди, свинца, цинка, висмута; самородный висмут и самородное золото; сульфотеллуриды висмута; интерметаллид золота — мальдонит; сложные сульфосоли висмута, свинца и серебра; оксиды и арсенаты висмута.

Наиболее распространенными висмутовыми минералами являются самородный висмут и висмутин.

Жильные минералы в основном представлены кварцем, карбонатом, реже турмалином. В жилах встречаются молибденит, шеелит и касситерит. В окисленных образцах диагностированы гидрооксиды железа, ковеллин, скородит, ярозит.

Арсенопирит характеризуется идиоморфными, изометричными, уплощенно-ромбическими или удлиненно-призматическими формами выделений. Он часто рассечен микротрещинами и замещается скородитом. В арсенопирите установлены включения пирита, халькопирита, пирротина, самородного висмута и самородного золота, висмутина, жозеита, мальдонита, сульфосолей висмута, свинца и серебра. Соотношение As/S в составе минерала изменяется незначительно.

Пирит образует включения в арсенопирите и кварце размером от 15 до 100 мкм. Для выделений пирита характерно зональное строение. Его более светлые зоны обогащены мышьяком (As 0.56-1.66 мас. %) (табл. 1), в то время как в темных зонах примесей не установлено. В пирите зафиксировано включение эскимоита (рис. 2, ϵ).

Халькопирит встречается редко. Размер его выделений около 10 мкм. Он образует включения в кварце и арсенопирите. Для него характерны срастания со сфалеритом, галенитом, а также с пирротином и китайбелитом.

Пирротин образует изометричные аллотриоморфнозернистые выделения размером 1 до 40 мкм. Наблюдаются срастания пирротина с самородным висмутом, висмутином, сульфосолью Ag–Pb–Bi, халькопиритом. Обнаружены его включения в халькопирите. Пирротин содержит примесь кобальта (0.4 мас. %) (табл. 1).

Сфалерит образует незначительные по размерам выделения в арсенопирите. Для него характерны срастания с галенитом. В сфалерите установлена эмульсионная вкрапленность халькопирита. В его составе постоянно присутствуют примеси железа

Table	1. Composition	of sulfid	e mineral	ls (wt %)	of the Pa	sechnoe	deposi	t						
№ п.п.	№ пробы	Fe	Cu	As	Zn	Pb	Ag	Sb	Co	Cd	Mn	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
-	ГП-2017-16	34.7	н.о.	44.25	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	20.4	99.35	Fe _{1.01} As _{0.96} S _{1.00}
7	ГП-2017-16	34.68	н.о.	44.03	н.о.	н.о.	Н.О.	н.о.	н.о.	Н.О.	н.о.	19.9	98.61	${\rm Fe}_{1.02}{\rm As}_{0.96}{\rm S}_{1.00}$
С	ГП-1-88-99	34.68	н.о.	46.57	н.о.	н.о.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	н.о.	19.64	100.89	${\rm Fe}_{1.00}{\rm As}_{1.01}{\rm S}_{1.00}$
4	ГП-1-88-99	35.04	н.о.	43.87	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	20.87	99.78	${\rm Fe}_{1.01}{\rm As}_{0.94}{\rm S}_{1.00}$
5	ГП-3-80	8.45	н.о.	н.о.	54.45	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.18	2.2	32.91	99.16	$(Zn_{0.81}Fe_{0.15}Mn_{0.04}Cd_{0.01})_{1.01}S_{1.00}$
9	ГП-2017-16	7.08	н.о.	н.о.	57.00	н.о.	Н.О.	н.о.	н.о.	1.17	0.5	32.51	98.26	$(Zn_{0.86}Fe_{0.12}Mn_{0.01}Cd_{0.01})_{1.00}S_{1.00}$
٢	ПС-2018-1-3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	84.63	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	13.81	98.44	Pb _{0.97} S _{1.03}
8	ПС-2018-1-3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	84.73	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	13.60	98.33	Pb _{0.98} S _{1.02}
6	ПС-2018-1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	84.59	0.94	н.о.	Н.О.	Н.О.	н.о.	13.74	99.28	$(Pb_{0.97}Ag_{0.02})_{0.99}S_{1.01}$
10	ПС-2018-1-3	29.85	34.67	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	33.28	97.81	$Cu_{1.03}Fe_{1.01}S_{1.96}$
11	ПС-2018-1	30.46	34.52	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	33.77	98.75	Cu _{1.01} Fe _{1.02} S _{1.97}
12	ГП-2017-16	60.5	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	36.80	97.30	$Fe_{0.97}S_{1.03}$
13	ГП-1-88-99	59.21	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	Н.О.	Н.О.	0.40	Н.О.	н.о.	39.57	99.16	${\rm Fe}_{0.92}{\rm Co}_{0.01}{\rm S}_{1.07}$
14	ГП-2017-16	н.о.	46.35	н.о.	н.о.	н.о.	Н.О.	н.о.	Н.О.	Н.О.	н.о.	53.00	99.35	${\rm Fe}_{1.00}{\rm S}_{2.00}$
15	ПС-2018-1-3	н.о.	46.09	н.о.	н.о.	н.о.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	н.о.	51.68	97.78	Fe _{1.02} S _{1.98}
Приме нены ғ	чание: 1—4 — арс 1а микроанализа	идипонас торе "JX	IT, 5–6 – 6 A-8100" (J	сфалерит, ЦВГИ ДВ	, 7–9 – ra O PAH),	ленит, 10 аналитик	(−11 −) : Γ.Б. №	калько 1олчан	пирит, ова.	12-13 -	- пиррс	тин, 14—	15 — пирит	. н.о. – не обнаружено. Анализы выпол-

Таблица 1. Состав сульфидных минералов месторождения Пасечное (мас. %) **Table 1.** Composition of sulfide minerals (wt %) of the Pasechnoe denosit





a — мальдонит (Mal) в срастании с самородным висмутом (Bi); δ — микровыделения галенита (Ga), самородного золота (Au) в пирите (Py); e — микровыделения викингита (Vik) в рузвельтите (Ruz); e — зональный пирит с включениями эскимоита (Esk); ∂ — выделение самородного золота в тетрарузвельтите (tetraruz); e — микровыделения самородного золота в арсенопирите. Фотографии в отраженных электронах.

Fig. 2. Forms of segregations and character of the rare minerals relationships in gold-quartz-pyrite-arsenopyrite ores of the Pasechnoe deposit.

a – maldonite (Mal) in intergrowth with native bismuth (Bi); δ – microinclusions of galena (Ga) and native gold (Au) in pyrite (Py); s – micrograins of vikingite (Vik) in ruzeveltite (Ruz); z – zoned pyrite with inclusions of eskimoite (Esk); ∂ – segregations of native gold in tetraruzveltite; e – microinclusions of native gold in arsenopyrite. BSE images.



Рис. 3. Бинарная фазовая диаграмма системы Au—Bi (Zhou et al., 2016). **Fig. 3.** Binary phase diagram of the Au—Bi system (Zhou et al., 2016)

(7.1-8.4 мас. %), марганца (0.5-3.7 мас. %) и спорадически – кадмия (0.7-1.2 мас. %) (табл. 1).

Галенит представлен округлыми, каплевидными выделениями в раздробленных кристаллах арсенопирита и в срастаниях со сфалеритом. Для него характерна примесь серебра (0.9 мас. %) (табл. 1).

Самородный висмут образует включения в кварце и арсенопирите размером от 1 до 15 мкм. Для него характерны срастания с висмутином, жозеитом, мальдонитом, пирротином и арсенопиритом (рис. 2, a). Установлены реликты самородного висмута в скородите.

Висмутин зафиксирован в виде изометричных включений в арсенопирите. Размер его зерен от 3 до 10 мкм. Висмутин образует тесные срастания с самородным висмутом, халькопиритом и пирротином. Данные по его химическому составу (табл. 2) показывают наличие примесей Sb (0.5–1.1 мас. %) и Ag (0.7–3.2 мас. %).

Жозеит А образует неправильные по форме выделения в арсенопирите размером от 1 до 4 мкм. Для него характерны срастания с самородным висмутом и мальдонитом. Рассчитанные кристаллохимические формулы жозеита А соответствуют теоретической формуле (табл. 2).

Интерметаллид золота — мальдонит — наблюдался в виде единичных включений в арсенопирите. Размер его зерен колеблется от 1 до 8 мкм. При этом мальдонит образует срастания с самородным висмутом (рис. 2, *a*). Рассчитанная кристаллохимическая формула мальдонита — Au_{2.02}Bi_{0.98}.

							(
	№ пробы	Bi	Ag	Pb	Sb	Te	S	Сумма	Кристаллохимическая формула
1	ГП-2017-1б	64.03	11.66	6.43	н.о.	н.о.	17.10	99.16	Ag _{9.23} Pb _{2.92} Bi _{29.69} S ₅₁
2	ГП-1-88-99	68.28	10.22	4.99	н.о.	н.о.	17.0	99.97	Ag _{8.93} Pb _{2.27} Bi _{30.80} S _{50.00}
3	ГП-1-88-99	40.92	9.32	26.82	8.54	н.о.	16.26	101.86	Ag _{4.89} Pb _{7.33} Bi _{11.09} Sb _{3.97} S _{28.72}
4	ГП-1-88-99	42.50	7.99	25.06	9.07	н.о.	16.00	100.62	Ag _{5.18} Pb _{8.46} Bi _{14.23} S _{34.91}
5	ГП-2017-1б	71.00	9.99	н.о.	н.о.	н.о.	17.99	98.98	Ag _{1.49} Bi _{5.47} S _{9.04}
6	ГП-1-88-99	82.97	н.о.	н.о.	н.о.	8.49	7.11	98.57	Bi _{4.06} Te _{0.68} S _{2.26}
7	ГП-1-88-99	84.79	н.о.	н.о.	н.о.	8.22	6.81	99.82	Bi _{4.16} Te _{0.66} S _{2.18}
8	ГП-1-88-99	82.2	н.о.	н.о.	н.о.	9.3	6.9	98.4	Bi _{4.04} Te _{0.75} S _{2.21}
9	ГП-2017-1б	79.72	н.о.	н.о.	1.08	н.о.	18.2	99.0	$(Bi_{1.99}Sb_{0.05})_{2.04}S_3$
10	ГП-2017-1б	76.32	4.33	н.о.	н.о.	н.о.	18.51	99.16	$(Bi_{1.86}Sb_{0.20})_{2.06}S_{2.94}$
11	ГП-2017-1б	75.29	3.69	н.о.	1.05	н.о.	18.31	98.34	$(Bi_{1.85}Sb_{0.18})_{2.03}S_{2.93}$

Таблица 2. Представительные анализы висмутовых минералов месторождения Пасечное (мас. %) **Table 2.** Representative analyses of bismuth minerals (wt %) of the Pasechnoe deposit

Примечание: $1-2 - сульфосоль Ag_{10}PbBi_{30}S_{51}$ (расчет коэффициентов проведен на 92 атома), 3 – викингит (Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}) (расчет коэффициентов проведен на 56 атомов), 4 – эскимоит (Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}) (расчет коэффициентов проведен на 56 атомов), 4 – эскимоит (Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36}) (расчет коэффициентов проведен на 68 атомов), 5 – маковицкиит (Ag_{1.5}Bi_{5.50}S_9) (расчет коэффициентов проведен на 16 атомов), 6–8 – жозеит А (Bi_4TeS_2) (расчет коэффициентов проведен на 7 атомов), 9–11 – висмутин (Bi_2S_3) (расчет коэффициентов проведен на 5 атомов). н.о. – не обнаружено. При расчетах коэффициентов использовались формулы минералов, опубликованные в работе Ү. Моеlо с соавторами (Moëlo et al., 2008). Анализы выполнены на микроанализаторе "ЈХА-8100" (ДВГИ ДВО РАН), аналитик: Г.Б. Молчанова.

Самородное золото образует изометричные, бесформенные и удлиненные выделения и микропрожилки размером от 2 до 14 мкм в арсенопирите (рис. 2, e). Также самородное золото установлено в виде включений в пирите (рис. 2, δ). Наблюдаются срастания самородного золота с мальдонитом, жозеитом A и самородным висмутом. Установлены реликты самородного золота в рузвельтите (рис. 2, d). Состав самородного золота: Au 79.0–83.6 мас. %, Ag 16.4–20.1 мас. %.

Сульфосоли висмута, свинца и серебра выявлены в виде единичных пластинчатых включений в арсенопирите, пирите, оксидах и арсенатах висмута. Размеры этих включений изменяются в пределах 5-20 мкм. Диагностика минералов этой группы затруднена из-за малых размеров зерен и широких вариаций состава. Из-за незначительных размеров зерен не удалось провести их рентгенографическое изучение. По химическому составу изученные сульфосоли относятся к густавитовому ряду и представлены викингитом, эскимоитом, сульфосолью $Ag_{10}PbBi_{30}S_{51}$, маковицкиитом. Рассчитанные формулы минералов соответствуют теоретическим.

Викингит ($Ag_5Pb_8Bi_{13}S_{30}$) — редкий минерал среди Ag-Pb-Bi сульфосолей одноименной группы. Он установлен в рузвельтите (арсенате висмута) в виде реликта "дорожки" зерен (рис. 2, *в*). Викингит образует удлиненные, таблитчатые и округлые выделения размером от 1 до 12 мкм. Обладает белым цветом и отражением, как у галенита, от которого отличается только формой зерен. Содержание Ag в викингите (табл. 2) составляет 9.3 мас. %, Sb – 8.5 мас. %.

Эскимоит $(Ag_7Pb_{10}Bi_{15}S_{36})$ — редкий минерал, образует выделения неправильной формы размером от 2 до 15 мкм в зональном пирите (рис. 2, *г*). При этом он тяготеет к более светлым зонам, содержащим примесь мышьяка. Установлены реликты эскимоита в рузвельтите, а также в ассоциации с самородным висмутом. Содержание Sb в минерале составляет 9.1 мас. % (табл. 2).

Сульфосоль Аg—*Pb*—*Bi*—*S* по сравнению с викингитом и эскимоитом встречается реже. Она образует включения в арсенопирите и оксидах висмута размером от 1 до 10 мкм. Результаты анализа минерала пересчитываются на кристаллохимическую

формулу $Ag_{10}PbBi_{30}S_{51}$ (Clark, Tandy, 1988; Weiszburg et al., 1992) (табл. 2). Этот минерал относится к Pb-содержащей павонитовой группе сульфосолей и ранее назывался ки-тайбелитом (Sugaki, Yamae, 1952).

Маковицкиит $(Ag_{1.5}Bi_{5.50}S_9)$ – редкий минерал, образующий включения в арсенопирите и скородите. Он также относится к павонитовой группе. Размер его выделений варьирует от 1 до 5 мкм.

Оксиды и арсенаты висмута являются одними из основных минералов-носителей этого элемента в рудах. Они широко развиты на месторождении. Выше рассмотренные минералы (самородный висмут, сульфотеллурид висмута, сульфиды и сульфосоли висмута и серебра, самородное золото) встречены в них в виде реликтов (рис. 2 e, 2 d). Оксиды и арсенаты висмута образуют чередующиеся ритмичные выделения или микропрожилки по арсенопириту. По химическому составу оксиды с содержанием Bi около 85 мас. % относятся к бисмиту. В случаях более высоких содержаний висмута (около 93 мас. %) – к сферобисмиту. Арсенат висмута с содержанием Bi около 60 мас. %, As – 20-22 мас. % назван рузвельтитом. В оксидах висмута фиксируются примеси As, Fe, а в арсенатах висмута – Sb (0.64–2.19 мас. %) и Ag (до 9 мас. %).

Скородит образует обширные зоны замещения по арсенопириту. В нем установлены включения мальдонита, самородных висмута и золота, рузвельтита.

По результатам проведенных исследований на месторождении Пасечном были выделены две минеральные ассоциации висмутовых минералов: (1) висмут-сульфидно-сульфотеллуридная с самородным висмутом, мальдонитом, самородным золотом, жозеитом А и висмутином; (2) висмут-сульфосольная с сульфосолями висмута, свинца и серебра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее месторождение Пасечное упоминалось в литературе как рудный объект золото-серебряной формации (Эйриш, 2003; Степанов, 2012; Ивин и др., 2017). Проведенные исследования позволили впервые выявить в составе руд редкие минералы висмута: сульфосоли Ag–Pb–Bi группы (викингит, эскимоит, сульфосоль Ag₁₀PbBi₃₀S₅₁ маковицкиит), интерметаллид золота (мальдонит), сульфотеллурид висмута (жозеит A), висмутин, самородный висмут, а также вторичные висмутовые минералы – бисмит, сферобисмит и рузвельтит.

На рудопроявлении Пасечном самородное золото установлено в виде субмикроскопических выделений в арсенопирите, реже в арсенате висмута и его оксидах. Оно ассоциирует преимущественно с самородным висмутом, мальдонитом и висмутином, реже с жозеитом А. Наиболее продуктивной ассоциацией на золотое оруденение является висмут-сульфидно-сульфотеллуридная с самородным висмутом, мальдонитом, жозеитом А, висмутином и самородным золотом.

Для изученных висмутовых минералов не характерны структуры распада, широко распространенные на золото-висмутовых месторождениях Якутии, Северо-Востока, Забайкалья и южного Сихотэ-Алиня (Гамянин и др.,1998; Литвиненко, Соломенцева, 2015; Гвоздев и др., 2016, 2020; Литвиненко, Шилина, 2020). В исследованных рудах был зафиксирован мальдонит в единичных зернах в срастании с самородным висмутом. Характерно самородное золото средней пробы и отсутствие высокопробного золота.

По литературным данным (Гамянин и др. 1986, Некрасов, 1991; Литвиненко и др., 2015, 2020), известно, что при наличии мальдонита в рудах может присутствовать самородное золото высокой пробы, возникшее как результат разложения мальдонита на самородное золото и висмут, с образованием субграфических мирмекитовых структур. Однако на месторождении Пасечном подобных структур распада не было зафиксировано.
Для золоторудных месторождений с висмутовой минерализацией характерно сосуществование мальдонита с самородным висмутом (Tooth et al., 2008, 2011, 2013) в виде эвтектической ассоциации, образовавшейся при 241 °C в системе Au–Bi (рис. 3). Мальдонит устойчив в температурном диапазоне 371–116 °C. При постепенном понижении температуры мальдонит частично разлагается с образованием симплектитовых агрегатов самородного золота и самородного висмута (Некрасов, 1985, 1991; Tooth et al., 2008, 2011, 2013). Однако при резком снижении температуры создается своеобразный режим "закалки", который ответственен за сохранность мальдонита при низких температурах (Некрасов, 1991). На основании проведенных исследований (Ciobanu, Cook, 2002) установлено, что стабильность самородного висмута и мальдонита контролируется восстановительной обстановкой, перекрывающей поля устойчивости пирротина и магнетита в координатах fS_2 и fO_2 . Отсутствие в рудах теллуридов висмута также может свидетельствовать о низких значениях фугитивности fTe_2 и являться подтверждением восстановительных условий рудообразования (Ciobanu, Cook, 2002; Новоселов и др., 2014).

На основании экспериментальных исследований установлено, что растворенное золото в гидротермальном флюиде может экстрагироваться висмутовым расплавом и в дальнейшем обогащать флюидную систему с последующей кристаллизацией уже при более низких температурах (Douglas et al., 2000; Tooth et al., 2008, 2011, 2013). Вследствие этого, дальнейшая миграция и отложение самородного золота происходят совместно с висмутом.

На фазовый состав рудных систем большое влияние оказывает соотношение активностей рудных компонентов (Некрасов, 1991). На основании термодинамического анализа системы Au–Pb–Bi–S показано, что в начале рудообразующего процесса высока активность висмута и поэтому в парагенезисе с золотом отлагались висмут и висмутин. В дальнейшем при смене рудоносного флюида, даже при незначительном увеличении фугитивности теллура отлагается мальдонит с сульфотеллуридом висмута. По мере снижения активности висмута на фоне снижающейся температуры в системе происходит возрастание активности свинца и серебра, что влечет за собой смену висмута и самородного висмута свинцовыми сульфовисмутитами и серебросодержащими сульфосолями (Некрасов, 1985, 1991).

Происхождение висмутовых солей (Pažout et al., 2017) связано с проникновением низкотемпературных флюидов (около 100–250 °C) в открытые трещины и заполнением пустот в более ранних рудных жилах, сложенных пиритом, арсенопиритом и др.

При окислении висмутовые минералы замещаются бисмитом, сферобисмитом и рузвельтитом.

На месторождении Пасечном осаждение золота происходило в основном совместно с самородным висмутом, на более поздних стадиях – с мальдонитом, сульфотеллуридом висмута (жозеитом А) и висмутином, и, частично, совместно с арсенопиритом и пиритом. При незначительном увеличении фугитивности серы в конце рудообразующего процесса происходила смена высоковисмутовой ассоциации (висмут-сульфидно-сульфотеллуридной) на висмут-сульфосольную, при этом первыми кристаллизовались сульфосоли, богатые висмутом (павонитовые гомологи – сульфосоль Ag₁₀Pb-Bi₃₀S₅₁ и маковицкиит), далее – сульфосоли с меньшим содержанием висмута и примесью сурьмы (лилианитовые гомологи – викингит и эскимоит).

Поскольку в рудах месторождения Пасечного не наблюдаются текстуры распада мальдонита в симплектитовых агрегатах самородного золота и самородного висмута, можно предположить, что при формировании оруденения резкого понижения температуры (ниже ~116 °C) не происходило. Поэтому отсутствие теллуридов висмута при кристаллизации самородного висмута и мальдонита свидетельствует о низкой фугитивности fTe_2 , fS_2 и восстановительных условиях рудообразования.

Известно, что месторождения с золото-висмутовой минерализацией ассоциируют с гранитоидными системами *S-I* типа позднемелового-палеогенового возраста и широко проявлены в пределах Западного и Восточного Сихотэ-Алиня (Криничное, Болотистое, Малиновское и другие) (Ханчук, Иванов, 1999; Эйриш, 2003; Sayadyan, 2004; Лотина, 2011а; Лотина, 20116; Степанов, 2012; Гребенникова, 2013; Гвоздев и др. 2016; Grebennikov et al., 2016; Доброшевский и др., 2017), Забайкалья (Гвоздев и др., 2020), на Северо-Востоке России (Мякитское, Порожисток, Чистое и др.) (Гамянин и др., 1998; Горячев, Гамянин, 2006; Vikent'eva et al., 2018) и являются экономически выгодными.

Поэтому месторождение Пасечное на основании проведенных исследований и выявленных типоморфных особенностей оруденения (геолого-структурной позиции, типа рудных тел, вещественного состава руд) можно относить к перспективным золоторудным объектам на территории Южного Сихотэ-Алиня.

выводы

1. В рудах месторождения Пасечное арсенопирит является ведущим минералом, в котором установлены тонкодисперсные включения самородных золота и висмута, висмутина, мальдонита, сульфотеллурида висмута (жозеита А), сульфосолей состава Ag-Pb-Bi.

2. Эволюционная направленность рудного процесса и последовательность кристаллизации минералов на месторождении Пасечном обусловлена осаждением самородного золота одновременно с самородным висмутом, мальдонитом, сульфотеллуридом Ві (жозеитом А), висмутином и частично с арсенопиритом и пиритом (висмут-сульфидно-сульфотеллуридная ассоциация). По мере увеличения фугитивности серы наблюдается смена высоковисмутовой ассоциации на висмут-сульфосольную, с последовательной кристаллизацией сначала богатых Ві сульфосолей (павонитовых гомологов — сульфосолей $Ag_{10}PbBi_{30}S_{51}$ и маковицкиита), затем — сульфосолей с пониженным содержанием Ві и примесью Sb (лилианитовых гомологов — викингита и эскимоита).

3. Выявленные особенности минерального состава рудных тел свидетельствуют о принадлежности месторождения Пасечного к висмут-арсенидно-сульфоарсенидному (золото-висмутовому) геохимическому типу.

Авторы выражают искреннюю признательность проф. В.Г. Хомичу (ДВГИ ДВО РАН) и неизвестному рецензенту за критические замечания по тексту статьи. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-05-00100 и проекта ДВО РАН 18-2-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гамянин Г.Н., Некрасов И.Я. Самусиков В.П. Мальдонит из золоторудных проявлений Восточной Якутии // Минер. журн. **1986**. Т. 8. № 3. С. 65–71.

Гамянин Г.Н., Гончаров В.И., Горячев Н.А. Золото-редкометалльные месторождения Востока России // Тихоокеанская геология. **1998**. Т. 17. № 3. С. 94–103.

Гвоздев В.И., Доброшевский К.Н., Вах А.С., Горячев Н.А., Степанов В.А., Федосеев Д.Г. Малиновское месторождение — новый тип золоторудной минерализации в Приморском крае, Россия (геология, минералогия, генезис) // Тихоокеанская геология. **2016**. Т. 35. N 1. C. 37–53.

Гвоздев В.И., Гребенникова А.А., Вах А.С., Горячев Н.А., Федосеев Д.Г. Эволюция процессов минералообразования при формировании золото-редкометалльных руд Средне-Голготайского месторождения (Восточное Забайкалье) // Тихоокеанская геология. **2020**. Т. 39. № 1. С. 70–91.

Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / Ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука, **2006**. 981 с.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения / Золоторудные месторождения России. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, **2006**. С. 50–62.

Голозубов В.В. Тектоника юрских и нижнемеловых комплексов северо-западного обрамления Тихого океана. Владивосток: Дальнаука, **2006**. 231 с.

Гребенникова А.А. Самородное золото Право-Соолийского рудно-россыпного узла (Хабаровский край): Типоморфные особенности как показатель связи в системе россыпь-коренной источник // Руды и металлы. **2013**. №1. С.60–70.

Доброшевский К.Н., Гвоздев В.И., Шлыков С.А., Степанов В.А, Федосеев Д.Г. Вещественный состав и геохимические особенности руд Малиновского золоторудного месторождения (Приморский край) // Тихоокеанская геология. **2017.** Т. 36. № 5. С. 59–74.

Ивин В.В., Родионов А.Н., Медведев Е.И., Фатьянов И.И. Особенности размещения разнотипного по формационной принадлежности благороднометалльного оруденения Приморья и его ресурсный потенциал // Успехи современного естествознания. **2017**. № 8. С. 80–88.

Литвиненко И.С., Соломенцева Л.А. Мальдонит в золото-редкометалльных проявлениях Мякит-Хурчанского рудно-россыпного узла (Северо-Восток России) // Вестник ДВО РАН. **2015**. № 2. С.68–77.

Литвиненко И.С., Шилина Л.А. Мальдонит, ютенбогаардтит и разновидности самородного золота из рудных проявлений Нижне-Мякитского рудно-россыпного узла (Северо-Восток России) // ЗРМО. 2020. С.18–37.

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

Лотина А.А. Золото-висмут-теллуровая минерализация в коренных источниках и россыпях месторождения Болотистого (Хабаровский край). Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Владивосток, **2011**6. 26 с.

Некрасов И.Я. Экспериментальное изучение условий образования интерметаллидов серебра и золота // Минер. журн. **1985**. Т. 7. № 2. С. 61–71.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, **1991**. 302 с.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Ермолина-Кутсие О.С., Михайлов А.Б., Котляров В.А. Минералогия золоторудных проявлений зеленокаменного пояса Кухмо (Финляндия) // Литосфера. **2014**. № 2. С. 115–124.

Степанов В.А. Металлогения золота Приморья // Вестник Амурского государственного университета. Серия: естественные и экономические науки. **2012**. № 59. С. 112–119.

Ханчук А.И., Иванов В.В. Мезо-кайнозойские геодинамические обстановки и золотое оруденение Дальнего Востока России // Геология и геофизика. **1999**. Т. 40. № 9. С. 1635–1645.

Эйриш Л.В. Металлогения золота Приморья (Приморский край, Россия). Хабаровск, **2003**. 148 с.

New Data on Mineralogy of the Pasechnoe Gold Deposit (Southern Sikhote-Alin, Russia)

A. A. Grebennikova^{*a*,*}, G. R. Sayadyan^{*a*}, and S. A. Shlykov^{*b*}

^a Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia ^bMIF "Ekotsentr", Vladivostok, Russia *e-mail: anylotina@mail.ru

New data showing typical features of the Pasechnoe deposit mineralization have been obtained in results of the comprehensive geological and mineralogical-geochemical investigation. It was revealed that among ore minerals there are sulfides of iron, lead, arsenic and bismuth, the bismuth sulfotelluride, native bismuth, gold, copper, the gold intermetallid – maldonite, sulfosalts of bismuth, lead and silver, oxides and arsenates of bismuth, molybdenite, scheelite, and cassiterite. The bismuth mineralization is closely related to the native gold and is a typomorphic indicator of the forming conditions of the gold mineralization. The revealed characteristic peculiarities in the ore composition and geological structure of the deposit testify the belonging of this ore occurrence to the gold-bismuth formation.

Keywords: arsenopyrite, gold-bismuth mineralization, native aurum, maldonite, Pasechnoe deposits, Sikhote-Alin

REFERENCES

Clark A.M., Tandy P.C. Thirty-fifth list of new mineral names. *Miner Mag.* **1988**. Vol. 52. P. 721–732. *Ciobanu C., Cook N.* Tellurides, selenides and Bi-sulphosalts in gold deposits. In: *11th IAGOD Symp. Geocongress. CD vol.* GeolSurv Namibia, **2002**. Dobroshevsky K.N., Gvozdev V.I., Fedoseev D.G., Shlykov S.A., Stepanov V.A. Material composition and geochemical characteristic of ores of the Malinovskoe gold-ore deposit (Primorskiy Krai, Russia). Russian J. Pacific Geol. **2017**. Vol. 11. N 5. P. 368–382.

Douglas N., Mavrogenes J., Hack A., England R. The liquid bismuth collector model: An alternative gold deposition mechanism. In: *Searching for a sustainable future: 15th Australian Geol.* Convention Sydney, **2000**. Abstr. N 59.

Eirish L.V. Gold metallogeny in Primorye (Primorsky Krai, Russia). Khabarovsk, **2003**. 148 p. (*in Russian*).

Gamyanin G.N., Nekrasov I.Ya., Samusikov V.P. Maldonite from gold occurrences of East Yakutia. Mineral. J. 1986. Vol. 8. N 3. P. 65–71 (in Russian).

Gamyanin G.N., Goncharov V.I., Goryachev N.A. Gold-rare-metal deposits of East Russia. Russian J. Pacific Geol. 1998. Vol. 17. N 3. P. 94–103 (in Russian).

Geodynamics, magmatism and metallogeny of Russian Far East. Vladivostok: Dalnauka, **2006**. 981 p. (*in Russian*).

Golozubov V.V. Tectonics of Jurassic and Lower Cretaceous complexes of the north western framing of the Pacific. Vladivostok: Dalnauka, **2006**. 231 p.

Goryachev N.A., Gamyanin G.N. Gold-bismuth (gold-rare-metal) deposits of the northeastern Russia: types and prospects of commercial development. In: Gold deposits of Russia. Magadan, **2006**. P. 50–63 (*in Russian*).

Grebennikov A.V., Khanchuk A.I., Gonevchuk V.G., Kovalenko S.V. Cretaceous and Paleogene granitoid suites of the Sikhote-Alin area (Far East Russia): geochemistry and tectonic implications. *Lithos.* **2016**. Vol. 261. P. 250–261.

Grebennikova A.A. Native gold from Pravo-Sooliy ore placer area (Khabarovsk territory): typomorphic features as a bond indicator in the source – placer deposit system. *Ores and metals.* **2013**. N 1. P. 60–70 (*in Russian*).

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

Gvozdev V.I., Grebennikova A.A., Vakh A.S., Goryachev N.A., Fedoseev D.G. Mineral evolution during formation of gold – rare-metal ores in the Sredne-Golgotay deposit (Eastern Transbaikalia). Russian J. Pacific Geology. 2020. Vol. 39. N. 1. P. 66–86.

Ivin V.V., Rodionov A.N., Medvedev E.I., Fatyanov I.I. Location features and resource potential of the Primorsky region noble-metal mineralization belonging to different-type formations. *Advances in current natural sciences.* **2017**. N 8. P. 80–88 (*in Russian*).

Litvinenko I.S., Solomentseva L.A. Maldonite in gold-rare metal occurrences of the Myakit-Khurchansky ore-placer cluster (North-East of Russia). *Bull. FEB Russian Acad. Sci.* **2015.** N 2. P. 68–77 (*in Russian*).

Litvinenko I.S., Shilina L.A. Maldonite, utenbogaardtite and varieties of native gold in lodes of the Nizhne-Myakitsky mineral district, North-East Russia. *Zapiski RMO (Proc. Rusian Miner. Sci.).* **2020**. N 3. P. 18–37 (*in Russian*).

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

Lotina A.A. Gold-bismuth-tellurium mineralization in native sources and placers of the Bolotistoye deposit (Khabarovsk Territory). Ph.D. thesis. syn. **2011b**. 26 p (*in Russian*).

Moëlo Y., Makovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E.H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Zunic T., Mumme W.G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. Eur. J. Mineral. 2008. N 20. P. 7–46.

Nekrasov I.Ya. Experimental study of conditions of silver and gold intermetallic formation. *Miner. J.* **1985**. Vol. 7. N 2. P. 61–71 (*in Russian*).

Nekrasov I.Ya. Geochemistry, mineralogy, and origin of gold ore deposits. Moscow: Nauka, **1991.** 302 p. (*in Russian*).

Novoselov K., Belogub E., Ermolina-Coetzee O., Mikhailov A., Kotlyarov V.A. Mineralogy of gold occurrences from the Kuhmo greenstone belt (Finland). Lithosphere. 2014. N 2. P. 115–124 (in Russian).

Pažout R., Sejkora J., Šrein V. Bismuth and bismuth-antimony sulfosalts from Kutná Hora vein Ag–Pb–Zn ore district, Czech Republic. *J. Geosci.* **2017**. Vol. 62. P. 37–57.

Sayadyan G.R. Geology, magmatism and gold mineralization of South Primorye (the Askold strikeslip fault zone, Sergeevka terrane). In: Metallogeny of the Pacific Northwest (Russian Far East): Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Interim IAGOD Conf. Excursion Guidebook. Vladivostok: Dalnauka, **2004**. P. 137–146 (in Russian).

Stepanov V.A. Gold metallogeny of Primorye. Bull. Amur State University. Series: Natural and Economical Sciences. 2012. N 59. P. 112–119 (in Russian).

Sugaki A., Yamae N. Thermal studies in the intergrowth of chalcopyrite and sphalerite. Sci. Rep. Tohoku Univ. Sendai. 1952. P. 103–110. *Tooth B., Brugger J., Ciobanu C.L., Liu W.* Modeling of gold scavenging by bismuth melts coexisting with hydrothermal fluids. *Geology.* **2008**. Vol. 36. P. 815–818.

Tooth B., Ciobanu C.L., Green L., O'Neill. B., Brugger J. Bi-melt formation and gold scavenging from hydrothermal fluids: An experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. P. 5423–5443.

Tooth B., Etschmann, B., Pokrovski G.S., Testemale D., Hazemann J., Grundler P.V., Brugger, J. Bismuth speciation in hydrothermal fluids: an X-ray absorption spectroscopy and solubility study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2013.** Vol. 101. P. 156–172.

Tsutsumi Yu., Yokoyama K., Kasatkin S.A., Golozoubov V.V. Age of igneous rocks in southern part of Primorye, Far East Russia. Memoirs National Museum Nature Sci. 2016. N 51. P. 71–78.

Vikent'eva O.V., Prokofiev V.Yu., Gamyanin G.N., Goryachev N.A., Bortnikov N.S. Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids. Ore Geol. Rev. 2018. P. 240–259.

Weiszburg T.G., Criddle A.J., Stanley C.J. Reexamination of the original "wehrlite" sample. In: Joint Annual Meet. Geol. Assoc. Canada / Miner. Assoc. Canada Abstr. Wolfville, Nova Scotia, Canada, 1992. P. 116.

Zhou H., Suna X., Fub Y., Linb H., Jiang L. Mineralogy and mineral chemistry of Bi-minerals: Constraints on ore genesis of the Beiya giant porphyry-skarn gold deposit, southwestern China. *Ore Geol. Rev.* **2016.** Vol. 79. P.408–424.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ ==

МАКСИМАЛЬНО ФТОРИСТЫЙ ФЛЮОБОРИТ ИЗ ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА)

© 2021 г. М. О. Булах^{1, *}, д. чл. И. В. Пеков¹, д. чл. Н. В. <u>Чуканов², В.</u> О. Япаскурт¹, Н. Н. Кошлякова¹, С. Н. Бритвин³, д. чл. Е. Г. Сидоров⁴

¹ Московский государственный университет, геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ² Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ³ Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ⁴ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2021 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

В возгонах активной фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) установлен флюоборит, максимально близкий к конечному фтористому члену ряда флюоборит-гидроксилборит: доля минала Mg₃[BO₃](OH)₃ в нем не превышает 1 мол. %. Этот борат встречается в ассоциации с галитом, сильвином, сульфатами групп лангбейнита и афтиталита, ангидритом, крашенинниковитом, санидином, фторфлогопитом, гематитом, теноритом, чубаровитом, арсенатами группы аллюодита, ламмеритом, урусовитом. Он наблюдается в виде тонкоигольчатых или волосовидных кристаллов длиной до 5 мм, собранных в радиальные, субпараллельные или хаотические ажурные агрегаты до 10 см. Химический состав минерала, определенный электронно-зондовым методом, таков: Mg 38.71, B 5.90, O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 мас. %; эмпирическая формула: Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}. Рассчитанные по порошковой рентгенограмме параметры элементарной ячейки: a = 8.808(4), c = 3.098(2) Å, V = 208.1(3) Å³. Приведены и обсуждаются ИК- и КР-спектры боратов ряда флюоборит-гидроксилборит. Кристаллизация флюоборита в фумароле Арсенатной происходила при температуре не ниже 450 °С. Фумарольный генетический тип минерализации является для этого бората новым.

Ключевые слова: флюоборит, гидроксилборит, природный фторборат, ИК-спектр, КР-спектр, фумарола, вулкан Толбачик, Камчатка **DOI:** 10.31857/S0869605521020040

введение

Члены ряда флюоборит $Mg_3[BO_3]F_3$ – гидроксилборит $Mg_3[BO_3](OH)_3$ относятся к гексагональным моноборатам с треугольными BO_3 -группами. В основе структуры этих минералов лежат вытянутые вдоль оси *с* колонки из центрированных катионами Mg^{2+} октаэдров, соединенных попарно общими ребрами. Колонки образуют трехмерный каркас с двумя типами сквозных каналов. В каналах первого типа, имеющих шестиугольное сечение, размещаются анионы F^- и OH⁻, а в каналах второго типа – с треугольным сечением — анионные группы $[BO_3]^{3-}$ (Takeuchi, 1950; Бровкин и др., 1967; Dal Negro, Tadini, 1974; Moore, Araki, 1976; Руднев и др., 2007).

Флюоборитом изначально был назван фторгидроксилборат магния с содержанием минала $Mg_3[BO_3]F_3$ около 30 мол. %, описанный на скарновом железорудном месторождении Норберг (Швеция) в 1926 г. (Geijer, 1926). Его более фтористый аналог был обнаружен в кальцит-франклинит-виллемитовых рудах месторождения Стерлинг Хилл в Нью-Джерси (США) и охарактеризован тремя годами позже под тем же названием (Bauer, Berman, 1929). Многочисленные находки последующих лет показали, что величина F : OH-отношения в ряду $Mg_3[BO_3]F_3-Mg_3[BO_3](OH)_3$ достаточно широко варьирует (подробнее об этом см. ниже), однако фтор- и гидроксил-доминантные члены этого ряда объединялись под названием *флюоборит* в течение почти восьмидесяти лет. Лишь в 2005 г. В.В. Рудневым и его коллегами было предложено, в соответствии с общими правилами минералогической номенклатуры, выделить представителей этого ряда с OH > F в отдельный минеральный вид – гидроксилборит, оставив название флюоборит за фтор-доминантными членами; это предложение было принято Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (Руднев и др., 2007).

Стоит отметить, что сама история исследования минералов этого ряда почти на полвека продолжительнее, чем история названия "флюоборит". Весьма высокофтористый образец был описан как *ноцерит* в карбонатных ксенолитах среди вулканических туфов местности Ноцера (Кампанья, Италия) еще в 1881 г. Из-за тесного срастания с флюоритом и трудностей в определении содержания бора ноцерит долгое время рассматривался как минерал состава $Mg_3Ca_3O_2F_6$ (Scacchi, 1881; Zambonini, 1919). Позднее усилиями Ч. Бризи и В. Эйтеля было установлено, что это минеральная смесь на основе флюоборита (Brisi, Eitel, 1957), однако название ноцерит (ноцерин, ночерит) до сих пор иногда употребляется в литературе для обозначения высокофтористой разновидности флюоборита.

Члены ряда флюоборит-гидроксилборит не относятся к редким минералам. Они распространены на многих борных, железорудных, оловянных и полиметаллических месторождениях и рудопроявлениях магнезиально-скарновой формации, расположенных в экзоконтактах бороносных гранитных интрузивов. Эти бораты известны в скарновых объектах Якутии, Забайкалья, Чукотки, Карелии, в Казахстане, США (месторождения на Аляске, в Нью-Джерси и Калифорнии), Китае (Александров, 1990), Швеции (Geijer, 1926), Испании (Cámara, Ottolini, 2000), Румынии (Marincea, 2000), Австралии (Kwak, Nicholson, 1988) и ряде других регионов. В данной формации они возникают в конце ранней щелочной стадии минералообразования и на этапе грейзенизации в начале кислотной стадии (Граменицкий, 1966; Бровкин и др., 1967; Перцев, 1971; Александров, 1990). Вероятно, в близких условиях образовался флюоборит в антигоритизированных гипербазитах Новоакхемского массива в Туве (Ойдуп, Кудрявцева, 1999).

Проявления флюоборита, связанные с вулканами, известны в Италии. Они приурочены к измененным кальцит-доломитовым ксенолитам, заключенным среди пирокластических пород. Метасоматиты, образующиеся при взаимодействии магнезиальных карбонатных пород с горячими лавой или пирокластическим материалом, некоторыми исследователями рассматриваются как своеобразные скарны или скарноиды (Александров, 1990). Их главные минералы представлены диопсидом, членами группы гумита, фторфлогопитом, фтористыми амфиболами, гранатами андрадит-гроссулярового ряда, кальцитом, флюоритом, шпинелью, оксидами железа. Флюоборит наблюдается в минерализованных пустотках в виде агрегатов тонкоигольчатых кристаллов в тесной ассоциации с флюоритом, селлаитом и кальцитом (Zambonini, 1919; Brisi, Eitel, 1957; Александров, 1974; Caponera et al., 2003; Lacalamita et al., 2017). Флюоборитовая минерализация такого типа впервые была обнаружена в туфовых покровах местности Ноцера к югу от Везувия еще в XIX веке, о чем упоминалось выше. Позднее на юге Кампаньи, а также в провинции Лацио близ Рима было выявлено еще несколько подобных проявлений флюоборита (Caponera et al., 2003: Lacalamita et al., 2017).

Изредка флюоборит встречается в осадочных толщах. В частности, в Непском месторождении калийных солей (Иркутская область) он описан в виде сферолитов и войлокоподобных агрегатов в галит-кальцитовых и галит-ангидритовых породах (Аполлонов и др., 1988).

Катионный изоморфизм в боратах флюоборитовой серии проявлен весьма слабо магний резко преобладает в катионной части во всех изученных образцах этих минералов, тогда как между F и OH предполагается полный изоморфизм. Гидроксилборит с содержанием минала $Mg_3[BO_3]F_3$ менее 25 мол. % пока не обнаружен (Александров, 2007), образцы же минералов, техногенных и синтетических соединений, соответствующие остальной области этой серии твердых растворов, хорошо известны. Так, флюоборит из эвапоритов Непского месторождения содержит 50-60 мол. % фтористого минала (Аполлонов и др., 1988). В образцах из объектов магнезиально-скарновой формации, по данным С.М. Александрова (1990), отношение F: ОН возрастает с увеличением фтористости минералообразующих флюидов от щелочной стадии к кислотной. В конце стадии формирования собственно скарновой боратной (обычно суаниткотоитовой) минерализации на щелочной подстадии образуется преимущественно гидроксилборит с 25-50 мол. % Mg₃[BO₃]F₃. Он развивается в кальцифирах и околоскарновых мраморах непосредственно за счет доломита, будучи в парагенезисе с маложелезистым людвигитом и клиногумитом. В начале грейзенового этапа появляется флюоборит с содержанием 50-75 мол. % Mg₃[BO₃]F₃, замещающий ранние магнезиально-железистые бораты и котоит. Высокофтористые (75-95 мол. % Mg₃[BO₃]F₃) разновидности флюоборита встречаются в аподоломитовых грейзенах в ассоциации с флюоритом и селлаитом, реже – с хризобериллом, касситеритом, турмалином, (фтор)флогопитом и циннвальдитом (Гуляев, 1971; Александров, 1990, Александров, 2007).

Флюоборит из туфов Ноцеры Ч. Бризи и В. Эйтель определили как чисто фтористую разновидность (Brisi, Eitel, 1957), однако позднее А. Фламини оценил содержание в нем минала $Mg_3[BO_3]F_3$ в 91 мол. % (Flamini, 1966), а С.М. Александров (1990) – в 96 мол. %. По данным, приведенным в работе (Lacalamita et al., 2017), содержание фтора в образцах флюоборита из измененных ксенолитов в вулканитах Кампаньи составило 24.3 мас. %, что соответствует 82 мол. % $Mg_3[BO_3]F_3$.

Не содержащий гидроксильных групп флюоборит описан в горелых породах Челябинского угольного бассейна на Южном Урале. Он был встречен на горящем терриконе шахты № 45 в Копейске, в т.н. "черном блоке", где находился на поверхности обожженного обломка окаменелого дерева в виде игольчатых кристаллов совместно с хондродитом, флюоритом и селлаитом. Надо отметить, что химический состав этого техногенного флюоборита не определялся, и спектроскопического изучения не проводилось, а вывод о том, что он представлен конечным фтористым членом ряда, базируется на результатах рентгенографического и оптического исследований (Чесноков, Бушмакин, 1995).

В ряде работ (Brisi, Eitel, 1957; Бровкин и др., 1967; Flamini et al., 1979) сообщается о получении безгидроксильного синтетического аналога флюоборита путем нагревания до 750–1050 °C сухой смеси MgO, B₂O₃ и MgF₂, взятых в соотношении 3 : 1 : 3.

Таким образом, в природных объектах до сих пор были достоверно установлены (т.е. подтверждены прямыми аналитическими определениями химического состава) представители ряда флюоборит–гидроксилборит с содержанием флюоборитового минала Mg₃[BO₃]F₃, варьирующим от ~25 до 95 мол. %, а среди техногенных (горелые

породы отвалов угледобывающих предприятий) и синтетических боратов известен и чисто фтористый конечный член ряда.

Настоящая статья посвящена максимально фтористому, почти безгидроксильному природному флюобориту, который представляет также и новый для боратов этого ряда генетический тип — фумарольный. Изученный минерал происходит из эксгаляций активной фумаролы Арсенатной, порожденной вулканом Толбачик на Камчатке.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ ФУМАРОЛЬНОГО ФЛЮОБОРИТА И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Фумарола Арсенатная находится в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-1976 гг. (СП БТТИ), расположенного в 18 км к югу от действующего вулкана Плоский Толбачик. Этот шлаковый конус, имеющий объем около 0.1 км³ и высоту 300 м, представляет собой моногенный вулкан, возникший в 1975 г. (Большое..., 1984). Он до сих пор проявляет значительную фумарольную активность: на поверхности здесь наблюдаются многочисленные выходы газов с температурой, по данным наших измерений 2012— 2018 гг., до 500 °С. Фумаролы Второго конуса СП БТТИ относятся к окислительному типу благодаря смешению вулканического газа с атмосферным воздухом. Здесь находится несколько богато минерализованных активных фумарол, в том числе мировые уникумы, характеризующиеся выдающимся разнообразием эксгаляционных минералов, главным образом относящихся к химическим классам кислородных солей и оксидов. Самые яркие минералогические объекты здесь – это фумаролы Ядовитая (Вергасова, Филатов, 2016) и Арсенатная, причем последняя является в отношении разнообразия и своеобразия минералов абсолютным мировым рекордсменом: в ней на площади всего лишь в 15 × 4 м сегодня достоверно установлено почти двести (!) минеральных видов (не считая недоизученных фаз), полсотни из которых здесь впервые открыты (Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020). Общие сведения о фумароле Арсенатной как о минералогическом объекте, в т.ч. характеристика зональности в распределении разных типов минерализации, даны в работах (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020). Флюоборит приурочен к т.н. полиминеральной зоне, расположенной в средней части вертикального разреза фумаролы Арсенатной. В основном его скопления найдены на глубине от 0.8 до 2 м от дневной поверхности, в открытых полостях и трещинах, температура в которых, измерявшаяся нами с помощью хромель-алюмелевой термопары, в момент вскрытия варьировала от 300 до 400 °C. Ранее в этой же зоне был обнаружен другой галогеноборат — чубаровит $KZn_2[BO_3]Cl_2$ (Pekov et al., 2015), в целом же она характеризуется максимальным в пределах фумаролы Арсенатной разнообразием высокотемпературных минералов, возникших путем десублимации – прямого осаждения из горячего газа, или же при участии газового метасоматоза (Набоко, Главатских, 1983). Последний процесс, в частности, приводит здесь к интенсивному замещению базальта (базальтового шлака), которым сложены стенки фумарольных камер, агрегатами санидина, в т.ч. As-содержащего, и/или фторфлогопита (Shchipalkina et al., 2020). Наиболее богатая минерализация формируется в открытом пространстве. В больших количествах образуются гематит и тенорит, а из других минералов класса оксидов установлены псевдобрукит, рутил, касситерит, шпинелиды (ганит, купрошпинель, термаэрогенит) и корунд. Из хлоридов обычны сильвин и галит, а фторидов практически нет, за исключением очень редкого селлаита. Весьма обильны сульфаты, представленные в основном членами групп афтиталита (метатенардит, беломаринаит, афтиталит) и лангбейнита (лангбейнит, кальциолангбейнит); нередко встречаются также ангидрит, крашенинниковит, эвхлорин, вульфит, арканит. Особое разнообразие демонстрируют арсенаты, которые находятся в данной зоне в большом количестве, нередко выступая главными компонентами эксгаляционных корок. Это члены



Рис. 1. Игольчатые кристаллы флюоборита из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка: *a* – одиночный кристалл с плоской (пинакоидальной) головкой; *б* – параллельный сросток с плохо оформленными пирамидальными головками. РЭМ-фотографии, изображение во вторичных электронах.

Fig. 1. Acicular fluoborite crystals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka: a – crystal with a pinacoidal termination; δ – parallel intergrowth with poorly formed pyramidal terminations. SEM (SE) images.

группы аллюодита (йохиллерит, никенихит, брадачекит, кальциойохиллерит, бадаловит, хатертит, магнезиохатертит), ламмерит, ламмерит-β, эриклаксманит, козыревскит, поповит, урусовит, тилазит, свабит, юрмаринит, щуровскиит, дмисоколовит, арсмирандит, леманнит, арсенатротитанит и ряд других, более редких минералов.

Флюоборит достаточно распространен в этой зоне фумаролы Арсенатной. В разных камерах он находится в различных минеральных ассоциациях; наблюдалось его тесное соседство с большинством минералов, перечисленных выше, в т.ч. с чубаровитом.

Толбачинский флюоборит образует весьма тонкие (толщиной редко более 1 мкм), но иногда достаточно длинные (до 0.5 см) волосовидные или игольчатые кристаллы гексагонального либо полигонального сечения с плохо оформленными плоскими или пирамидальными головками (рис. 1). Как правило, они собраны в радиальные (звездчатые, сноповидные, кустистые) (рис. 2, 3), субпараллельные (щеточки) или хаотические ажурные агрегаты. Наиболее типичны мягкие, "пушистые" радиально-волокнистые обособления диаметром до 1 см, иногда образующие в полостях гроздьевидные скопления до 10 см в поперечнике. Отдельные индивиды минерала бесцветные, а в агрегатах он белый, с шелковистым блеском.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав толбачинского флюоборита, как и его микроморфология (рис. 1 и 3), изучен в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии МГУ с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6480LV и волнового спектрометра INCA-Wave 500. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА; зонд расфокусирован до площадки 5×5 мкм. Эталоны: диопсид (Mg), BN (B), SrSO₄ (O), MgF₂ (F). Содержания прочих элементов с атомными номерами >5 оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом. Подготовка образцов для электронно-зондового анализа представляла собой достаточно непростую задачу, поскольку толбачинский флюоборит в основном образует мягкие и рыхлые, плохо полирующиеся агрегаты, сложенные волосовидными индивидами, между которыми, кроме того, часто наблюдаются вростки других минералов.

Химический состав флюоборита из фумаролы Арсенатной, определенный на относительно плотном агрегате тонковолокнистого строения, таков: Mg 38.71, B 5.90,



Рис. 2. Скопление звездчатых агрегатов флюоборита на базальтовом шлаке, измененном фумарольными газами. Фумарола Арсенатная, Толбачик.

Fig. 2. Cluster of stellate fluoborite aggregates on basalt scoria altered by fumarole gas. Arsenatnaya fumarole, Tolbachik.

O 25.52, F 30.83, сумма 100.96 мас. %. Эмпирическая формула, рассчитанная на сумму всех атомов, равную 10, такая: $Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}$. Как можно видеть, она очень близка к идеализированной формуле конечного члена флюоборита $Mg_3BO_3F_3$.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Монокристальное рентгеновское исследование толбачинского флюоборита выполнить не было возможности из-за тонкости его волосовидных индивидов. Порошковые рентгенограммы получены для нескольких образцов на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное Co $K\alpha$ -излучение; геометрия Дебая—Шеррера, d = 127.4 мм, экспозиция — 10 мин). Интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

Порошкограммы однозначно свидетельствуют о принадлежности нашего минерала к структурному типу флюоборита. Рассчитанные из порошковых данных параметры гексагональной элементарной ячейки таковы: a = 8.808(4), c = 3.098(2) Å, V = 208.1(3) Å³.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Съемка спектров комбинационного рассеяния света (рамановских спектров) осуществлялась на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) при длине волны лазерного излучения 532 нм и мощности луча на выходе 12 мВт. Спектры получены на неориентированных (порошковых) образцах в диапазоне 200–4000 см⁻¹ в режиме накопления сигнала в течение 1 с при усреднении по 50–70 экспозициям. Диаметр фокального пучка составлял 5–10 мкм.

Поскольку в литературных источниках не удалось обнаружить данных по KP-спектроскопии боратов ряда флюоборит—гидроксилборит, а приведенный в электронной базе данных RRUFF (RRUFF project. Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals; https://rruff.info/fluoborite/) спектр флюоборита из Онтарио



Рис. 3. Агрегаты флюоборита из фумаролы Арсенатной, Толбачик: *a* – скопление радиально-лучистых агрегатов тонкоигольчатых кристаллов; *б* – звездчатый агрегат с "лучиками" из пучков волосовидных кристаллов; *в* – увеличенный фрагмент этого звездчатого агрегата с галит-сильвиновой (Hal-Slv) присыпкой на флюоборите (Flbor); *г* – обрастание гематит-флюоборитового агрегата коркой афтиталита (Apht), Hem – гематит (полированный срез). РЭМ-фотографии, изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Fluoborite aggregates from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik: a – radial aggregates of thin acicular crystals; δ – stellate aggregate with "rays" consisting of bundles of hair-like crystals; e – enlarged fragment of the stellate aggregate with halite-sylvine (Hal-Slv) sprinkling on the "rays" of fluoborite (Flbor); e – hematite-fluoborite aggregate overgrown by aphthitalite (Apht) crust, Hem – hematite (polished section). SEM (BSE) images.

(Канада) ограничен диапазоном $165-1315 \text{ см}^{-1}$, для сравнения также были сняты спектры образцов ОН-содержащего флюоборита (~65 мол. % Mg₃[BO₃]F₃) из кальцифира цинкового месторождения Франклин (Нью-Джерси, США) и гидроксилборита (~42 мол. % Mg₃[BO₃]F₃) из магнезиального скарна борного проявления Кэбиринья в долине одноименного ручья – притока р. Догдо (хребет Тас-Хаяхтах, Полярная Якутия).

По общему облику полученные спектры (рис. 4) близки между собой и со спектром из базы RRUFF (Fluoborite R061042). Согласно (Nakamoto, 2009), интенсивная полоса близ 950 см⁻¹ соответствует симметричным валентным колебаниям (v_1) связей B–O в треугольных боратных группах, а слабая при 1350 см⁻¹ – их асимметричным валентным колебаниям (v_3). Деформационным симметричным (внеплоскостным, v_2) и асимметричным (вырожденным внутриплоскостным, v_4) колебаниям B–O отвечают полосы в районе 860 и 640 см⁻¹ соответственно. Как можно заметить, указанные полосы закономерно смещаются в область более высоких частот с увеличением содержания минала Mg₃[BO₃]F₃. В диапазоне 340–550 см⁻¹ лежат малоинтенсивные полосы

валентных колебаний связей Mg–O и Mg–F. Ниже 300 см⁻¹ проявлены решеточные акустические моды.

В КР-спектре толбачинского флюоборита фиксируются полосы со следующими положениями максимумов (см⁻¹): 1350, 958(и), 860, 643, 506, 356, 262, 237(и) (и – интенсивная полоса). Главное его отличие от двух других приведенных на рис. 4 спектров – отсутствие полос в области 3000-4000 см⁻¹, отвечающей колебаниям гидроксильных групп. В КР-спектре образца из Франклина, как и в его ИК-спектре (см. ниже), полоса О–Н-валентных колебаний расщеплена, а аналогичная полоса у гидроксилборита смеет высокочастотное плечо, что указывает на локальную разнотипность ОН-групп в этих образцах.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры образцов минералов ряда флюоборит–гидроксилборит (рис. 5), запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹ при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr.

Для съемки ИК-спектров флюоборита использовались те же образцы с Толбачика и из Франклина, что и для съемки КР-спектров (рис. 4, *a*, *б*), а ИК-спектр гидроксилборита получен на наилучшим образом изученном голотипном материале из Титовского борного месторождения в хребте Тас-Хаяхтах в Полярной Якутии (Руднев и др., 2007) (содержание минала $Mg_3[BO_3]F_3$ в нем составляет около 33 мол. %).

Во всех трех ИК-спектрах наблюдаются полосы в диапазонах (см⁻¹) 3630-3670 (О-

Н-валентные колебания), 1230–1280 (асимметричная валентная мода группы BO_3^{3-}), 820–860 (предположительно, смешанная мода с участием деформационных колеба-

ний Mg···O–H и внеплоскостных деформационных колебаний группы BO_{3}^{3-}), 730–750

(внеплоскостные деформационные колебания группы BO_3^{3-} , возможно участвующие в резонансе Ферми с обертоном Mg–O-валентных колебаний и/или либрационных колебаний OH-групп), 630–680 (внутриплоскостные деформационные колебания груп-

пы BO₃³⁻), 380–560 (валентные колебания каркаса из Мg-центрированных октаэдров и либрационные колебания ОН-групп). Слабые полосы при 2160–2167 и 822 (в образце с Толбачика) относятся к комбинационным модам.

Интегральные интенсивности полос валентных и деформационных колебаний, относящиеся к OH-группам, в спектре толбачинского образца приблизительно в 40–50 раз ниже, чем интегральные интенсивности аналогичных полос в спектре гидроксилборита из Полярной Якутии, из чего можно сделать вывод о том, что в минерале из фумаролы Арсенатной содержание гидроксилборитового минала не превышает 1%, т.е. он является почти предельным по фтористости флюоборитом. Это согласуется с данными КР-спектра (рис. 4, *a*), в котором полосы О–Н-валентных колебаний вовсе не проявились по причине более низкой чувствительности метода.

Примесные ОН-группы в образце из фумаролы Арсенатной образуют водородные связи единственного типа, о чем свидетельствует синглет при 3662 см⁻¹. Вероятно, это связи ОН…F или ОН…O_{BO3}. Во флюоборите из Франклина гидроксильные группы локально разнотипные и проявляются в ИК-спектре в виде полос с максимумами при 3634 и 3643 см⁻¹, а также слабовыраженного плеча при 3665 см⁻¹. Можно предположить, что эта разнотипность связана с образованием водородных связей ОН…F, ОН…OH и OH…O_{BO3} (в крайне низкогидроксильном толбачинском флюоборите вероятность реализации связей ОН…OH близка к нулю). Широкие полосы при 824 и



Рис. 4. КР-спектры: *a* – флюоборита из фумаролы Арсенатной (вулкан Толбачик, Камчатка), *б* – ОН-содержащего флюоборита из Франклина (Нью-Джерси, США) и *в* – гидроксилборита из проявления Кэбиринья (хребет Тас-Хаяхтах, Полярная Якутия).

Fig. 4. The Raman spectra of: a - fluoborite from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka), $\delta -$ OH-bearing fluoborite from Franklin (New Jersey, USA), and a - hydroxylborite from Kebirin'ya (Tas-Khayakhtakh Range, Polar Yakutia, Russia).





Fig. 5. IR spectra of: a - fluoborite from the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka), $\delta -$ OH-bearing fluoborite from Franklin (New Jersey, USA), and e - the holotype hydroxylborite from the Titovskoe deposit (Tas-Khayakhtakh Range, Polar Yakutia, Russia).

3648 см⁻¹ в ИК-спектре гидроксилборита, вероятно, представляют собой неразрешенные дублеты или мультиплеты. В целом, увеличение содержания ОН-групп сопровождается уширением всех полос в ИК-спектрах минералов ряда флюоборит—гидроксилборит, что может быть связано с возмущающим влиянием водородных связей на колебания каркаса и ортоборатных групп.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Литературные данные (Бровкин и др., 1967; Dal Negro, Tadini, 1974; Cámara, Ottolini, 2000; Руднев и др., 2007) свидетельствуют о том, что, в связи с разницей в ионных радиусах F^- и OH⁻, в боратах ряда флюоборит—гидроксилборит параметр элементарной ячейки *a* имеет минимальное значение у чисто фтористого представителя и линейно возрастает с увеличением содержания минала Mg₃[BO₃](OH)₃. Параметр *c* не показывает линейной зависимости от величины отношения F : OH и в целом меняется в этом ряду в значительно меньшей степени. Полученные для толбачинского флюоборита параметры элементарной ячейки (*a* = 8.808, *c* = 3.098 Å, *V* = 208.1 Å³) очень близки к тем, что приведены для синтетического Mg₃[BO₃]F₃ со структурой флюоборита в работах (Бровкин и др., 1967) (a = 8.805, c = 3.097 Å, V = 208.08 Å³) и (Окаzaki et al., 1965) (a = 8.805, c = 3.100 Å, V = 208.14 Å³), а также для техногенного флюоборита из горелых пород Челябинского угольного бассейна (a = 8.802, c = 3.097 Å: Чесноков, Бушмакин, 1995). Незначительное увеличение параметра a по сравнению с чистым Mg₃[BO₃]F₃ указывает на возможное присутствие в толбачинском минерале гидрок-силборитового компонента, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. Согласно предложенной в работе (Бровкин и др., 1967) формуле a = 8.806 + 0.0024h, где $h = OH/(OH + F) \times 100\%$, содержание минала Mg₃[BO₃](OH)₃ в толбачинском флюоборите составляет около 0.8 мол. %. Таким образом, рентгенографические данные подтверждают принадлежность минерала из фумаролы Арсенатной к практически конечному фтористому члену ряда.

Поскольку флюоборит с близкой к 100% фтористостью в природе ранее не был достоверно известен, заслуживают внимания условия его образования.

По физико-химическим параметрам высокотемпературные фумаролы существенно отличаются от других природных минералообразующих систем. Специфика эксгаляционного минералогенеза определяется такими факторами, как широкий температурный диапазон (вплоть до 1000 °C) при низком (атмосферном) давлении, газовый транспорт большинства химических элементов и своеобразная геохимическая обстановка. Для фумарол Толбачика, кроме того, характерны высокоокислительные условия, обусловленные смешением вулканического газа с атмосферным возлухом (Пеков и др., 2020). Как результат, формирующиеся здесь минеральные ассоциации, включая и те, где встречен флюоборит, совершенно нетипичны для других формаций. В магнезиальных скарнах (в т.ч. грейзенизированных) и кальцифирах флюоборит образуется в парагенезисе с фторидами, оксидами, боратами и фтористыми силикатами/алюмосиликатами, преимущественно с Ca, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, K в качестве видообразующих катионов; халькофильные элементы (Cu, Zn, Pb) входят преимущественно в сульфиды и подобные им соединения. В фумароле окислительного типа флюобориту сопутствуют хлориды, оксиды, сульфаты, арсенаты, силикаты, бораты с широким спектром и комбинациями катионов, включая халькофильные, при практически полном отсутствии фторидов. Фтор здесь входит в состав сложных солей – фторсиликатов, фторсульфатов, фторарсенатов и других, среди которых присутствуют и фторбораты, чьим представителем и выступает флюоборит. Как было показано ранее (Пеков и др., 2020), смена парагенезисов, содержащих эти минералы, на более низкотемпературные парагенезисы с фторидами происходит при 300-350 °С.

Важно отметить, что сочетание высокой температуры с низким давлением в окислительной обстановке препятствует фиксации водорода в кристаллических фазах, в связи с чем в минералах из фумарольных зон с температурой >200 °С водородсодержащие группы, по сути, отсутствуют. Это касается даже слюд и амфиболов — они представлены фтористыми минеральными видами (Пеков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020). Таким образом, практически полное отсутствие гидроксильных групп в высокотемпературном эксгаляционном флюоборите вполне ожидаемо.

Хотя температура внутри флюоборитоносных полостей фумаролы Арсенатной при вскрытии составляла 300–400 °С, данные геотермометрии свидетельствуют о том, что формирование минеральных ассоциаций в них происходило при более высоких температурах (Pekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020). Поскольку агрегаты флюоборита нередко обрастаются галит-сильвиновыми корочками со структурой распада твердого раствора (K,Na)Cl, который может существовать лишь при температурах ≥450 °С (Филатов, Вергасова, 2002), температурный диапазон образования эксгаляционного флюоборита, по-видимому, лежит выше этого значения. В магнезиально-скарновой формации (в том числе в ксенолитах среди вулканических пород) высокофтористый флюоборит образуется путем взаимодействия насыщенных бором и фтором водных флюидов с магнезиальными карбонатными породами при температурах около 380– 450 °C и различных значениях литостатического давления (Tell, 1972; Lacalamita et al., 2017). Известно, что чисто фтористый аналог флюоборита в водной среде был синтезирован А. Фламини при 250 атм и 400 °C. Однако в условиях атмосферного давления его удавалось получить только в "сухой" системе Mg–B–O–F при температуре выше 750 °C (Flamini et al., 1979). Отметим, что первая стадия дегидроксилирования – удаления OH-групп из OH-содержащего флюоборита – протекает при температуре около 780 °C (Кондратьева, 1969), из чего можно заключить, что выше этой температуры OH-содержащий флюоборит при атмосферном давлении нестабилен. В отличие от него, безгидроксильный флюоборит может образовываться более в широком температурном диапазоне. Таким образом, точное определение температурного интервала формирования флюоборитовой минерализации в такой сложной природной системе, как фумарольная, представляется затруднительным.

Морфология агрегатов и характер их нарастания на другие эксгаляционные минералы свидетельствуют о кристаллизации толбачинского флюоборита непосредственно из газовой фазы. Бор и фтор при этом определенно привносятся вулканическим газом, а источником магния скорее всего служит базальт. На последнее указывает тот факт, что во флюоборитоносной зоне фумаролы Арсенатной главные Mg-содержащие минералы базальта — пироксен (диопсид-авгит) и оливин — оказываются неустойчивыми и легко замещаются кристобалитом. Вынесенный из породы магний обладает низкой летучестью в вулканическом газе (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2014); как следствие, в эксгаляционных корках формируется богатая и разнообразная магнезиальная минерализация.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Высокотемпературная фумарола окислительного типа Арсенатная на вулкане Толбачик (Камчатка) – первый (и пока единственный) природный объект, где достоверно установлен флюоборит, максимально близкий к конечному фтористому члену ряда флюоборит Mg₃[BO₃]F₃ – гидроксилборит Mg₃[BO₃](OH)₃. Эмпирическая формула толбачинского минерала, согласно электронно-зондовым данным, такова: Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}. Параметры гексагональной элементарной ячейки [a = 8.808(4), c = 3.098(2) Å, V = 208.1(3) Å³], данные ИК- и КР-спектроскопии однозначно свидетельствуют о том, что содержание минала Mg₃[BO₃](OH)₃ в нем незначительно – не более 1 мол. %.

Впервые выполнены систематическое КР-спектроскопическое исследование минералов ряда флюоборит—гидроксилборит и сравнительная характеристика КР- и ИК-спектров этих боратов. Показано, что наиболее сложной структурой спектральных полос в области О–Н-валентных колебаний (3630–3680 см⁻¹) обладают промежуточные члены ряда, что связано с разнотипностью у них водородных связей.

В эксгаляционной поствулканической системе Толбачика установлен новый – фумарольный – генетический тип флюоборитовой минерализации. В фумароле Арсенатной флюобориту сопутствуют разнообразные кислородные соединения – сульфаты, арсенаты, силикаты, оксиды с обширным набором видообразующих катионов, включающим халькофильные элементы. Другие известные сегодня проявления этого бората, приуроченные к активным и потухшим вулканам, формировались в связи с метасоматическими процессами на контакте карбонатных ксенолитов с эффузивными породами, а не в результате собственно фумарольной деятельности. Их парагенетические ассоциации, содержащие флюоборит, по химическому составу минералов и набору минеральных видов значительно отличаются от тех, что наблюдаются в фумароле Арсенатной.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Рентгеновское изучение порошка минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования" СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Александров С.М. Геохимические особенности проявления боратной минерализации в Италии // Геохимия. **1974.** № 10. С. 1440–1450.

Александров С.М. Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990.** 344 с. Александров С.М. Эндогенные изменения котоита в кальцифирах магнезиально-скарновых месторождений бора // Геохимия. **2007**. № 7. С. 733–752.

Аполлонов В.Н., Галкин Г.А., Кощуг Д.Г., Кровопалов О.А., Садовый В.Ф. О борной минерализации в калиеносной пачке Непского месторождения // Геология и геофизика. **1988**. № 3. С. 24–30.

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / Ред. С.А. Федотов. М.: Наука, **1984**. 637 с.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // ЗРМО. 2017. Ч. 146. Вып. 3. С. 104–107.

Бровкин А.А., Лазебник Ю.Д., Лебедева Л.И. Некоторые результаты изучения флюоборитов северо-востока СССР / Рентгенография минерального сырья. М.: Недра. **1967**. Вып. 6. С. 77–86.

Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.

Граменицкий Е.Н. Анализ парагенезисов флюоборита // Геология рудн. месторождений. **1966.** № 1. С. 16–32.

Гуляев А.П. Флюоборит из аподоломитовых грейзенов (Казахстан) // ЗВМО. **1971**. Вып. 5. С. 637–640.

Кондратьева В.В. Рентгенометрический определитель боратов. Л.: Недра, 1969. 248 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование: (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975–1975 гг. на Камчатке). М.: Наука, **1983**. 166 с.

Ойдуп Ч.К., Кудрявцева А.И. О находке флюоборита в ультрабазитах Новоакхемского массива (Западная Тува) / Вопросы петрологии, минералогии, геохимии и геологии офиолитов. Новосибирск: Институт геологии СО РАН, **1999**. С. 146–149.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.

Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов. М.: Наука. **1971**. 193 с. *Руднев В.В., Чуканов Н.В., Нечелюстов Г.Н., Ямнова Н.А.* Гидроксилборит, Mg₃[BO₃](OH)₃ –

новый минерал и изоморфный ряд флюоборит-гидроксилборит // ЗРМО. 2007. № 1. С. 69-82.

Филатов С.К., Вергасова Л.П. Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl– КСl из инкрустаций фумарол по данным терморентгенографии // Вулканология и сейсмология. **2002**. Т. 5. С. 25–31.

Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сборник. Миасс, **1995**. № 5. С. 3–22.

Extremely Fluorine-rich Fluoborite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka)

M. O. Bulakh^a, I. V. Pekov^a, N. V. Chukanov^b, V. O. Yapaskurt^a, N. N. Koshlyakova^a, S. N. Britvin^c, and E. G. Sidorov^d

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

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

^cDepartment of Crystallography, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^dInstitute of Volcanology and Seismology, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

*e-mail: aregon27@mail.ru

Fluoborite extremely close to the fluorine end-member of the fluoborite Mg₃[BO₃]F₃-hydroxylborite Mg₃[BO₃](OH)₃ series, was found in exhalations of the Arsenatnaya fumarole (Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia). The amount of the Mg₃[BO₃](OH)₃ component in it does not exceed 1 mol %. This borate is associated with halite, sylvite, langbeinite-group and aphthitalite-group sulfates, anhydrite, krasheninnikovite, sanidine, fluorophlogopite, hematite, tenorite, chubarovite, alluaudite-group arsenates, lammerite and urusovite. Fluoborite forms here fine acicular or hair-like crystals up to 5 mm long assembled in radial, near-parallel or chaotic open-work aggregates up to 10 cm across. Its chemical composition determined by the electron microprobe is: Mg 38.71, B 5.90, O 25.52, F 30.83, total 100.96 wt %; the empirical formula is: Mg_{2.97}B_{1.02}O_{2.98}F_{3.03}. The unit-cell parameters calculated from the powder X-ray diffraction pattern are: *a* = 8.808(4), *c* = 3.098(2) Å, *V* = 208.1(3) Å³. The IR and Raman spectra of borates of the fluoborite–hydroxylborite series are given and discussed. Fluoborite in the Arsenatnaya fumarole crystallized at a temperature not lower than 450 °C. The fumarolic genetic type is novel for this borate.

Keywords: fluoborite, hydroxylborite, natural fluoroborate, IR spectrum, Raman spectrum, fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka

REFERENCES

Aleksandrov S.M. Geochemical peculiarities of the occurrences of endogenic borate mineralisation in Italy. *Geokhimiya.* **1974**. Vol. 10. P. 1440–1449 (*in Russian*).

Aleksandrov S.M. Geochemistry of skarn and ore formation in dolomites. Utrecht, Tokyo: VSP, **1998.** 300 p.

Aleksandrov S.M. Endogenous transformations of kotoite in calciphyres at magnesian-skarn deposits of boron. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 5. N 7. P. 666–684.

Apollonov V.N., Galkin G.A., Koshchug D.G., Krovopalov O.A. Sadovyi V.F. On boron mineralization in the potassium-bearing member of the Nepskoe Deposit. *Russian Geol. Geophys.* **1988**. N 3. P. 24–30 (*in Russian*).

Bauer L.H., Berman H. Mooreite, a new mineral, and fluoborite from Sterling Hill, N.J. *Amer. Miner.* **1929.** Vol. 14. N 5. P. 165–172.

Brisi C., Eitel W. Identity of nocerite and fluoborite. Amer. Miner. 1957. Vol. 42. N 3/4. P. 288–293. Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).

Brovkin A.A., Lazebnik Yu.D., Lebedeva L.I. Some results of studying fluoborites of the North-East of the USSR. In: Radiography of mineral raw materials. Moscow: Nedra, **1967.** N 6. P. 77–86 (in Russian).

Cámara F., Ottolini L. New data on the crystal-chemistry of fluoborite, by means of SREF, SIMS and EMP analysis. *Amer. Miner.* **2000.** Vol. 85. N 1. P. 103–107.

Caponera I., Fiori S., Pucci R. Fluoborite, piombo nativo, richterite ed altri interessanti ritrovamenti nei Colli Albani. *Gruppo Mineralogico Romano.* **2003.** Vol. 1–2. P. 3–13.

Chesnokov B.V., Bushmakin A.F. New minerals from the burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (message eight). *Ural Miner. Miscellany.* Miass, **1995.** N 5. P. 3–22 (*in Russian*).

Dal Negro A., Tadini C. Refinement of the crystal structure of fluoborite, Mg₃[BO₃]F₃. Tschermaks Miner. Petrograph. Mitt. **1974.** Vol. 21. P. 94–100.

Filatov S.K., Vergasova L.P. Dissociation and homogenization of double salines NaCl–KCl from fumarole deposits based on high-temperature X-ray diffraction data. *J. Volcanol. Seismol.* **2002.** Vol. 5. P. 25–31 (*in Russian*).

Flamini A. Sulla composizione chimica della nocerite. *Periodica di Mineralogia*. **1966.** Vol. 35. N 1. P. 205–222.

Flamini A., Graziani G., Pagliuca G. Synthesis of the fluorine end member of the fluoborite series. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. N 2. P. 229–231.

Geijer P. Norbergite and fluoborite, two new minerals from the Norberg mining district. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar.* **1926**. Vol. 48. P. 84–85.

Gramenitskii E.N. The analysis of the fluoborite's paragenesis. *Geol. Ore Deposits.* **1966.** N 1. P. 16–32 (*in Russian*).

Gulyaev A.P. Fluoborite from apodolomitic greisens (Kazakhstan). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1971. N 5. P. 637–640 (in Russian).

Kondrat'eva V.V. A Guide to X-ray diffraction determining borates. Leningrad: Nedra, **1969**. 248 p. (*in Russian*).

Kwak T.A.P., Nicholson M. Szaibelyite and fluoborite from the St. Dizier Sn-borate skarn deposit, NW Tasmania, Australia. *Miner. Mag.* **1988**. Vol. 52. P. 713–716.

Lacalamita M., Balassone G., Schingaro E., Mesto E., Mormone A., Piochi M., Ventruti G., Joachimski M. Fluorophlogopite-bearing and carbonate metamorphosed xenoliths from the Campanian Ignimbrite (Fiano, southern Italy): crystal chemical, geochemical and volcanological insights. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. N 5. P. 1165–1189.

Marincea St. Fluoborite in magnesian skarns from Baita Bihor (Bihor Massif, Apuseni Mountains, Romania). Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte. 2000. Vol. 8. P. 357–371.

Moore P.B., Araki T. Painite, $CaZrB[Al_9O_{18}]$: Its crystal structure and relation to jeremejevite, $B_5[\Box_3A_{16}(OH)_3O_{15}]$, and fluoborite, $B_3[Mg_9(F,OH)_9O_9]$. *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. P. 88–94.

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-Eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975–76 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (*in Russian*).

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, 6th edition. New Jersey: Wiley & Sons, **2009**. 419 p.

Oidup Ch.K., Kudryavtseva A.I. On the finding of fluoborite in ultrabasites of the Novoakkhem massif (Western Tuva). In: *Questions of Petrology, Mineralogy, Geochemistry and Geology of ophiolites.* Novosibirsk: Institute of Geology SB RAS, **1999**. P. 146–149 (*in Russian*).

Okazaki H., Nakazima S., Mizuno H. The crystal structure and the character of fluorescence in fluorescent MgO–B₂O₃–MgF₂. *Nippon Kagaku Kaishi (The Chemical Society of Japan)*. **1965**. Vol. 86. P. 1015–1018.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pautov L.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Chubarovite, KZn₂(BO₃)Cl₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2015**. Vol. 53. N. 2. P. 273–284.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. Eur. J. Miner. **2018**. Vol. 30. N 2. P. 305–322.

Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mine-ralogical and geochemical unique. Russian Geol. Geophys. 2020. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

Pertsev N.N. Boron mineral assemblages in magnesian skarns. Moscow: Nauka, **1971**. 193 p. (*in Russian*).

Rudnev V.V., Chukanov N.V., Nechelyustov G.N., Yamnova N.A. Hydroxylborite, Mg₃(BO₃)(OH)₃, a new mineral species and isomorphous series fluoborite–hydroxylborite. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2007**. N 1. P. 69–82 (*in Russian*, English translation: Geol. Ore Deposits. **2007**. Vol. 49. P. 710–719).

Scacchi A. Notizie preliminari intorno ai proietti vulcanici di Nocera e Sarno. In: *Atti della Reale Accademia dei Lincei*. **1881**. Serie 3, Transunti. Vol. 5. P. 270–273.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 1: Neso-, cyclo-, ino- And phyllosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

Takeuchi Y. The structure of fluoborite. Acta Cryst. 1950. Vol. 3. P. 208–209.

Tell I. Hydrothermal studies of fluorine and boron metamorphic reactions in dolomite. In: *Publications from the Institutes of Mineralogy, Paleontology and Quaternary Geology, University of Lund, Sweden.* **1972.** Vol. 176. P. 1–63.

The Great Tolbachik Fissure Eruption / Eds. S.A. Fedotov, Y.K. Markhinin. New York: Cambridge University Press, **1983**. 341 pp.

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**. Vol. 10. N 2. P. 71–85.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. J. Volcanol. Geothermal Res. 2014. Vol. 285. P. 136–149.

Zambonini F. Il tufo pipernoide della Campania e i suoi minerali. In: Memorie per servive alla Decrizione della Carta Geologica d'Italia. 1919. Vol. 7(II). 130 p. = МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ ==

ФАЯЛИТ И ФЕРРОГОРТОНОЛИТ ПОСЛЕОСТРОВОДУЖНЫХ ПЛАГИОГРАНИТОВ ГОРЫ КАСТЕЛЬ В КИММЕРИДАХ ГОРНОГО КРЫМА

© 2021 г. поч. чл. Э. М. Спиридонов*

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

> Поступила в редакцию 29.12.2020 г. После доработки 14.02.2021 г. Принята к публикации 14.02.2021 г.

Послеостроводужные плагиограниты (SiO₂ 72.02 мас. %, Na₂O 4.57 мас. %, K₂O 1.26 мас. %, Na₂O/K₂O 3.6, Fe/(Fe + Mg) 92.4 %) куполообразного гипабиссального интрузива горы Кастель содержат высокожелезистые оливин, ромбический пироксен (эвлит) и биотит (аннит). Охарактеризован состав обнаженной эндоконтактовой зоны интрузива. В резко порфировидных плагиогранитах непосредственного эндоконтакта развит феррогортонолит (Fo 14.5-10.4, MnO 2.32-3.02 мас. %) в срастании с лабрадором-андезином. На большем удалении от контакта плагиограниты содержат феррогортонолит (Fo 10.6) и преобладающий фаялит (Fo 9.6-7.7, MnO 2.66-2.99 мас. %), содержащий до 0.1 мас. % СаО и не содержащий Ni. С ними ассоциирует плагиоклаз, состав которого изменяется от лабрадора и преобладающего андезина до олигоклаза. На еще большем удалении от контакта в составе плагиогранитов преобладает фаялит (Fo 9.3–5.9, MnO 2.90–3.20 мас. %), содержащий до 0.1 мас. % CaO; в его составе Со преобладает над Ni. С этим фаялитом ассоциируют андезин и олигоклаз. Тренд изменения состава циркона коррелирован с трендами изменения составов плагиоклаза и оливина: в породах эндоконтакта циркон содержит 1.17 мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 56.6 (n = 5); на удалении от контакта – 1.28% HfO_2 при ZrO_2/HfO_2 52.5 (n = 6); на еще большем удалении – 1.56% HfO₂ при ZrO₂/HfO₂ 43.2 (n = 5). Сделан вывод о том, что в ходе кристаллизационной дифференциации плагиогранитов Кастели произошло накопление Fe и Mn в составе оливина, Na и K в составе плагиоклаза, Hf в составе циркона. Можно предположить, что возникновению высокожелезистого оливина способствовало наличие органического вещества в экзоконтактовой зоне интрузива, а сохранность фаялита и феррогортонолита обусловлена гипабассальными условиями формирования интрузивных пород.

Ключевые слова: послеостроводужный кастельский плагиогранитный комплекс, эндемичные плагиограниты с фаялитом и феррогортонолитом, Горный Крым **DOI:** 10.31857/S0869605521020118

В Горном Крыму многие десятилетия проводятся студенческие полевые геологические практики. Один из традиционных объектов этих практик – интрузивный массив горы Кастель, расположенный рядом с Алуштой. Горные породы Кастели изучаются полтора века (Прендель, 1886; Лагорио, 1887; Лучицкий, 1939; Павлинов, 1946; Муратов, 1973; Спиридонов и др., 1990; Милеев и др., 2006; Спиридонов, 2017, и др.). В этих работах горные породы горы Кастель описаны как биотит-содержащие плагиогранитпорфиры или липаритовые порфиры, или кварцевые порфиры, или плагиограниты. Наблюдения последних лет показали, что это – плагиограниты порфировидные до резко порфировидных, но не биотитовые, а аннит-фаялитовые, т.е. крайне своебразные, эндемичные горные породы (Спиридонов, Путинцева, 2019). Статья посвящена главному темноцветному минералу плагиогранитов Кастели — высокожелезистому оливину.

Крайне железистый оливин — фаялит (Fo_{1–10}Fa_{100–90}) и весьма высокожелезистый оливин — феррогортонолит (Fo_{10–30}Fa_{90–70}) (Deer et al., 1982) — редкие минералы магматических, высокотемпературных метасоматических (Грачёва, 1966; Золотухин, 1971; Рябов и др., 1985; Спиридонов, 2010, 2012) и метаморфических (Tilley, 1936; Ерёменко, Ерёменко, 1972; Ананьев, Ревердатто, 1997; Sokol et al., 2002; Новикова, 2009) пород. Они образуются в восстановительной обстановке, т.к. очень богаты Fe²⁺, нередко — при участии газовой фазы с водородом и/или углеводородами (Иванова и др., 2007 и др.).

Фаялит – характерный минерал высоко железистых внутриплитных гранитоидов и гранитных пегматитов повышенной щелочности (граниты-рапакиви, гранитоидные породы анортозит-мангерит-чарнокит-гранитной серии, граниты анорогенных кольцевых комплексов) и сиенитов; обычно это – докембрийские образования (Заварицкий, 1955; Howard et al., 1956; Маракушев и др., 1966; Stevenson, Hensel, 1978; Deer et al., 1982; Кривдик и др., 1988; Frost et al., 1988, 1999; Janeczek, 1989; Njonfang, Moreau, 2000; Mücke, 2003). Столь же характерен фаялит для кремнекислых щелочных вулканитов, таких как пантеллериты (Заварицкий, 1955; Deer et al., 1982; Civetta et al., 1998). Фаялит развит также в литофизах кремнекислых вулканитов (Deer et al., 1982; Ike et al., 1984). Иной генетический тип представляют феррогортонолит и фаялит магматических пород феррогаббрового и ферродиоритового состава — высокожелезистых дифференциатов "сухих" расслоенных платформенных интрузивов типа Бушвелда, Скэргаарда, Аламджаха (Масайтис, 1958; Wager, Brown, 1967). Единственная находка фаялита в субдукционных гранитоидах – гранодиоритах Чили (Vásques et al., 2009) вызывает сомнения, т.к. железистость этих гранодиоритов низкая (74%), что не характерно для фаялит-содержащих магматических пород.

Из приведенных данных видно, аналогов фаялитовым плагиогранитам Кастели – нет.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена коллекция плагигранитов, собранная в обнаженной части полихронного интрузивного массива горы Кастель, южный берег Горного Крыма. Химический состав плагиогранитов исследован в лабораториях геологического факультета МГУ. Состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV (лаборатория локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ). Методика измерений стандартная (Рид, 2008). Фотографии в режиме отраженных электронов и микрозондовые анализы минералов выполнила аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева.

ИНТРУЗИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГОРНОГО КРЫМА

А.Е. Лагорио — один из первых петрографов России, изучавших магматические образования Крыма, установил два поколения интрузивных пород в Южном Крыму: более древние габброиды и секущие их гранодиориты с ксенолитами габброидов (Лагорио, 1887). В дальнейшем эти соотношения многократно подтверждались. Ассоциацию габброидов и гранитоидов, среди которых преобладают породы, близкие к плагиогранитам, стали выделять как двухфазную габбро-плагиогранитную формацию (Лучицкий, 1939; Павлинов, 1946; Багдасарян, Лебединский, 1967; Муратов, 1973). Эта схема используется геологами-тектонистами и поныне (Никишин и др., 2001; Милеев и др., 2006).

Э.М. Спиридонов и Т.О. Фёдоров обособили два петрологически различных интрузивных комплекса – габброидный первомайско-аюдагский и гранитоидный кастельский (Спиридонов и др., 1990). Первый комплекс завершается внедрением послеинтрузивных даек долеритов, второй – внедрением даек плагиогранит-порфиров. Интрузивные массивы раннебайосского первомайско-аюдагского комплекса пересечены жерловинами и дайками позднебайосской карадагской вулканический серии (Спиридонов и др., 1990). Интрузивные породы первомайско-аюдагского комплекса и вулканиты карадагской серии имеют островодужные петрогеохимические характеристики (Спиридонов и др., 1990; Meijiers et al., 2010). Плагиограниты Кастели пересекают тела вулканитов карадагской серии и содержат их ксенолиты. Возможно, внедрение плагиогранитов кастельского комплекса сопровождало процессы складчатости вулканитов карадагской серии. Галька плагиогранитов, похожих на кастельские, описана в J₃ конгломератах горы Демерджи (Чернов, 1971).

Для интрузивных пород первомайско-аюдагского комплекса типичны анортит, битовнит, ромбический пироксен, хромшпинелиды, армолколит, Mg-ильменит, цирконолит, бадделеит, чевкинит, алланит-(Се) (Спиридонов и др., 2018, 2019а, 2019б). Для гранитоидов кастельского комплекса типичны обильные циркон, монацит и ксенотим (Спиридонов, Путинцева, 2019). Находка в плагиогранитах Кастели фаялита – еще одно свидетельство кардинального различия двух интрузивных комплексов киммерид Горного Крыма.

Интрузив плагиогранитов горы Кастель. Куполовидные интрузивы плагиогранитоидов кастельского комплекса — Кастельский, Шахра, Ай-Йори, Серагоз — развиты в ядерной части глубоко эродированного Южнобережного поднятия Горного Крыма среди мощной сложно дислоцированной толщи флиша таврической серии. Осадочные породы в этом регионе содержат заметное количество рассеянного органического вещества. На контакте ороговикованных осадочных пород с интрузивными породами часто развиты примазки и скопления графита; толщина таких скоплений — до 13 мм.

Куполовидный интрузив горы Кастель размером около 1 × 0.5 км вытянут в меридиональном направлении. С учетом ориентировки первичных трещин отдельности, верхняя часть пологого купола интрузива эродирована незначительно (Павлинов, 1946). Хорошо обнаженный западный контакт интрузива залегает криволинейно круто, почти вертикально, местами с крутым наклоном под интрузив. Интрузивный контакт с ороговикованными осадочными породами и биотитовыми роговиками приваренный; поверхность контакта имеет сложную морфологию.

Складчатая толща флиша пронизана множеством небольших интрузивных тел габброидов первомайско-аюданского комплекса: в кровле купола плагиогранитов, у западного, юго-восточного и северо-восточного его контактов. Там, где удается наблюдать эти контакты, резко порфировидные тонко-мелкозернистые плагиограниты срезают габброиды (рис. 1). В отдельных участках юго-восточного склона у подножия горы Кастель плагиограниты контактируют со средне-крупнозернистыми габбродиоритами первомайско-аюдагского комплекса, содержат их ксенолиты.

Приконтактовая часть интрузива шириной до 10—15 м сложена тонко-мелкозернистыми резко порфировидными аннит-феррогортонолитовыми плагиогранитами, которые местами трудно отличимы по структуре от плагиогранит-порфиров секущих их даек; в породах даек железистого оливина нет. Вглубь интрузива зернистость аннитфаялитовых плагиогранитов постепенно увеличивается до мелко-среднезернистой и среднезернистой.

В плагиогранитах Кастели относительно широко развиты околотрещинные послеинтрузивные гидротермальные метасоматиты — эпидот-хлоритовые пропилиты с пи-



Рис. 1. Интрузивный контакт мелкозернистых кастельских плагиогранитов (светлые, внизу обнажения) и среднезернистых габбро-норит-долеритов первомайско-аюдагского комплекса. Северо-западный склон горы Кастель.

Fig.1. The intrusive contact of fine-grained plagiogranites (light, in the lower part of the outcrop) and mediumgrained gabbro-norite-dolerites of the Pervomaysko-Ayu-Dag complex. The north-western side of the Mt. Kastel.

ритом и мусковитовые березиты. В старой каменоломне на южном склоне горы Кастель вскрыта зона березитов ярко-желтого цвета с обильным пиритом.

По всем признакам интрузив плагиогранитов горы Кастель формировался в гипабиссальных условиях.

Состав плагиогранитов. Минеральный состав плагиогранитных пород горы Кастель относительно устойчив. Более крупные выделения, имеющие в породах эндоконтакта вид вкрапленников, представлены осцилляционно-зональным плагиоклазом, фаялитом и/или феррогортонолитом, кварцем, аннитом. Размер кристаллов плагиоклаза, железистого оливина и аннита изредка достигает 2–3 мм. Состав плагиоклаза в непосредственно эндоконтактовых плагиогранитах (восточная часть южного склона горы) обычно варьирует от низкокалиевого лабрадора Ca_{60.5–50.4}Na_{39.0–49.0}K_{0.5–0.6} до умеренно калиевого андезин-олигоклаза Ca_{30.5}Na_{66.5}K_{3.0}. С этим плагиоклазом образует срастания феррогортонолит (рис. 2, табл. 1).

Состав плагиоклаза в плагиогранитах, расположенных на большем удалении от контакта интрузива (центральная часть южного склона горы), обычно варьирует от низкокалиевого лабрадора Ca_{52.2}Na_{47.1}K_{0.7} до преобладающего андезина Ca_{42.1}Na_{56.7}K_{1.2} и умеренно калиевого олигоклаза Ca_{24.7}Na_{71.1}K_{4.2}. С этим плагиоклазом ассоциируют железистый феррогортонолит и преобладающий фаялит (табл. 2).

Состав плагиоклаза в плагиогранитах, еще более удаленных от контакта интрузива (западная часть южного склона горы), обычно варьирует от преобладающего андезина Ca_{41.5}Na_{57.1}K_{1.4} до умеренно калиевого олигоклаза Ca_{28.2}Na_{69.0}K_{2.8}. С этим плагиклазом ассоциирует фаялит (рис. 3, табл. 3).

Таким образом, наметился тренд постепенного изменения состава плагиоклаза (снижение кальциевости и рост калиевости) и рост железистости оливина по направ-



Рис. 2. Срастание феррогортонолита и андезина-лабрадора, а также кристалл кварца в мелкозернистой матрице. Плагиограниты восточной части южного склона горы Кастель. Изображения в проходящем свете (*a* – без анализатора, *б* – в скрещенных николях).

Fig. 2. Intergrowth of ferrohortonolite and andesine-labrador as well as the quartz crystal in fine-grained matrix. Plagiogranites of the southern side of the Mt. Kastel. Transmitted light, one polar (a), crossed polars (δ).

лению от эндоконтактовой зоны вглубь интрузива. В целом, преобладающий состав плагиоклаза – андезин. Вокруг кристаллов феррогортонолита и фаялита нередко развиты узкие каймы замещения высокожелезистого ромбического пироксена – эвлита Ca_{1.0-1.8}Mg_{19.2-27.5}Fe_{70.7-79.8} и более широкие каймы замещения и обрастания высокожелезистого биотита – аннита.

В матрице пород преобладают олигоклаз и кварц, распространены аннит, титаномагнетит, ильменит, ортоклаз, циркон, монацит-(Се), ксенотим-(Y), фторапатит, F-

Mt. Kastel		onortononte	(wt /0). 1 lagr	ogramices of th	ie south-east					
Компоненты 1		2	3	4	5	6				
MgO	6.01	5.50	5.22	5.13	5.06	4.21				
FeO	60.89	61.13	61.11	60.56	61.61	62.14				
MnO	2.41	2.32	2.58	3.02	2.44	2.47				
ZnO	нпо	0.13	0.24	0.20	0.23	0.21				
SiO ₂	30.96	30.62	30.62	30.47	30.66	30.21				
Сумма	100.27	99.70	99.77	99.38	100.00	99.22				
Коэффициенты в формуле (O = 4)										
Mg	0.289	0.267	0.254	0.251	0.246	0.207				
Fe ²⁺	1.645	1.667	1.669	1.661	1.681	1.719				
Mn	0.066	0.064	0.071	0.084	0.067	0.069				
Zn	_	0.003	0.006	0.005	0.005	0.005				
Сумма	2.000	2.001	2.000	2.001	2.000	2.001				
Si	1.000	0.999	1.000	0.999	1.000	0.999				
Fo, %	14.5	13.4	12.7	12.6	12.3	10.4				

Таблица 1	I. Хим	иический	состав	феррог	ортоно.	лита (мас.	%). П	лагиогр	аниты	ЮГО-	восто	чной	і ча-
сти южно	ого скл	тона горь	л Кастел	ь										
m				· ·										

Table 1. Chemical composition of ferrohortonolite (wt %). Plagiogranites of the south-eastern side of the Mt Kastel

Таблица 2. Химический состав (мас. %) феррогортонолита (7) и фаялита (8–12). Плагиограниты центральной части южного склона горы Кастель

Компоненты	7	8	9	10	11	12			
MgO	4.31	3.87	3.75	3.75	3.33	3.08			
FeO	61.86	62.16	62.10	62.15	62.71	63.00			
MnO	2.66	2.54	2.76	2.91	2.99	2.66			
CaO	0.09	0.08	нпо	0.09	нпо	0.09			
SiO ₂	30.23	29.96	29.95	30.06	29.95	29.77			
Сумма	99.15	98.61	98.56	98.96	98.98	98.60			
Коэффициенты в формуле (О = 4)									
Mg	0.212	0.192	0.192	0.186	0.166	0.154			
Fe ²⁺	1.712	1.734	1.735	1.729	1.750	1.768			
Mn	0.074	0.072	0.072	0.082	0.084	0.076			
Ca	0.003	0.003	-	0.003	—	0.003			
Сумма	2.001	2.001	2.000	2.000	2.000	2.001			
Si	0.999	0.999	1.000	1.000	1.000	0.999			
Fo, %	10.6	9.6	9.4	9.3	8.3	7.7			

Table 2. Chemical composition (wt %) of ferrohortonolite (7) and fayalite (8-12). Plagiogranites of the central side of the Mt. Kastel

содержащий титанит. Циркон содержит 1.09–1.73 мас. % HfO₂. Тренд изменения состава циркона в плагиогранитах коррелирован с трендами изменения составов плагиоклаза и оливина: в породах непосредственного эндоконтакта циркон содержит 1.17 (1.09–1.32) мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 56.6 (49–60) (n = 5); на удалении от контакта – 1.28 (1.18–1.39) мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 52.5 (46–59) (n = 6); на еще большем удалении от контакта – 1.56 (1.22–1.73) мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 при ZrO_2/HfO_2 50.6 (49–60) (n = 6); на еще большем удалении от контакта – 1.56 (1.22–1.73) мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 при ZrO_2/HfO_2 50.6 (49–60) (n = 6); на еще большем удалении от контакта – 1.56 (1.22–1.73) мас. % HfO₂ при ZrO_2/HfO_2 43.2 (38–54) (n = 5).



Рис. 3. Кристаллы фаялита (с включениями андезина) и андезина-олигоклаза в мелкозернистой матрице. Плагиограниты западной части южного склона горы Кастель. Изображения в проходящем свете (*a* – без анализатора, *б* – в скрещенных николях).

Fig.3. Crystals of fayalite (with andesine iclusions) and andesine-oligoclase in the fine-grained matrix. Plagiogranites of the western side of the Mt. Kastel. Transmitted light, one polar (a), crossed polars (δ).

Компоненты	13	14	15	16	17	18			
MgO	3.71	3.24	2.97	2.61	2.45	2.36			
NiO	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04			
FeO	61.42	61.87	62.94	63.53	63.44	63.94			
MnO	2.92	3.00	2.90	3.20	3.17	3.16			
CoO	0.37	0.45	0.21	0.24	0.29	0.29			
CaO	0.07	0.06	0.10	0.04	0.04	0.05			
SiO ₂	29.90	29.80	29.92	29.97	29.94	29.72			
Сумма	98.46	98.47	99.08	99.55	99.36	98.86			
Коэффициенты в формуле (O = 4)									
Mg	0.186	0.162	0.148	0.130	0.122	0.118			
Ni	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001			
Fe ²⁺	1.718	1.738	1.759	1.772	1.776	1.781			
Mn	0.083	0.085	0.082	0.090	0.090	0.091			
Co	0.010	0.012	0.006	0.006	0.008	0.007			
Ca	0.002	0.002	0.004	0.001	0.001	0.002			
Сумма	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.998			
Si	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.002			
Fo, %	9.3	8.1	7.4	6.5	6.1	5.9			

Таблица 3. Химический состав фаялита (мас. %). Плагиограниты центральной части южного склона горы Кастель Table 3. Chemical composition of fayalite (wt %). Plagiogranites of the southern side of the Mt. Kastel

Химический состав плагиогранитов Кастельского интрузива довольно устойчив. Средний состав пород (мас. %, n = 4): SiO₂ 72.02, TiO₂ 0.14, P₂O₅ 0.08, Al₂O₃ 14.01, FeO 2.84, MnO 0.10, MgO 0.13, CaO 2.52, Na₂O 4.57, K₂O 1.26, ппп 5.12, сумма 99.97%. Это высокожелезистые породы [Fe/(Mg + Fe) 92.7], умеренно низко щелочные, со значительным преобладанием Na над K (Na₂O/K₂O 3.6). С этими характеристиками коррелирует длиннопризматический габитус кристаллов циркона.

ФАЯЛИТ И ФЕРРОГОРТОНОЛИТ ПЛАГИОГРАНИТОВ ГОРЫ КАСТЕЛЬ

Форма кристаллов феррогортонолита и фаялита типичная для оливина (рис. 2, 3). Размер кристаллов достигает 2 мм, крайне редко – 3 мм, обычно составляет не более 0.5-1 мм. Феррогортонолит преобладает в плагиогранитах непосредственного эндоконтакта (восточная часть южного склона горы Кастель) (табл. 1, ан. 1-6). Его состав: $(Fe_{1.65-1.72}^{2+}Mg_{0.29-0.21}Mn_{0.07-0.08})_2[SiO_4]$, Fo 14.5–10.4, в среднем 12.7, MnO 2.32–3.02 мас. %, в среднем 2.54%. Ni и Ca стандартным микрозондовым анализом не обнаружены.

Плагиограниты на большем удалении от контакта интрузива (в центре южного склона горы Кастель) содержат преобладающий фаялит и реже гортонолит (табл. 2).

Состав этого оливина отвечает формуле $(Fe_{1,71-1,77}^{2+}Mg_{0,21-0,15}Mn_{0,07-0,08})_2[SiO_4];$ Fo 10.6-7.7, в среднем 9.2, MnO 2.66-2.99 мас. %, в среднем 2.75%, минерал содержит до 0.1 мас. % CaO, Ni не обнаружен. В плагиогранитах, расположенных еще далее от контакта интрузива (западная часть южного склона горы), преобладает фаялит (табл. 3,

ан. 13–18) с формулой (Fe²⁺_{1.72–1.78}Mg_{0.19–0.12}Mn_{0.08–0.09})₂[SiO₄]; Fo 9.3–5.9, в среднем 7.2,

MnO 2.90—3.20 мас. %, в среднем 3.06%, минерал содержит до 0.1 мас. % CaO. Интересно, что кобальт в составе этого фаялита существенно преобладает над никелем.

В целом, преобладающий состав оливина плагиогранитов горы Кастель отвечает фаялиту.

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обнаженная часть интрузива горы Кастель сложена послеостроводужными породами плагиогранитного состава. В резко порфировидных плагиогранитах непосредственного эндоконтакта развит феррогортонолит Fo 14.5-10.4 с 2.32-3.02 мас. % MnO в срастании с низкокалиевым лабрадором — андезином. На большем удалении от контакта плагиограниты содержат феррогортонолит Fo 10.6 и преобладающий фаялит Fo 9.6–7.7 с 2.66–2.99 мас. % MnO; с ними ассоциирует плагиоклаз, изменяющийся по составу от низкокалиевых лабрадора и преобладающего андезина до умереннокалиевого олигоклаза. На еще большем удалении от контакта в составе плагиогранитов преобладает фаялит Fo 9.3-5.9 с 2.90-3.20 мас. % MnO. С этим фаялитом ассоциирует низкокалиевый андезин и калиевый олигоклаз. Тренд изменения состава циркона коррелирован с трендами изменения составов плагиоклаза и оливина: в породах непосредственного эндоконтакта циркон содержит 1.17 мас. % HfO₂ при ZrO₂/HfO₂ 56.6 (n = 5); на удалении от контакта – 1.28% HfO₂ при ZrO₂/HfO₂ 52.5 (n = 6); на еще большем удалении – 1.56% HfO₂ при ZrO₂/HfO₂ 43.2 (n = 5). В ходе кристаллизационной дифференциации плагиогранитов Кастели произошло накопление Fe и Mn в составе оливина, Na и K в составе плагиоклаза, Hf в составе циркона.

Можно предположить, что возникновению высокожелезистого оливина способствовало наличие органического вещества в экзоконтактовой зоне интрузива, а сохранность фаялита и феррогортонолита обусловлена гипабассальными условиями формирования интрузивных пород.

Столь своеобразные фаялитовые плагиограниты могли возникнуть, вероятно, в условиях орогенного режима, который следует выделить в истории развития мезозоид Горного Крыма.

Химический состав аннит-фаялитовых плагиогранитов Кастельского интрузива близок к составу плагиориолитов знаменитой в Крыму дайки альмандин-феррокордиеритовых риолитов ("форелевого камня"), которая расположена у юго-западного подножия горы Кастель. Для этих плагиориолитов предложен механизм формирования материнского расплава при палингенезе высокожелезистых гранат-кордиеритовых плагиогнейсов амфиболитовой фации, которые в данном месте слагают кристаллический фундамент Горного Крыма (Спиридонов, 2017, 2018). Аналогичный механизм приемлем и для высокожелезистых кастельских плагиогранитов.

Автор благодарен Н.Н. Коротаевой за высокое качество фотографий и химических анализов минералов, полученных с помощью электронного микрозонда. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Ананьев В.А., Ревердатто В.В. Уникальная минеральная ассоциация Fe-апатит – Fe-кордиерит-фаялит на Аю-Даге как результат контактового метаморфизма // Докл. РАН. **1997**. Т. 353. № 3. С. 362–364.

Багдасарян Г.П., Лебединский В.И. Новые данные об абсолютном возрасте магматических пород Горного Крыма // Докл. АН СССР. **1967**. Т. 173. С. 149–152.

Грачёва О.С. Фаялитовые и сидерофиллитовые грейзены Верхне-Колымского региона // ЗВМО. **1966**. Ч. 95. Вып. 5. С. 583–588.

Заварицкий А.Н. Изверженные горные породы. М.: Изд. АН СССР, 1955. 480 с.

Золотухин В.В. О находке фаялитсодержащих метасоматитов в рудах Норильска // Докл. АН СССР. **1971**. Т. 198. С. 692–695.

Иванова Л.А., Медведев В.Я., Почекунина М.В. Особенности образования фаялита в восстановленных системах // Докл. РАН. **2007**. Т. 417. № 3. С. 382–384.

Кривдик С.Г., Орса В.И., Брянский В.П. Фаялит-геденбергитовые сиениты юго-западной части Корсунь-Новомиргородского плутона // Геологич. журн. **1988**. Т. 6. С. 43–53.

Лагорио А.Е. К геологии Крыма. О некоторых массивных горных породах Крыма и их геологическом значении // Зап. Варшавского ун-та. **1887**. № 5. С. 1–16. № 6. С. 17–48.

Лучицкий В.И. Петрография Крыма. В кн.: Петрография СССР. Серия 1. Региональная петрография. Вып. 8. М.-Л.: Изд. АН СССР, **1939**. 98 с.

Маракушев А.А., Тарарин И.А., Залищак Б.Л. Минеральные фации гранитоидов и их рудоносность. М.: Наука. **1966**. 272 с.

Масайтис В.Л. Петрология Аламджахского траппового интрузива. Л.: Госгеолтехиздат. **1958**. 135 с.

Милеев В.С., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А. Киммерийская и альпийская тектоника Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Геол. **2006**. Т. 81. Вып. 3. С. 22–33.

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

Никишин А.М., Коротаев М.В., Болотов С.Н., Ершов А.В. Тектоническая история Черноморского бассейна // Бюлл. МОИП. Геол. **2001**. Т. 76. Вып. 3. С. 3–18.

Новикова С.А. Фаялит из железистых паралав древних угольных пожаров Кузбасса // ЗРМО. 2009. Ч. 138. Вып. 1. С. 91–104.

Павлинов В.Н. Форма и механизмы образования малых интрузий типа лакколитов. М.: Изд. МГРИ, **1946**. 411 с.

Прендель Р.А. Кристаллические породы горы Кастель и прилегающей к ней местности // Зап. Новороссийского общества естествознания. Одесса, **1886**. Т. VI. Вып. 1. С. 173–210.

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

Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука, **1985**. 169 с.

Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. **2010**. Т. 51. С. 1356–1378.

Спиридонов Э.М. Природный металлургический процесс // Современные проблемы магматизма и метаморфизма. СПб: СПбГУ, **2012**. Т. 2. С. 249–252.

Спиридонов Э.М. Островодужные феррокордиерит-альмандиновые плагиориолиты горы Кастель, Горный Крым // Изв. ВУЗов. Геол. развед. **2017**. № 2. С. 15–21.

Спиридонов Э.М. О составе фундамента киммерид Горного Крыма // Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии. М.: Геос, **2018**. Т. II. С. 219–223.

Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В. Фаялитовые плагиограниты интрузива горы Кастель, мезозоиды Горного Крыма / Ломоносовские чтения — 2019. Москва, 15—25 апреля 2019. М.: МГУ, **2019**.

Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Армолколит-содержащие островодужные плагиолерцолиты и оливиновые габброноры Балаклавы, Горный Крым // Вестник МГУ. Сер. геол. **2019а**. № 3. С. 51–60.

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

Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Цирконолит, бадделеит, циркон и торит островодужных анортит-битовнитовых кварцевых габбро-норит-долеритов интрузива Аю-Даг, Горный Крым // Вестн. МГУ. Геология. 2018. № 5. С. 71–79.

Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Чевкинит-(Се) и перрьерит-(Се) островодужных кварцевых габбро-норит-долеритов интрузива Аю-Даг, Горный Крым // ЗРМО. 20196. Ч. 148. Вып. 4. С. 45–63.

Чернов В.Г. О составе верхнеюрских конгломератов горы Демерджи в Крыму // Вестн. МГУ. Геология. **1971**. № 2. С. 17–28.

Fayalite and Ferrohortonolite in Post-Island-Arc Plagiogranites of the Mt. Kastel in Mountain Crimean Cimmerides

E. M. Spiridonov*

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

Post-island-arc plagiogranites (SiO₂72.02 wt %, Na₂O 4.57 wt %, K₂O 1.26 wt %, Na_2O/K_2O 3.6, Fe/(Fe + Mg) 92.4 %) of the dome-shaped hypothysial intrusive of the Mt. Kastel contain high ferriferous olivine, rhombic pyroxene (eulite) and biotite (annite). Ferrohortonolite (Fo 14.5–10.4, MnO 2.32–3.02 wt %) in assotiation with low-potassic labrador-andesine is observed in sharply porphyric endocontact plagiogranites. At a distance away from the contact, plagiogranites contain ferrohortonolite (Fo 10.6) and predominant favalite (Fo 9.6–7.7, MnO 2.66–2.99 wt %); the mineral contains up to 0.1 wt % of CaO. notably, Ni is not found. Plagioclase which composition varies from low potassic labrador and predominant and sine - to moderately potassic oligoclase associates with them. At a distance further from the contact, fayalite (Fo 9.3–5.9, MnO 2.90–3.20 wt %) is predominate as a component of plagiogranites; the mineral contains up to 0.1 wt % of CaO, whereby Co prevails over Ni. Low potassic andesine – potassic oligoclase associates with this favalite. The evolutionary trend of zircon composition is correlated with the same trends of plagioclase and olivine. Specifically, zircon contains 1.17 wt % of HfO2 with ZrO2/HfO2 56.6 (n = 5) within endocontact rocks, 1.28 wt % of HfO₂ with ZrO_2/HfO_2 52.5 (n = 6) at a distance away from the contact, and 1.56 wt % of HfO₂ with ZrO_2/HfO_2 43.2 (n = 5) at a distance further from the contact. Consequently, there was an accumulation of Fe and Mn in olivine composition, Na and K in plagioclase composition and Hf in zircon composition during the crystallization differentiation of plagiogranites of the Mt. Kastel. Apparently, the emergence of high ferriferous olivine was facilitated by the presence of graphite in the contact zone of the intrusive; the preservation of favalite and ferrohortonolite is contingent on hypabyssal intrusive rocks conditions.

Keywords: post-island-arc Kastel plagiogranite complex, plagiogranite with fayalite and ferrohortonolite, Mountain Crimea

REFERENCES

Ananief V.A., Reverdatio V.V. Unique mineralization of Fe-apatite – Fe-cordierite – fayalite in Au-Dag as a result of contact metamorphism. *Dokl. Earth Sci.* **1997**. Vol. 353(3). P. 362–364.

Bagdasaryan G.P., Lebedivsky V.I. New data on absolute age of magmatic rocks in Mountain Crimea. Dokl. Acad. Sci. USSR. 1967. Vol. 173. P. 149–152.

Chernov V.G. About compositions of Upper Jurassic conglomerates of the Mt. Demerdj in Crimea. *Vestnik MSU. Geol.* **1971**. N 2. P. 17–28 (*in Russian*).

Civetta L., D'Antonio M., Orsi G., Tilton G.R. The geochemistry of volcanic rocks from Pantelleria Island, Sicily Channel: petrogenesis and characteristics of the mantle source region. *J. Petrol.* **1998**. Vol. 39(8). P. 1453–1491.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. Vol. IA. Orthosilicates. London: Longman, Green and Co., **1982.** 597 p.

Eremenko G.K., Eremenko E.I. Metacarbonate hornfels in the Au-Dag intrusive. Dokl. Acad. Sci. UkrSSR. Ser. B. 1972. N 7. P. 585–589 (in Russian).

Gracheva O.S. Fayalitic and siderophillitic greisens from the Upper-Kolyma region. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1966. Vol. 95(5). P. 583–588 (in Russian).

Frost C.D., Frost B.R., Chamberlain K.R., Edwards B.R. Petrogenesis of the 1.43 Ga Sherman batholith, SE Wyoming, USA: a reduced, rapakivi-type anorogenic granite. *J. Petrol.* **1999.** Vol. 40(12). P. 1771–1802.

Frost C.D., Lindsley D.H., Andersen D.J. Fe-Ti oxide – silicate equilibria: Assemblages with fayalitic olivine. *Amer. Miner.* **1988.** Vol. 73. P. 727–740.

Howard W.J., Howard T.E., Chapman J.W., Chapman R.W. Occurence and age of chevkinite from the Devil's slide fayalite – quartz sienite near Stark, New Hampshire. Amer. Miner. 1956. Vol. 41. P. 474–487.

Ike E.C., Bowden P., Martin R.F. Fayalite and clinopyroxene in the porphyries of the Tibchi anorogenic ring-complex, Nigeria: postmagmatic initiation of a peralkaline trend. *Canad. Miner.* **1984**. Vol. 22. P. 401–409.

Ivanova L.A., Medvedev V.Ya., Pochekunia M.V. Specific of formation of fayalite under reduction conditions. Docl. Earth Sci. 2007. Vol. 417(3). P. 382–384 (in Russian).

Janeczek J. Manganoan fayalite and products of its alteration from the Strzegom Pegmatites, Poland. *Miner. Mag.* **1989**. Vol. 53. N 371. P. 315–325.

Krivdik S.G., Orsa V.I., Bryansky V.P. Fayalite-hedenbergite syenites of the southeastern part of the Korsun-Novomirgorod pluton. Geol. J. 1988. Vol. 6. P. 43–53 (in Russian).

Lagorio A.E. About any massive rocks from Crimea and its geological significance. Proc. Warschaw. Univer. 1887. N 5. P. 1–16. N 6. P. 17–48 (in Russian).

Luchitsky V.I. Petrography of Crimea. In: Petrography of USSR. Ser. 1. Regional petrography. Vol. 8. Moscow, Leningrade: Acad. Sci. USSR, **1939**. 98 p. (*in Russian*).

Marakuschev A.A., Tararin I.A., Zalishchak B.L. Mineral facies of granitoids and its ore potencial. Moscow: Nauka, **1966**. 272 p. (*in Russian*).

Masaytis V.L. Petrology of the Alamdjakh trap intrusive. Leningrad: Gosgeoltechizdat, **1958**. 135 c. (*in Russian*).

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

Mileev V.S., Baraboshkin E.Yu., Rosanov S.B., Rogov M.A. Cimmerian and Alpine tectonic of Mountain Crimea. Bull. MOIP. Geol. 2006. Vol. 81. N 3. P. 22–33 (in Russian).

Mücke A. Fayalite, pyroxene, amphibole, annite and their decay products in mafic clote within the Younger Granites of Nigeria: Petrography, mineral chemistry and genetic implications. *J. African Earth Sci.* **2003**. Vol. 36. P. 55–71.

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

Nikishin A.M., Korotaev M.V., Bolotov S.N., Ershov A.V. Tectonic history of the Black Sea basin. Bull. MOIP. Geol. 2001. Vol. 76 (3). P. 3–18 (in Russian).

Njonfang E., Moreau C. The mafic mineralogy of the Pandé massif, Tikar plain, Cameroon: implications for a peralkaline affinity and emplacement from highly evolved alkali magma. *Miner. Mag.* **2000.** Vol. 64(3). P. 525–537.

Novikova S.A. Fayalite from Fe-rich paralavas of ancient coal fires in Kuzbass, Rissia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2009. Vol. 138. N 1. P. 91–104 (in Russian).

Pavlinov V.N. Forms and mechanism formation of the small intrusives at type laccoliths. Moscow: Russian State University for Geological Prospecting, **1946**. 411 p. (*in Russian*).

Prendel R.A. Cristalline rocks of the Mt. Kastel and the surrounding area. Proc. Novorossyiskogo Soc. Natural Sci. Odessa, 1886. Vol. VI. Vol. 1. P. 173–210 (in Russian).

Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press, **2005**.

Ryabov V.V., Pavlov A.L., Lopatin G.G. Native iron from Siberian trapps. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 169 p. (*in Russian*).

Sokol E., Sharygin V., Kalugin V., Volkova N., Nigmatulina E. Fayalite and kirschsteinite solid solutions in melts from burned spoil-heaps, South Urals, Russia. Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. P. 795–807.

Spiridonov E.M. Ore-magmatic systems of the Norilsk ore field. Russian Geol. Geophys. 2010. Vol. 51. P. 1356–1378 (in Russian).

Spiridonov E.M. The natural metallurgical process. In: Modern problems of magmatism and metamorphism. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2012**. Vol. 2. P. 249–252 (*in Russian*).

Spiridonov E.M. Island arc ferrocordierite-almandine plagioriolites at the Mt. Kastel, Mountain Crimea. *Proc. Univers. Geol. Prospect.* **2017**. N 2. P. 15–21 (*in Russian*).

Spiridonov E.M. About the composition of basement Cimmerides in Mountain Crimea. In: Problems of tectonic and geodynamic of Earth core and mantle. Moscow: Geos, **2018**. Vol. II. P. 219–223 (in Russian).

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

Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. Zirconolite, baddeleyite, zircon, and thorite in island-arc anorthite-bytownite quartz gabbro-norite-dolerites of the Ayu-Dag intrusive, Mountain Crimea. *Moscow Univers. Geol. Bull.* **2018**. Vol. 73. N 6. P. 538–545 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. Chevkinite-(Ce) and perrierite-(Ce) in the island-arc gabbro-norite-dolerites of the Ayu-Dag intrusive, Rocky Crimea. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2019b.** Vol. 148. N 4. P. 45–63 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Putintseva E.V. Fayalite plagiogranites of the Kastel intrusive, Mezozoides of Mountain Crimea. Lomonosov conference – 2019. Moscow, April 15–25, 2019. Moscow: Moscow State University, **2019** (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Semikolennykh E.S., Lysenko V.I., Filimonov S.V., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. Armolkolite-containing island-arc plagiolerhzolites and olivine gabbro-norites in Balaklava, Mountain Crimea. Moscow Univers. Geol. Bull. 2019a. Vol. 74. N 3. P. 51–60 (in Russian).

Stevenson N.C.N., Hensel H.D. A Precambrian fayalite granite from the south cost of Western Australia. *Lithos.* **1978**. Vol. 11. P. 209–218.

Tilley C.E. Eulysites and related rock types from Loch Duich, Ross-shire. *Miner. Mag.* 1936. Vol. 24. P. 331–342.

Vásquez P., Glodny J., Franz G., Romer R., Gerdes A. Origin of fayalite granitoids: New insights from the Cobquecura Pluton, Chile, and its metapelitic xenoliths. *Lithos.* **2009**. Vol. 110. P. 181–198.

Wager L.R., Brown G.M. Layered Igneous Complexes. Edinburg: Oliver & Boyd, **1967**. 587 p. *Zavaritsky A.N.* Igneous rocks. Moscow: Acad. Sci. USSR, **1955**. 480 p. (*in Russian*).

Zolotukhin V.V. Fayalite-bearing metasomatites in Norilsk ores. Dokl. Acad. Sci. USSR. 1971. Vol. 198. P. 692–695 (in Russian).

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ —

РЕДКОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ БЕРИЛЛА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕРЛОВАЯ ГОРА, ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ

© 2021 г. А. К. Гаврильчик^{1, *}, д. чл. С. Г. Скублов^{2,1, **}, д. чл. Е. Л. Котова^{1, ***}

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия ²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: gavrilchik ak2@pers.spmi.ru

> **e-mail: skublov@yandex.ru ***e-mail: kotova el@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г. После доработки 12.02.2021 г. Принята к публикации 12.02.2021 г.

Впервые проведено локальное исследование (методом SIMS) распределения редких элементов (включая воду и галогены) в двух кристаллах желтого берилла (гелиодора) различной окраски из грейзенов месторождения Шерловая Гора. Выявлены различия ростовой зональности кристаллов. Зональность ярко-окрашенного гелиодора (12 точек анализа) состоит в увеличении содержаний Fe, Ti и Sc, а также Na, K, Cs и Li, воды и хлора от центра к краям кристалла. Подобная зональность связана с широко проявленным в берилле изоморфным замещением алюминия трехвалентным железом и скандием, либо замещением алюминия двухвалентным железом с компенсацией заряда за счет вхождения одновалентных крупноионных литофильных элементов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные каналы берилла. Одновременно с щелочными элементами в структурные каналы входят H₂O и Cl. Зональность светлоокрашенного гелиодора (9 точек анализа) отличается тем, что большая часть кристалла гомогенна по составу, а изменение содержаний редких элементов происходит только в его узкой краевой зоне. При этом содержания Na, Li и Cl уменьшаются по направлению к краям, отрицательно коррелируя с содержаниями Fe, Ti, Sc, а также К, Са, Сs. Подобная зональность может быть обусловлена одновременной кристаллизацией гелиодора и минералов-концентраторов Na, Li и Cl, таких как альбит и литиевая слюда.

Ключевые слова: берилл, гелиодор, типоморфизм минералов, редкие элементы, метод SIMS, Шерловая Гора

DOI: 10.31857/S0869605521020052

В последнее время при решении вопросов генезиса берилла, наряду с результатами изучения микровключений и спектроскопических характеристик, активно используются данные по содержанию в берилле малых и редких элементов (Uher et al., 2010; Бидный и др., 2011; Герасимова и др., 2019; Karampelas et al., 2019). Однако подавляющая часть таких исследований касается ювелирной разновидности зеленого берилла – изумруда (Groat et al., 2008; Aurisicchio et al., 2018; Giuliani et al., 2019). Помимо решения генетических проблем, данные по геохимии изумруда позволяют создавать дискриминационные диаграммы и определять географическое происхождение изумруда (Saeseaw et al., 2014, 2019; Zheng et al., 2019). В то же время исследованию особенностей

редкоэлементного состава желтого берилла (гелиодора) современными локальными методами посвящено крайне ограниченное число работ (Sardi, Heimann, 2014; Yu et al., 2017; Юргенсон и др., 2019; Michallik et al., 2019).

Авторы выбрали для исследования геохимии редких элементов желтый берилл из месторождения Шерловая Гора, поскольку, с одной стороны, это месторождение является практически единственным в России источником гелиодора ювелирного качества, с другой — ранее проведенное исследование редкоэлементного состава берилла из Шерловой Горы было выполнено нелокальным методом (ICP-MS) для ограниченного набора элементов (Юргенсон и др., 2017; Юргенсон, Борзенко, 2018а, 6; Борзенко, Юргенсон, 2019).

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Комплексное (олово, вольфрам, полиметаллы и самоцветы) месторождение Шерловая Гора находится на юго-востоке Забайкальского края (на северо-восточном отроге хребта Адун-Челон) и локализовано в грейзенах и грейзенизированных гранитах Шерловогорской интрузии (Yurgenson, Kononov, 2014). Месторождение пространственно и генетически связано с Шерловогорской рудно-магматической системой. Оно расположено на сочленении Агинского срединного массива, сложенного палеозойским вулканогенно-осадочно-метаморфическим комплексом, с мезозойскими отложениями Харанорской впадины. Шерловогорская интрузия является апикальной частью гранитного батолита, относящегося к кукульбейскому интрузивному комплексу юрского возраста (Гайворонский, 1995). Берилл, наиболее хорошо изученный минерал месторождения, является одним из самых распространенных минералов жил выполнения. Ювелирные разновидности берилла установлены преимущественно в кварцево-жильном комплексе юго-западной части Шерловой Горы. Месторождение было открыто в 1723 г. и, несмотря на трехсотлетнюю историю его изучения и отработки, оно продолжает оставаться практически единственным в России источником благородных разновидностей берилла ювелирного качества (аквамарина и гелиодора), неповторимых по разнообразию и насыщенности цвета (Yurgenson, Kononov, 2014).

Минералого-геохимическое исследование выполнено на двух образцах из учебной коллекции научно-вспомогательного фонда Горного музея — призматических кристаллах желтого берилла из месторождения Шерловая Гора. Образец 29 представляет собой прозрачный берилл с насыщенным ярким желто-лимонным оттенком окраски (рис. 1, *a*). Образец 31 — это прозрачный берилл со значительно более светлой ненасыщенной желтой окраской (рис. 1, *б*). Кристаллы имеют примерно одинаковый размер (около 3–4 мм в поперечнике) и сопоставимы по удлинению (около 10 мм для обр. 29 и 7 мм для обр. 31, см. врезки на рис. 1).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При изготовлении препарата (стандартной шайбы) кристаллы были разрезаны перпендикулярно граням призмы (оси удлинения), чтобы была возможность изучить ростовую зональность берилла по траверсу от центра к краю кристалла в плоскости, параллельной базальному пинакоиду. Оба профиля, вероятно, преимущественно характеризуют состав зон роста грани призмы {1010} (рис. 1, врезки).

Содержание редких элементов в берилле (включая воду и летучие элементы) было определено на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) в Ярославском филиале Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН (г. Ярославль) по опубликованным методикам (Носова и др., 2002; Портнягин и др., 2002; Portnyagin et al., 2008). Анализы проводились в два приема с использованием различных протоколов при определении летучих (Cl, F, H) и лег-



Рис. 1. Поперечные сечения кристаллов гелиодора из месторождения Шерловая Гора с точками анализа. *a* – обр. 29, *b* – обр. 31. Номера точек соответствуют таковым в табл. 1 и 2.

Fig. 1. Cross sections of crystals of heliodor from the Sherlovaya Gora deposit and location of the analysis spots (outof-scale diameter) in sample 29 (a) and sample 31 (δ). The spot numbers correspond to those in Table 1 and 2.

ких (B, Li) элементов-примесей и основного набора компонентов (Na, Mg, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Rb, Cs).

Первичный пучок ионов кислорода с энергией 10 кэВ фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром около 20–30 мкм. Интенсивность тока первичных ионов составляла 5 нА (протокол "летучие") и 1.5 нА (основной протокол). При этом область сбора вторичных ионов ограничивалась полевой диафрагмой диаметром 10 и 25 мкм соответственно. Вторичные ионы с энергиями в диапазоне 75–125 эВ использовались для формирования аналитического сигнала (прием энергетической фильтрации). Отдельное измерение включало в себя 3 цикла накопления с дискретным переключением масс-пиков. Содержание редких элементов рассчитывалось из нормализованных к матричному иону 30 Si⁺ интенсивностей ионов соответствующих элементов с использованием калибровочных кривых, построенных по набору стандартных стекол (Jochum et al., 2000, 2006).

Определение P, Sc, Fe, Ni и Co потребовало учета изобарных наложений:

1) вклад ³⁰Si¹H⁺ в расчетах концентрации фосфора оценивался на основании измерения интенсивности сигнала в области 29 а. е. м., формируемого ионами ²⁹Si⁺ и 28 Si¹H⁺, и природной распространенности изотопов кремния;

2) вычитание сигнала ионов ²⁹Si¹⁶O⁺ + ²⁸Si¹⁷O⁺ в области 45 а. е. м. при определении скандия потребовало дополнительного измерения интенсивности сигнала на 44-й массе (²⁸Si¹⁶O⁺ + ⁴⁴Ca⁺). Вклад ⁴⁴Ca⁺ находился путем пересчета измеренной интенсивности ⁴²Ca⁺ на основании известных значений природной распространенности изотопов кальция (Aurisicchio et al., 2018);

3) сигналы ⁵⁶Fe⁺ и ⁵⁹Co⁺ корректировались с учетом спектра кластерных ионов Si₂⁺, в предположении, что соотношение интенсивностей ионов Si⁺/Si₂⁺ для данной матрицы известно и в условиях контроля уровня зарядки образца изменяется незначительно;

4) вклад ⁴⁶Ti¹⁶O⁺ учитывался при расчете концентрации никеля на основе измерения его 62-го изотопа. Интенсивность сигнала TiO⁺ оценивалась на основании измерений интенсивности ионного тока ⁴⁷Ti⁺ и известного соотношения интенсивностей Ti⁺/TiO⁺.

При анализе содержания воды применялись стандартные меры понижения уровня фона. До начала измерений каждый образец находился в условиях высокого вакуума (10^{-8} торр) аналитической камеры масс-спектрометра не менее 12 ч. Анализ предварялся процедурой очистки области анализа от проводящей пленки золота и слоя поверхностных загрязнений, осуществляемой ионной бомбардировкой, и процедурой автоподстройки потенциала образца. Статический первичный пучок перекрывал область сбора вторичных ионов, имеющую диаметр 10 мкм, совмещенную с центром подготовленной площадки размером около 40×40 мкм.

Шайбы, в которых были смонтированы исследуемые образцы, содержали зерно безводного силиката (оливина), на котором производилось измерение уровня фона, определяемого адсорбцией водородсодержащих молекул из остаточной атмосферы аналитической камеры прибора.

Концентрации воды вычислялись из отношения ионных токов 1H⁺/30Si⁻ на основании калибровочных зависимостей:

 $C[H_2O]/C[SiO_2] = (I(^1H^+) - I(^1H^+)bg)/I(^{30}Si^+) \times KOH \times K(SiO_2),$

где C[H₂O] и C[SiO₂] – концентрации H₂O и SiO₂ (мас. %), I(¹H⁺), I(¹H⁺)bg и I(³⁰Si⁺) – измеренные интенсивности вторичных ионов (число импульсов/с), I(¹H⁺)bg – интенсивность фонового сигнала, KOЧ – коэффициент относительной чувствительности. Поправочный коэффициент K(SiO₂) учитывает зависимость KOЧ от содержания SiO₂, для которой использовалась линейная аппроксимация:

 $K(SiO_2) = (1 - (SiO_2 - 50) \times 0.0185).$

Калибровки были получены с использованием образцов природных и экспериментальных стекол (всего 28 стандартных образцов), охватывающих широкий диапазон изменения содержаний SiO₂ (41–77 мас. %) и воды (0.1–8 мас. %) (Sobolev, Chaussidon, 1996; Danyushevsky et al., 2000; Kamenetsky et al., 2000; Tamic et al., 2001; Shishkina et al., 2010; неопубликованные данные Р.Е. Бочарникова). По результатам калибровки максимальное отклонение от референсного значения не превышало 15%, а погрешность определения характеризовалась величиной 7%.

Аналогичный подход применялся при расчетах концентраций фтора и хлора. Стандартное стекло NIST-610 (Rocholl et al., 1997) использовалось в качестве монитора перед проведением аналитической сессии. Погрешность измерения редких элементов не превышала 10% для концентраций выше, чем 1 ppm, и 20% для концентраций в ин-
тервале 0.1—1 ppm. Порог обнаружения редких элементов в основном находится в интервале 0.005—0.010 ppm.

Точки анализа (12 для обр. 29 и 9 для обр. 31) расположены вдоль профилей, перпендикулярных граням призмы, идущих от центров кристаллов к их краям примерно на равном расстоянии друг от друга (рис. 1). Результаты измерения приведены в табл. 1 и 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образец 29. Гелиодор с насыщенным ярким желто-лимонным оттенком окраски обнаруживает зональность по целому ряду редких элементов (табл. 1, рис. 1, *a*).

Крупноионные литофильные элементы (*LILE*). Эти элементы входят в кристаллическую структуру берилла в каналы между кольцами из кремнекислородных тетраэдров (Giuliani et al., 2019). Наибольшее содержание среди них установлено для Na (490 ppm, здесь и ниже для интервалов приводится среднее содержание по точкам). Содержание Na увеличивается от центра к краю кристалла: в центре кристалла (точки 12–10) его содержание составляет 404 ppm, в промежуточной части (точки 10–4) увеличивается до 430 ppm, в трех краевых точках (3–1) составляет уже 695 ppm.

На втором месте по распространенности находится Cs со средним содержанием 308 ppm. Распределение Cs более контрастное: от центра до середины траверса (интервал 12–7 с содержанием 135 ppm) оно последовательно увеличивается от 106 до 187 ppm, но во второй половине профиля происходит уже скачкообразный рост от 431 (точка 6) до 580 ppm (точка 3).

Среднее содержание К составляет 87 ppm и увеличивается в краевой зоне (103 ppm для точек 3–1) относительно остальной части кристалла (82 ppm). Содержание Са в целом коррелируется с содержанием К, при этом сильно варьирует от точки к точке, что не позволяет выделить закономерностей в его распределении. Содержание Li, для которого, кроме структурных каналов, также предполагается вхождение в октаэдрическую позицию Y на место Al (Staatz et al., 1965; Andersson, 2006), либо в тетраэдрическую позицию на место Be (Aurisicchio et al., 1988), лишь незначительно увеличивается в краевой части профиля (51 ppm в точках 3–1 относительно 40 ppm в точках 12–4). При этом минимальное содержание Li фиксируется в центральной части профиля (34 ppm в точках 8–5). Содержание Rb минимально, по сравнению с другими щелочными элементами, и составляет около 8 ppm. Для Rb также сохраняется тренд плавного увеличения содержания от центра к краю кристалла: в центральной части кристалла его содержится 6 ppm (точки 12–10), в краевой – 12 ppm (точки 3–1).

Помимо LILE, в структурные каналы могут входить молекулы воды и/или OHгруппы, а также галогены (Cl и F). Среднее содержание H_2O в изученном кристалле составляет 1.17 мас. %. При этом содержание в центре кристалла (1.11 мас. %, точки 12–10) заметно меньше, чем в краевой зоне (1.30 мас. %, точки 3–1), хотя минимальное содержание (1.06 мас. %) отмечено в промежуточной части профиля (точка 7). Содержание Cl имеет аномально высокое значение на краю кристалла (1023 ppm в точке 1), для остальной части профиля его содержание составляет 101 ppm без каких-либо закономерностей изменения по профилю. Вариации содержания F также незакономерны и незначительны, оно изменяется в пределах кристалла от 7 до 14 ppm, составляя в среднем 11 ppm.

Переходные металлы. Эти элементы замещают Al в октаэдрической позиции Y (Staatz et al., 1965; Куприянова, 1989; Andersson, 2006). Наиболее высокое среднее содержание имеет примесь Fe (2166 ppm). Минимальное содержание Fe установлено в центральной части кристалла (1319 ppm для точек 12–9), максимальное – в краевой зоне (4202 ppm для точек 2 и 3), но на самом краю кристалла содержание Fe понижается до 2527 ppm (точка 1). Другие переходные металлы присутствуют в гораздо меньших количествах. Среднее содержание Mn составляет 73 ppm, незакономерно варьируя от 68

Таблица Table 1. Т	I. Codeps	кание ред t of trace e	ких элеме slements (p	нтов (ppm pm) in ber	ı) в берилл yl from sar	іе из обр. nple 29	29							
Элемент	1	2	3	4	5	9	٢	8	6	10	11	12	x	S
Na	545	684	854	522	404	435	468	371	384	353	455	403	490	147
Mg	12.8	9.06	18.1	12.0	10.5	10.1	9.75	10.2	12.0	11.3	10.6	12.6	11.6	2.36
Р	71.3	Ι	10.1	10.3	15.6	Ι	Ι	Ι	Ι	14.6	Ι	17.0	23.1	23.7
К	123	60.4	126	80.0	90.1	6.66	96.3	69.7	75.5	65.8	77.2	80.2	87.0	21.1
Ca	53.9	2.96	51.2	41.1	49.1	42.3	60.3	47.8	47.1	42.4	49.6	52.4	45.0	14.3
Sc	30.9	38.7	43.2	29.7	23.3	29.1	29.3	29.4	7.07	7.38	6.14	7.01	23.4	13.2
Ti	4.21	14.7	17.8	6.70	2.80	2.80	2.70	2.41	2.36	2.23	2.38	2.53	5.30	5.30
>	1.38	1.26	1.10	1.12	1.98	1.44	1.45	1.33	0.68	0.69	0.69	0.68	1.15	0.41
Cr	0.93	0.35	0.71	0.66	0.87	0.70	0.78	0.71	0.72	1.02	0.56	0.75	0.73	0.17
Mn	70.6	67.6	80.8	73.7	74.2	74.7	76.3	73.8	74.6	73.8	70.1	71.5	73.5	3.35
Fe	2527	3737	4667	2748	1697	1964	1694	1686	1358	1336	1313	1270	2166	1078
Co	0.13	0.11	0.21	0.10	0.16	0.07	0.24	0.14	0.17	0.18	0.15	0.13	0.15	0.05
ïZ	0.52	06.0	0.75	0.45	0.59	0.68	0.28	0.18	0.53	0.36	0.50	0.41	0.51	0.20
Ga	17.1	20.0	24.4	19.0	16.8	18.4	18.5	17.9	11.3	11.5	10.5	10.7	16.3	4.38
Rb	9.11	11.1	17.3	9.04	7.04	11.0	68.9	6.17	5.90	6.06	6.03	5.84	8.46	3.40
Cs	466	479	580	485	451	431	187	181	113	115	107	106	308	186
В	0.27	0.20	0.32	0.22	0.17	0.21	0.27	0.28	0.30	0.28	0.26	0.24	0.25	0.04
Li	47.2	54.2	52.4	47.7	34.8	32.0	34.7	35.7	44.9	44.7	45.2	43.6	43.1	7.23
H_2O	1.31	1.32	1.27	1.19	1.13	1.18	1.06	1.10	1.14	1.12	1.09	1.11	1.17	0.09
ц	10.9	7.30	13.5	12.9	12.9	10.6	10.4	8.59	9.65	8.95	9.22	13.6	10.7	2.10
CI	1023	108	138	116	89.1	87.3	105	69.8	6.66	105	94.7	94.2	101	17.4
Примечан сивом пок	ие. Содеру азано соде	жание воды ржание Cl,	и приведенс, не исполь	о в мас. %; г зуемое при	трочерк – с расчете сро	одержание зднего.	не определ	ıено; <i>x</i> − cp	еднее содеј	ржание, <i>s</i> —	стандартн	ое отклоне	ние содерж:	иний. Кур-

74

ГАВРИЛЬЧИК и др.

				···· (FF····)							
Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	x	S
Na	497	457	793	775	766	760	775	790	803	713	135
Mg	13.1	14.4	14.4	15.0	14.6	14.7	15.4	15.4	17.1	14.9	1.07
Р	64.3	60.2	4.15	—	—	41.3	70.8	73.9	22.8	48.2	26.5
Κ	76.0	62.5	41.4	44.5	40.5	44.7	53.3	53.7	72.4	54.3	13.3
Ca	57.8	53.1	44.5	45.8	40.2	51.0	49.2	43.3	41.1	47.3	5.87
Sc	18.9	7.97	1.77	2.46	2.38	2.23	2.58	2.15	2.40	4.76	5.62
Ti	70.0	5.42	3.48	3.86	3.17	3.63	3.33	3.39	3.52	3.72	0.72
V	0.63	0.85	0.49	0.54	0.53	0.52	0.57	0.50	0.58	0.58	0.11
Cr	0.78	0.93	0.75	0.78	0.55	0.84	0.80	0.78	0.70	0.77	0.10
Mn	76.8	88.3	76.5	74.6	73.8	77.2	79.8	75.6	78.3	77.9	4.30
Fe	2536	2162	1441	1507	1478	1501	1449	1455	1538	1674	395
Co	0.32	0.46	0.18	0.20	0.13	0.13	0.21	0.17	0.18	0.22	0.11
Ni	—	0.41	0.58	2.68	0.25	0.44	0.24	0.45	0.14	0.65	0.81
Ga	11.2	10.3	5.41	5.81	5.59	5.92	5.36	5.71	5.63	6.77	2.27
Rb	2.13	1.97	2.74	2.68	2.70	2.83	2.56	2.59	2.73	2.55	0.30
Cs	319	274	138	135	131	132	135	130	136	170	72.6
В	0.31	0.12	0.35	0.31	0.30	0.31	0.31	0.33	0.34	0.30	0.07
Li	56.9	49.8	186	165	171	175	165	166	164	144	52.1
H ₂ O	1.40	1.31	1.40	1.41	1.44	1.51	1.37	1.38	1.37	1.40	0.06
F	10.8	9.54	12.6	10.4	9.37	7.82	11.4	8.36	8.48	9.86	1.56
Cl	132	119	454	378	385	385	366	368	392	331	119

Таблица 2. Содержание редких элементов (ppm) в берилле из обр. 31 **Table 2.** The content of trace elements (ppm) in beryl from sample 31

Примечание. Содержание воды приведено в мас. %; прочерк – содержание не определено; *x* – среднее содержание, *s* – стандартное отклонение содержаний.

до 81 ppm. Поведение Mg похожее — в центре кристалла оно более выдержанное (10— 13 ppm в точках 12—8), в краевой зоне (точки 3—1) варьирует от 9 до 18 ppm. Содержание Sc, по сравнению с Fe и даже с Mn, более низкое — 23 ppm в пределах всего кристалла, но в деталях повторяет характер зональности по Fe. Минимальное содержание Sc установлено в центральной части кристалла (около 7 ppm в точках 12—9). В промежуточной зоне (точки 8—4) оно практически не меняется и составляет 28 ppm. Максимальное содержание фиксируется в краевой зоне в точках 3—2 (41 ppm), но на самом краю профиля содержание Sc опять понижается до 31 ppm.

Распределение Ti, с одной стороны, имеет общие черты с распределением Fe и Sc, с другой стороны, имеет свою особенность. В большей части кристалла (точки 12–5) содержание Ti не меняется и составляет 2–3 ppm, потом оно увеличивается до 15– 18 ppm в точках 2–3 и на самом краю кристалла понижается до 4 ppm. Содержания четырех транзитных элементов (Ni, Co, Cr, V) понижены (около 0.5 ppm для Ni, 0.15 ppm для Co и 1 ppm для Cr и V), при этом закономерностей в их распределении не наблюдается, за исключением V, для которого минимальное содержание фиксируется в центральной части кристалла (0.7 ppm для точек 12–9).

Среднее содержание Ga, рассеянного элемента-"двойника" Al, составляет около 16 ppm. Его распределение зонально: в центральной части кристалла оно минимально (11 ppm в точках 12–9), в краевой зоне достигает максимума (20 ppm в точках 4–1). Содержание В незначительное, около 0.25 ppm, и выдержанное в пределах кристалла. Содержание Р было измерено не во всех точках кристалла по причине несовершенства схемы вычитания изобарных наложений. В целом оно меняется в диапазоне 10–17 ppm, аномально возрастая на краю кристалла (до 71 ppm), коррелируя в этом с Cl.

Образец 31. Прозрачный гелиодор с ненасыщенной светло-желтой окраской характеризуется иным характером распределения ряда редких элементов (табл. 2, рис. 1, *б*).

Крупноионные литофильные элементы (LILE). Содержание Na в прозрачном гелиодоре в целом более высокое (713 ррт), чем в обр. 29. Распределение Na достаточно выдержанное по профилю (780 ррт для точек 9–3) и резко уменьшается только в краевой зоне кристалла (477 ppm для точек 2-1). Содержание Cs (170 ppm), напротив, ниже, но имеет такую же тенденцию к росту в краевой зоне (134 ppm в основной части профиля и 296 ppm в точках 2 и 1 на границе кристалла). Содержание К несколько ниже (54 ppm), чем в яркоокрашенном гелиодоре. Содержание К минимально (до 40 ppm) в центральной части профиля и возрастает до 69 ppm в точках 2 и 1. Содержание Са в обр. 31 (47 ppm) не отличается от содержания в обр. 29, оно возрастает к краю кристалла до 58 ррт, коррелируя с содержанием К. Содержание Li в прозрачном гелиодоре гораздо выше (144 ppm), чем в обр. 29, и понижается до 53 ppm в краевой части кристалла (точки 2 и 1) относительно остального профиля (170 ррт, точки 9–3). Содержание Rb находится примерно на таком же уровне (около 3 ppm), как для обр. 29; в направлении к краю кристалла оно несущественно понижается. Содержание воды несколько выше (1.40 мас. %), чем в обр. 29, зональность в ее распределении не зафиксирована. Содержание Cl гораздо выше (331 ppm), чем в ярко-желтом гелиодоре. В основной части кристалла оно составляет 390 ррт, в краевой зоне (точки 2 и 1) уменьшается до 126 ррт. Содержание F одинаково в обоих образцах, зональность в его распределении отсутствует.

Переходные металлы. Содержание Fe в прозрачном гелиодоре ниже (1674 ppm), чем в ярко-желтом. Оно достаточно выдержанное по профилю (1481 ppm для точек 9 - 3) и резко повышается в краевой зоне (2349 ppm, точки 2 и 1). Распределение Mn в обоих образцах идентичное, как по уровню содержания, так и по отсутствию зональности. Распределение Mg также сходно с обр. 29, но отличается более выдержанным характером. Sc в прозрачном гелиодоре гораздо меньше (около 5 ppm), чем в ярко-желтом. Как и в обр. 29, его содержание повторяет зональность по Fe, возрастая до 8 и 19 ppm в точках 2 и 1 соответственно (при содержании около 2 ppm в остальной части кристалла). Содержание Ti (если не брать в расчет аномально высокое значение 70 ppm в точке 1, вероятно связанное с микровключением) примерно одинаковое в обоих образцах. Содержания Ni, Co, Cr и V находятся на точно таком же уровне, как в обр. 29, зональность по этим элементам не проявлена.

Содержание Ga ниже, чем в яркоокрашенном гелиодоре (7 ppm), оно резко увеличивается в краевой зоне (11 ppm для точек 2 и 1 по сравнению с 6 ppm для остальной части профиля). Содержание B в обоих образцах низкое, зональность не проявлена. Содержание P в целом более высокое (достигает 74 ppm при среднем значении 48 ppm), чем в обр. 29. Максимальное содержание P для прозрачного гелиодора зафиксировано в центральной и краевой части кристалла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на то, что кристаллы берилла часто обнаруживают зональное строение, обусловленное чередованием разноокрашенных зон, примеры исследования зональности в отношении редких элементов весьма ограничены (Marshall et al., 2012, 2016; Lum et al., 2016; Bacik et al., 2019).

Аквамарин из вулканического комплекса Эронго (Намибия) характеризуется зональностью по Fe — элементу, определяющему интенсивность окраски берилла. Содержание Fe здесь положительно коррелируется с содержаниями Ti, Na, Mg, Cs и Sc и отрицательно – с содержаниями Si и Al (Lum et al., 2016). Эти корреляции объясняются либо изоморфным замещением Al³⁺ в октаэдрической позиции трехвалентными катионами (Fe³⁺, Sc³⁺, Cr³⁺, V³⁺), либо замещением Al³⁺ на двухвалентные катионы (Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺) при участии одновалентных катионов (Na⁺, Cs⁺), необходимых для достижения баланса зарядов.

Сложную зональность берилла (аквамарина) из пегматитов Высоких Татр (Словакия), проявленную в отношении Mg, Fe и Na, авторы также объясняют компенсирующим участием Na при изоморфном замещении двухвалентными катионами трехвалентного Al в октаэдрической позиции (Bacik et al., 2019). Резкое обеднение краевой зоны берилла натрием интерпретируется как результат одновременной или предшествующей кристаллизации альбита, что приводит к дефициту этого элемента в среде кристаллизация.

При исследовании зонального изумруда из месторождения Давдар (Китай) установлена устойчивая положительная корреляция содержаний Cr, V, Mg и Na, согласующаяся с яркоокрашенными зонами берилла, и относительно слабая связь между этими элементами и Fe (Marshall et al., 2012). Сильная положительная корреляция между Cr и V и менее выраженная между этими элементами и Fe была установлена для изумруда из австралийского месторождения Пуна (Marshall et al., 2016). Вариации содержаний Cr и V объясняются изменении состава флюида, который в меньшей степени воздействует на содержание Fe.

Ранее было проведено исследование ростовой зональности берилла из Шерловой Горы по редким элементам (Юргенсон, Борзенко, 2018б). Крупный кристалл берилл (до 7.5 см в поперечнике), отличающийся чередованием зон различной окраски в сине-зеленых тонах, был исследован валовым методом ICP-MS. Была выявлена зональность по Zr, заключающаяся в значительном понижении содержания этого элемента от центра кристалла с зеленой окраской к краю кристалла голубого цвета. Содержание Zr отрицательно коррелирует с содержанием Fe, которое, по всей видимости, отвечает за интенсивность голубой окраски. Однако тот факт, что измеренное содержание Zr варьирует в диапазоне 300-1200 ррт (рис. 2 в цитируемой публикации), заставляет подвергнуть сомнению предположение авторов, что Zr содержится в виде изоморфной примеси в берилле, а не присутствует в виде многочисленных микровключений того же циркона, как было установлено для кристаллов берилла Шерловой Горы (Юргенсон, Борзенко, 2018в). Исследование берилла из различных районов мира (>50 анализов) локальным методом SIMS показало, что содержание Zr в берилле в основном находится на уровне первых десятков ppb и не превышает 1 ppm (Aurisicchio et al., 2018). Аналогично, содержание Zr в берилле по данным метода LA-ICP-MS (>40 определений) не превышает 14.7 ppm, составляя в среднем 0.5 ppm (Lum et al., 2016). Данный факт согласуется с отсутствием в кристаллической структуре берилла позиций, благоприятных для изоморфного вхождения высокозарядных элементов, к числу которых относится Zr (Aurisicchio et al., 1988; Giuliani et al., 2019). Приведенный пример показывает, что исследование зональности минералов со сложной кристаллической структурой и богатых элементами-примесями необходимо проводить исключительно локальными методами, когда возможность захвата посторонних минеральных фаз и микровключений минимальна.

Переходя к обсуждению результатов проведенного авторами исследования зональности кристаллов гелиодора из месторождения Шерловая Гора следует отметить, что зональность яркоокрашенного гелиодора (обр. 29) по редким элементам демонстрирует (рис. 2, *a*) положительную корреляцию Fe и транзитных элементов (Ti, Sc) с Na, К и крупноионными литофильными элементами (Cs, Li), а также водой и хлором (табл. 1). Такой характер зональности отвечает широко проявленному в берилле типу изоморфизма, когда происходит либо замещение трехвалентного Al трехвалентными катио-



Рис. 2. Зональность изученных кристаллов гелиодора по Fe, Na, Cs (ppm). a - o бр. 29, $\delta - o$ бр. 31. Номера точек соответствуют таковым на рис. 1, в табл. 1 и 2. **Fig. 2.** Zoning of studied crystals of heliodor on Fe, Na, Cs (ppm). a - sample 29, $\delta -$ sample 31. Spot numbers correspond to those in Fig. 1, Tables 1 and 2.

нами (Fe, Sc), либо его замещение двухвалентным катионом Fe^{2+} с компенсацией заряда за счет вхождения одновалентных катионов (Na, Cs, Li, K, Rb) в структурные каналы берилла. Одновременно с этим в каналы входят вода и хлор. Уменьшение содержания Al способствует вхождению в его позицию элемента-двойника Ga. To, что процесс накопления литофильных и транзитных элементов коррелируется с ростовой зональность гелиодора (от центра к краю кристалла, рис. 3), указывает на то, что поступление этих элементов осуществлялось благодаря флюиду при грейзенизации, и отражает обогащение флюида несовместимыми элементами. Понижение содержаний Fe, Na, Cs, Ti, Sc в краевой зоне (точках 1 и, возможно, 2, рис. 2, *a*) можно объяснить либо завершением интенсивного протекания метасоматического процесса, либо посткристаллизационным взаимодействием берилла с сосуществующими минералами (информация о которых отсутствует).

Характер зональности по редким элементам для прозрачного светлоокрашенного гелиодора (обр. 31) отличается тем, что большая часть кристалла гомогенна по составу, а изменение содержаний редких элементов (Na, K, Ca, Cs, Li, Cl, Fe, Sc, Ti) происходит только в узкой краевой зоне кристалла (точки 1 и 2, табл. 2, рис. 3). Существенной особенностью является то, что содержания Na, Li и Cl уменьшаются в краевой зоне, отрицательно коррелируя как с Fe (рис. 2, δ) и переходными металлами (Ti, Sc), так и с крупноионными литофилами (K, Ca, Cs). По всей видимости, уменьшение содержаний этих элементов (вместо ожидаемого увеличения) вызвано одновременной кристаллизацией гелиодора и минералов-концентраторов Na, Li и Cl, например, альбита и литиевой слюды. Обогащение флюида несовместимыми элементами произошло при завершении кристаллизации прозрачного гелиодора, а степень обогащения была менее масштабной. Так, содержание Cs увеличивается только в краевой зоне прозрачного гелиодора в 2.3 раза (от 130 до 300 ррт), а рост содержания Cs в яркоокрашенном гелиодоре (от 110 до 480 ррт) затрагивает половину кристалла и является 4-кратным.

Очевидно, что яркоокрашенный и прозрачный гелиодор образовались в разное время. На это указывает как различный характер зональности по редким элементам, отражающий режимы минералообразования и возможные парагенезисы, так и существенные отличия в уровне содержания главных элементов-примесей – Fe, Na, Cs.



Рис. 3. Соотношение щелочных и переходных элементов в гелиодоре из Шерловой Горы. Оранжевым цветом показан состав яркоокрашенного берилла (обр. 29), желтым — прозрачного светлоокрашенного (обр. 31). Номера точек соответствуют таковым на рис. 1 и 2, в табл. 1 и 2.

Fig. 3. The relationship between alkaline and transition elements in heliodor of Sherlovaya Gora. Orange colour shows the composition of bright-coloured beryl (sample 29), yellow colour shows the composition of transparent light-colored beryl (sample 31). The spot numbers correspond to those in Fig. 1 and 2, Table 1 and 2.

Можно предположить, что образование прозрачного гелиодора, с более стабильным флюидным режимом и меньшей степенью обогащения флюида несовместимыми элементами, предшествовало кристаллизации яркоокрашенного гелиодора.

Благодарности. Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном микрозонде. Авторы благодарят М.А. Иванова и В.А. Попова за консультации по кристалломорфологии берилла, М.В. Никитину и А.В. Березина за помощь при пробоподготовке.

Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMNU-2019-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бидный А.С., Бакшеев И.А., Попов М.П., Аносова М.О. Сравнительная характеристика берилла из месторождений Уральской изумрудоносной полосы по данным ЛА-ИСП-МС-и ИКспектроскопии // Вестник Московского университета. **2011**. Сер. 4. № 2. С. 34–41.

Борзенко А.А., Юргенсон Г.А. Скандий, иттрий и лантаноиды в берилле Шерловой горы // Матер. Х Всероссийск. молодежн. научн. конфер. "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, **2019**. С. 33–35.

Гайворонский Б.А. Шерловогорское месторождение / Месторождения Забайкалья. М.: Геоинформмарк, **1995**. Т. 1. Кн. 1. С. 130–133.

Герасимова Е.И., Прокофьев В.Ю., Смирнов С.З., Ковальская Т.Н. Высокотемпературный берилл из Супруновского месторождения бесполостных гранитных пегматитов (Иркутская область, Россия) // Геохимия. **2019**. Т. 64. № 7. С. 750–756. Куприянова И.И. Берилл / Типоморфизм минералов. М.: Недра, 1989. С. 69-85.

Носова А.А., Сазонова Л.В., Наркисова В.В., Симакин С.Г. Элементы-примеси в клинопироксенах из палеозойских вулканитов Тагильской островной дуги Среднего Урала // Геохимия. **2002**. № 3. С. 254–268.

Портнягин М.В., Симакин С.Г., Соболев А.В. Фтор в примитивных магмах офиолитового комплекса Троодос (о. Кипр): методика определения и основные результаты // Геохимия. **2002**. № 7. С. 691–699.

Юргенсон Г.А., Борзенко А.А. Ванадий в кристаллах берилла различной окраски месторождения Шерловая Гора (Юго-Восточное Забайкалье) // Успехи современного естествознания. **2018а**. № 5. С. 164–168.

Юргенсон Г.А., Борзенко А.А. Первые данные о содержании циркония в кристаллах берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) / Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Рациональное природопользование. Современное минералообразование. Тр. VII Всероссийск. симпозиума и XIV Всероссийск. чтений памяти акад. А.Е. Ферсмана. Чита: ЗабГУ, **20186**. С. 60–63.

Юргенсон Г.А., Борзенко А.А. Циркон в зональных кристаллах берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) // Успехи современного естествознания. **2018в**. № 11. С. 173–178.

Юргенсон Г.А., Афанасьева А.С., Борзенко А.А., Кононов О.В. Типохимизм берилла Шерловой Горы (Юго-Восточное Забайкалье) // Тр. Ферсмановской научн. сессии ГИ КНЦ РАН. **2019**. № 16. С. 629–633.

Юргенсон Г.А., Лимберова В.В., Борзенко А.А. Скандий в берилле Шерловогорского рудного поля в Юго-Восточном Забайкалье / Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов. XV Международн. научно-практич. конф. Чита: Изд-во ЗабГУ, **2017**. С. 200–206.

Trace Element Composition of Beryl From the Sherlovaya Gora Deposit, South-Eastern Transbaikalia, Russia

A. K. Gavrilchik^{*a*, *, S. G. Skublov^{*a*, *b*, **, and E. L. Kotova^{*a*, ***}}}

^aSaint-Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia ^bInstitute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: gavrilchik_ak2@pers.spmi.ru

e-mail: skublov@yandex.ru *e-mail: kotova el@pers.spmi.ru

The local study of distribution of trace elements (including water and halogens) in two different yellow-colored crystals of beryl (heliodor) from greisens of the Sherlovaya Gora deposit was carried out by the SIMS method. The crystals showed different growth zoning. The zoning of brightly colored heliodor (12 points of analysis) consists of increasing contents of Fe, Ti, Sc as well as Na, K, Cs, Li, water, and chlorine from the core to the rims. This zoning is caused by substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ and Sc³⁺ or by substitution of Al³⁺ for Fe²⁺ with charge compensation provided monovalent LILE (Na, Cs, Li, K, Rb) that incorporate into beryl structural channels. Together with LILE, water and chlorine incorporate into the channels too. The zoning of transparent light colored heliodor (9 points of analysis) differs in that most of the crystal is homogeneous in composition and the change in contents of trace elements occurs only in the narrow rim. Contents of Na, Li, and Cl decrease toward the edges and negatively correlate with contents of Fe, Ti, Sc and K, Ca, Cs. This zoning is may be caused by the simultaneous crystallization of heliodor with mineral-concentrators of Na, Li, and Cl such as albite and lithium mica.

Keywords: beryl, heliodor, mineral typomorphism, trace elements, SIMS method, Sherlovaya Gora

REFERENCES

Andersson L.O. The positions of H+, Li+ and Na+ impurities in beryl. *Phys. Chem. Miner.* **2006**. Vol. 33. P. 403–416.

Aurisicchio C., Conte A.M., Medeghini L., Ottolini L., De Vito C. Major and trace element geochemistry of emerald from several deposits: Implications for genetic models and classification schemes. Ore Geol. Rev. 2018. Vol. 94. P. 351–366.

Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl. Amer. Miner. 1988. Vol. 73. P. 826–837.

Bacik P., Fridrichova J., Uher P., Rybar S., Bizovska V., Luptakova J., Vrablikova D., Pukancik L., Vaculovic T. Octahedral substitution in beryl from weakly fractionated intragranitic pegmatite Predne Solisko, Tatry Mountains (Slovakia): the indicator of genetic conditions. J. Geosci. 2019. Vol. 64. P. 59–72.

Bidny A.S., Baksheev I.A., Popov M.P., Anosova M.O. Beryl from deposits of the Ural Emerald Belt, Russia: ICP-MS-LA and infrared spectroscopy study. *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2011**. Vol. 66. N 2. P. 108–115 (*in Russian*).

Borzenko A.A., Yurgenson G.A. Scandium, yttrium and lanthanids in the beryl of the Sherlovaya Gora deposit. In: *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proc. Earth and Envi*ronmental Sci. Cham: Springer, **2020**. P. 37–42.

Danyushevsky L.V., Eggins S.M., Falloon T.J., Christie D.M. H₂O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas; Part I: Incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. J. Petrol. **2000**. Vol. 41. P. 1329–1364.

Gayvoronskiy B.A. Sherlovogorskoe ore deposit. In: Transbaikalia Deposits. Moscow: Geoinformmark, **1995**. Vol. 1(1). P. 130–133 (*in Russian*).

Gerasimova E.I., Prokof'iev V.Y., Smirnov S.Z., Kovalskaya T.N. High-temperature beryl from vugless granite pegmatites of the Suprunovskoye deposit, Irkutsk oblast, Russia. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 57. N 7. P. 829–834.

Giuliani G., France-Lanord C., Zimmermann J.L., Cheilletz A., Arboleda C., Charoy B., Coget P., Fontan F., Giard D. Fluid composition, δD of channel H₂O, and $\delta^{18}O$ of lattice oxygen in beryls: genetic implications for Brazilian, Colombian, and Afghanistani emerald deposits. *Int. Geol. Rev.* **1997**. Vol. 39. P. 400–424.

Giuliani G., Groat L.A., Marshall D., Fallick A.E., Branquet Y. Emerald deposits: A review and enhanced classification. Minerals. 2019. Vol. 9. 105.

Groat L.A., Giuliani G., Marshall D.D., Turner D. Emerald deposits and occurrences: A review. *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 34. P. 87–112.

Jochum K.P., Dingwell D.B., Rocholl A., Stoll B., Hofmann A.W., Becker S., Besmehn A., Besserte D., Dietze H.J., Dulski P., Erzinger J., Hellebrand E., Hoppe P., Horn I., Janssens K., Jenner G.A., Klein M., McDonough W.F., Maetz M., Mezger K., Münker C., Nikogosian I.K., Pickhardt C., Raczek I., Rhede D., Seufert H.M., Simakin S.G., Sobolev A. V., Spettel B., Straub S., Vincze L., Wallianos A., Weckwerth G., Weyer S., Wolf D., Zimmer M. The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. Geostand. Newsl. **2000**. Vol. 24. P. 87–133.

Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M., Hofmiann A.W., Amini M., Aarburg S., Abouchami W., Hellebrand E., Mocek B., Raczek I., Stracke A., Alard O., Bouman C., Becker S., Dücking M., Brätz H., Klemd R., De Bruin D., Canil D., Cornell D., De Hoog C.J., Dalpé C., Danyushevshy L., Eisenhauer A., Gao Y., Snow J.E., Groschopf N., Günther D., Latkoczy C., Guillong M., Hauri E.H., Höfer H.E., Lahaye Y., Horz K., Jacob D.E., Kasemann S.A., Kent A.J.R., Ludwig T., Zack T., Mason P.R.D., Meixner A., Rosner M., Misawa K., Nash B.P., Pfänder J., Premo W.R., Sun W.D., Tiepolo M., Vannucci R., Vennemann T., Wayne D., Woodhead J.D. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. Geochem. Geophys. Geosyst. 2006. Vol. 7. Q02008.

Kamenetsky V.S., Everard J.L., Crawford A.J., Varne R., Eggins S.M., Lanyon R. Enriched endmember of primitive MORB melts: Petrology and geochemistry of glasses from Macquarie island (SW Pacific). J. Petrol. 2000. Vol. 41. P. 411–430

Karampelas S., Al-Shaybani B., Mohamed F., Sangsawong S., Al-Alawi A. Emeralds from the most important occurrences: chemical and spectroscopic data. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. P. 561.

Kupriyanova I.I. Beryl. In: Typomorphism of Minerals. A Reference-Book. Moscow: Nedra, 1989. P. 69–85 (in Russian).

Lum J.E., Viljoen F., Cairncross B., Frei D. Mineralogical and geochemical characteristics of beryl (aquamarine) from the Erongo Volcanic Complex, Namibia. *J. African Earth Sci.* **2016**. Vol. 124. P. 104–125.

Marshall D., Downes P.J., Ellis S., Greene R., Loughrey L., Jones P. Pressure-temperature-fluid constraints for the Poona Emerald Deposits, Western Australia: Fluid inclusion and stable isotope studies. *Minerals*. **2016**. Vol. 6. P. 130.

Marshall D., Pardieu V., Loughrey L., Jones P., Xue G. Conditions for emerald formation at Davdar, China: fluid inclusion, trace element and stable isotope studies. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 213–226.

Michallik R.M., Wagner T., Rämö O.T., Heikkilä P. The role of magmatic and hydrothermal processes in the formation of miarolitic gem beryl from the Luumäki pegmatite, SE Finland. *Europ. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 507–518.

Nosova A.A., Narkisova V.V., Sazonova L.V., Simakin S.G. Minor elements in clinopyroxene from Paleozoic volcanics of the Tagil island arc in the Central Urals. *Geochem. Int.* **2002**. Vol. 40. N 3. P. 219–232.

Portnyagin M., Almeev R., Matveev S., Holtz F. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma. Earth Planet. Sci. Lett. 2008. Vol. 272. P. 541–552.

Portnyagin M.V., Simakin S.G., Sobolev A.V. Fluorine in primitive magmas of the Troodos Ophiolite complex, Cyprus: analytical methods and main results. *Geochem. Int.* **2002**. Vol. 40. N 7. P. 625–632.

Rocholl A.B.E., Simon K., Jochum K.P., Bruhn F., Gehann R., Kramar U., Luecke W., Molzahn M., Pernicka E., Seufert M., Spettel B., Stummeier J. Chemical characterisation of NIST silicate glass certified reference material SRM 610 by ICP-MS, TIMS, LIMS, SSMS, INAA, AAS and PIXE. Geostand. Newsl. **1997**. Vol. 21. P. 101–114.

Saeseaw S., Pardieu V., Sangsawong S. Three-phase inclusions in emerald and their impact on origin determination. Gems Gemol. 2014. Vol. 50. P. 114–132.

Saeseaw S., Renfro N.D., Palke A.C., Sun Z., McClure S.F. Geographic origin determination of emerald. Gems Gemol. 2019. Vol. 55. P. 614–646.

Sardi F.G., Heimann A. Pegmatitic beryl as indicator of melt evolution: Example from the Velasco district, Pampeana Pegmatite province, Argentina, and review of worldwide occurrences. Canad. Miner. 2014. Vol. 52. P. 809–836.

Shishkina T.A., Botcharnikov R.E., Holtz F, Almeev R.R., Portnyagin M.V. Solubility of H₂O and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. Chem. Geol. **2010**. Vol. 277. P. 115–125.

Sobolev A.V., Chaussidon M. H₂O concentrations in primary melts from island arcs and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1996.** Vol. 137. P. 45–55.

Staatz M.H., Griffitts W.R., Barnett P.R. Differences in the minor element composition of beryl in various environments. Amer. Miner. 1965. Vol. 50. P. 1783–1795.

Tamic N., Behrens H., Holtz F. The solubility of H_2O and CO_2 in rhyolitic melts in equilibrium with a mixed $CO-H_2O$ fluid phase. *Chem. Geol.* **2001.** Vol. 174. P. 333–347.

Uher P., Chudik P., Bacik P., Vaculovic T., Galiova M. Beryl composition and evolution trends: an example from granitic pegmatites of the beryl-columbite subtype, Western Carpathians, Slovakia. *J. Geosci.* **2010**. Vol. 55. P. 69–80.

Yu X., Hu D., Niu X., Kang W. Infrared spectroscopic characteristics and ionic occupations in crystalline tunneling system of yellow beryl. JOM. 2017. Vol. 69. P. 704–712.

Yurgenson G., Kononov O. Sherlova Gora: Deposit for gemstones and rare metals. Sherlova Gora Miner. Almanac. 2014. Vol. 19. N 2. P. 12–93 (in Russian).

Yurgenson G.A., Afanasyeva A.S., Borzenko A.A., Kononov O.V. Typochemism of beryl of Sherlovaya Mountain (Southeastern Transbaikalia). Proc. Fersman Sci. Session Geol. Inst. Kola Sci. Centre RAS. 2019. N 16. P. 629–633 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. The first data on the content of zirconium in the crystal of beryl Sherlovaya Mountains (South-Eastern Transbaikalia). In: Mineralogy and geochemistry of the landscape of mining territories. Rational use of natural resources. Modern mineral formation. Proc. VII All-Russian and the XIV All-Russian Readings in Memory of acad. A.E. Fersman. Chita: Transbaikal State University, **2018b**. P. 60–63 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. Vanadium in beryl crystals of different colors of Sherlovaya Gora deposit (South-Eastern Transbaikalia). Advances in Current Natural Sciences. **2018a**. N 5. P. 164– 168 (in Russian).

Yurgenson G.A., Borzenko A.A. Zircon in zonal crystals of beryl Sherlovaya Gora (Southeast Transbaikalia). Advances in Current Natural Sciences. 2018c. N 11. P. 173–178 (in Russian).

Yurgenson G.A., Limberova V.V., Borzenko A.A. Scandium in the beryl of Sherlova Mountain ore field in South-Eastern Transbaikalia. In: Kulagin readings: technics and technology of industrial processes. XV Int. Sci.-Pactical Conf. Chita: Transbaikal State University, **2017**. P. 200–206 (in Russian).

Zheng Y., Yu X., Guo H. Major and trace element geochemistry of Dayakou vanadium-dominant emerald from Malipo (Yunnan, China): Genetic model and geographic origin determination. *Minerals.* **2019.** Vol. 9. P. 777.

= МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ =

АКВАРЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ОКРАСКИ "ПЛАГИОКЛАЗ-АМАЗОНИТА"¹

© 2021 г. д. члены М. А. Иванов^{1, *}, Е. А. Васильев¹, О. Л. Галанкина²

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия ²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: ivan@spmi.ru

> Поступила в редакцию 07.10.2020 г. После доработки 23.10.2020 г. Принята к публикации 10.12.2020 г.

Рассмотрено положение мест локализации голубовато-зеленого олигоклаза (плагиоклаз-амазонита) в телах плагиоклазовых пегматитов Северо-Байкальской мусковитовой провинции. Представлены результаты изучения окраски этого минерала оптикои электронно-микроскопическим, спектроскопическим (рамановским) и электроннозондовым методами. Установлено, что цвет минерала обусловлен не изоморфным вхождением в его структуру атомов меди, как ранее предполагалось первыми исследователями этой разновидности олигоклаза, а имеет аллохроматическую природу и обусловлен эффектом отражения и просвечивания множества микровключений хризоколлы, образовавшихся при гипергенном изменении борнита, халькозина и других сульфидов меди в приповерхностных условиях химического выветривания пегматитовых тел.

Ключевые слова: плагиоклаз-амазонит, плагиоклазовые пегматиты, халькопирит, борнит, халькозин, хризоколла, акварельный эффект **DOI:** 10.31857/S0869605521010056

введение

Голубовато-зеленый плагиоклаз (олигоклаз № 22–25), названный плагиоклаз-амазонитом (Руденко, Вохменцев, 1969), известен как одна из достопримечательностей Северо-Байкальской (Мамско-Чуйской) мусковитовой провинции. Он встречается в пегматитовых жилах плагиоклазового состава, относимых к первой возрастной группе промышленно ценных пегматитов провинции (Иванов, 1999), и на белом фоне таких пород довольно эффектно выделяется одиночными кристаллами и сростками в виде небольших гнезд. Некоторые его полупрозрачные изумрудно-зеленые образцы выглядят весьма привлекательно и вполне могут быть отнесены к ювелирным (рис. 1, 2).

Природа столь необычной окраски плагиоклаза была изучена его первыми исследователями (Руденко и др., 1976), отнесена к типу идиохроматических и связывалась с примесно-дефектными центрами меди, возникающими в при изоморфном вхождении атомов этого элемента в структуру минерала. Предпосылкой для такого заключения явилось пространственное совмещение ореолов зеленой окраски в кристаллах плагиоклаза с проявлениями в пегматитах и вмещающих их метаморфических породах медной сульфидной минерализации, представленной преимущественно борнитом, халькозином и ковеллином. Спектрометрические исследования минерала пока-

¹ Термин "плагиоклаз-амазонит" впервые был введен С.А. Руденко и А.Я. Вохменцевым (1969) в качестве названия голубовато-зеленой разновидности олигоклаза.



Рис. 1. Плагиоклаз-амазонит в пегматитах на контакте с гранат-биотитовыми плагиогнейсами (показан стрелками). Заявка № 4, голец Снежный, Луговское пегматитовое поле, Северо-Байкальская мусковитовая провинция.

Fig. 1. Plagioclase-amazonite in pegmatite near its contact with garnet-biotite gneisses (shown by arrows). Pegmatite vein "Zaiavka-4", Snezhny hill, Lugovskoye pegmatite field, North-Baikalian muscovite-bearing province.

зали наличие полос поглощения меди в спектре отражения. Наконец, микрозондовое изучение не выявило в индивидах зеленого плагиоклаза дискретности в распределении меди и связи ее концентраций с отдельными минеральными фазами (Руденко и др., 1976). Такая же особенность в распределении изоморфной примеси, с которой связывают зеленую окраску микроклина (амазонита) — свинца, установлена более поздними исследованиями (Ostroumov, Banerjee, 2005). Таким образом, вывод указанных авторов о природе зеленой окраски плагиоклаза представлялся вполне логичным.

Следует отметить, что теоретически окраску плагиоклаза можно также связывать с примесно-дефектными центрами свинца по аналогии с известными центрами этого элемента в микроклине-амазоните (Petrov et al., 1993; Santos et al., 2017) с учетом ее зависимости от упорядоченности структуры полевого шпата (Hofmeister, 2005). Но такому предположению противоречат данные о низком содержании этого химического элемента в плагиоклаз-амазоните: 0.015–0.07% (Руденко и др., 1976).

В данной статье представлен новый фактический материал, позволяющий внести в имеющиеся представления о природе амазонитовой окраски плагиоклаза существенные коррективы.



Рис. 2. Плагиоклаз-амазонит в срастании с мусковитом (1), кварцем (2) и борнитом (3). Северо-Байкальская мусковитовая провинция.

Fig. 2. Plagioclase-amazonite intergrowing with muscovite (*1*), quartz (*2*) and bornite (*3*). North-Baikalian muscovite-bearing province.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ПЛАГИОКЛАЗ-АМАЗОНИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Известно, что находки зеленого плагиоклаза отмечены в разных частях провинции на всем ее более 200-километровом протяжении от Чуйского до Витимского и Максимихинского пегматитовых полей и определяются сходными геологическими условиями его образования (Иванов, 1999; Лир и др., 2011). Это, во-первых, нахождение только в пегматитах 1-й возрастной группы мусковит-биотит-кварц-плагиоклазового состава и преимущественно согласных форм залегания диабластической и неяснографической структуры. Во-вторых, образование исключительно в пегматитовых телах, залегающих в меланократовых гранат-биотитовых гнейсах и амфиболитах, составляющих в Мамской метаморфической толще провинции горизонты так называемых меланократовых метасоматитов, которые рассматриваются некоторыми исследователями и как метабазиты (ортопороды). В-третьих, гнезда плагиоклаз-амазонита сочетаются с участками проявления медной сульфидной (преимущественно борнит-халькозиновой) минерализации в плагиоклазовых пегматитах и во вмещающих гнейсах и амфиболитах. На контактах с сульфидами меди зеленым становится плагиоклаз не только пегматитов, но иногда и метаморфических пород. Такой плагиоклаз вместе с сульфидными вкраплениями распределяется в пегматитах крайне неравномерно, но его скопления тяготеют к контактам пегматитов с вмещающими породами (Руденко и др., 1975).

Вот основные известные авторам данной статьи места находок плагиоклаз-амазонита в плагиоклазовых пегматитах, вскрытых геологоразведочными и эсплуатационными горными выработками в пределах пегматитовых полей Северо-Байкальской провинции: гольцы Голый, Встречный (Чуйское поле); голец Зеленый (Кочектинское поле); гольцы Поворотный, Первый (Слюдянское поле); гольцы Медвежий, Брусничный, Снежный (Луговское поле); гольцы Валежный, Эпидотовый (Колотовское поле); голец Зеленый (Витимское поле), голец Заманчивый (Максимихинское поле). В настоящее время наиболее доступным объектом для поисков этого минерала, повидимому, являются отвалы карьера и верхних эксплуатационных штолен крупнейшей в провинции слюдоносной пегматитовой жилы, известной как "Заявка № 4" (Луговское пегматитовое поле), расположенной на гольце Снежном в 20 км юго-западнее пос. Колотовка. Наиболее богатыми в отношении находок этого минерала представляются пегматиты гольца Встречного (Чуйское пегматитовое поле).

В процессе геологического картирования пегматитовых полей (Иванов, 1999) выяснилось, что зеленый плагиоклаз обнаруживается только в местах, где плагиоклазовые пегматиты вскрыты горными выработками вблизи поверхности. Неизвестны случаи его обнаружения в естественных обнажениях пегматитовых тел. Замечено, что после нескольких лет нахождения на поверхности под открытым небом зеленый цвет некоторых образцов бледнеет, а иногда совсем исчезает. С глубиной по мере прослеживания пегматитовых тел в подземных горных выработках плагиоклаз-амазонит встречается все реже до полного исчезновения на самых глубоких горизонтах. Например, этот минерал обнаруживается в поисковых шурфах, в карьере и верхних эксплуатационных штольнях Заявки № 4, в то время как в отвалах самого нижнего очистного горизонта (в уклонах) этой жилы зеленый плагиоклаз не встречен.

Таким образом, данные о генетической связи плагиоклаз-амазонита с проявлениями в плагиоклазовых пегматитах низкотемпературной сульфидной медной минерализации, контролируемой горизонтами определенных пород Мамской метаморфической толщи, дополняются сведениями о возникновении этого минерала преимущественно в приповерхностной части эродированных пегматитовых тел, в зоне развития гипергенных процессов.

ОНТОГЕНИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАГИОКЛАЗ-АМАЗОНИТА

Ранее изучению внутреннего строения индивидов зеленого плагиоклаза методами оптической микроскопии особого внимания не уделялось. И это понятно, так как насыщенность окраски плагиоклаз-амазонита столь низкая, что в стандартных петрографических шлифах толщиной 0.02 мм она не замечается и минерал кажется бесцветным. Но возникает вопрос: что собой представляет видимое цветовое поле этого минерала в препаратах другого типа, причем при разных условиях освещения?

На установке по огранке ювелирных камней были изготовлены полированные пластинки клиновидной формы по (001) и (010) толщиной с одного края 0.01 мм, где минерал кажется бесцветным, с другого – 1.0 мм, где он выглядит явно зеленым.

Оказалось, что в таких препаратах на границе перехода от бесцветного к явно различимо зеленому поле окраски плагиоклаз-амазонита выглядит неоднородным, дискретным и представляет собой сеть тончайших, с трудом выявляемых под оптическим микроскопом зеленых прожилков и включений в бесцветном плагиоклазе. Такие включения отчетливо видны под электронным микроскопом (рис. 4, *a*, *б*, *в*). Их толщина большей частью составляет около 0.001 мм, очень редко – 0.1–0.5 мм. Насыщенный зеленый цвет включений хорошо виден в условиях косого освещения, когда свет от них отражается или их просвечивает, отражаясь от находящихся ниже микротрещин. По форме и характеру распределения в объеме кристаллов плагиоклаза зеленые прожилки подобны микротрещинам, а отдельные наиболее крупные включения имеют уплощенный облик и ступенчатые контакты с плагиоклазом. В их ориентировке нет строгой закономерности, но отмечаются случаи их параллельности границам полисинтетических двойников и трещинам спайности по {001}. Сам плагиоклаз в промежутках между указанными прожилками при любой толщине исследованных пластинок бесцветен. Соотношение густоты сети указанных включений и прожилков, их толщины и характера распределения микротрещин в кристаллах плагиоклаза определяют уровень насыщенности зеленой окраски и ее оттенки.



Рис. 3. Графики комбинационного рассеяния включений хризоколлы в плагиоклаз-амазоните. Fig. 3. Plots of Raman scattering spectrum of chryzocolla in plagioclase-amazonite

Судя по тому, что данные прожилки расчленяют и пересекают индивиды полисинтетических двойников, концентрируются преимущественно на контактах с зернами сульфидов меди, они возникли не в процессе развития в пегматитах низкотемпературной медной сульфидной минерализации, а являются результатом преобразования сульфидов и плагиоклаза. Вероятно микротрещиноватость, представленная в плагиоклазе открытыми и слабо минерализованными трещинами и придающая этому минералу в основном объеме пегматитовых тел непрозрачность и белый цвет, возникла позднее сульфидов меди и послужила средой для образования ореолов зеленых микровключений на контактах с сульфидами.

СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Методом комбинационного рассеяния (КР) выяснено, что включения зеленого цвета в плагиоклаз-амазоните представлены хризоколлой (рис. 3).

Спектры КР регистрировали на спектрометре Renishaw InVia с лазерами 785 нм в диапазоне 100–3000 см⁻¹ и 488 нм в диапазоне 100–4000 см⁻¹, с объективом 50/0.5 с усреднением по 10 сканированиям при времени накопления 10 с. Калибровка спектрометра проводилась по линии 520.5 нм кремниевого стандарта. Зарегистрированы несколько линий хризоколлы с максимумами 200–205, 335–340, 405–410, 675–678, 3620–3627 см⁻¹, характерные для спектра хризоколлы, согласно базе спектров RRUFF.INFO. При этом принята во внимание интерпретация колебательных спектров хризоколлы, выполненная ранее (Frost, Xi, 2013), а также сравнительный анализ спектров хризоколлы и других минералов светло-зеленой окраски, приведенный в работе известных специалистов (Соссаto et al., 2016).

Химический состав этих минеральных включений, как и минералов — сульфидов меди, с которыми эти включения контактируют, определен методом ЭДС-анализа под электронным микроскопом микроанализатором JEOL-JSM-6510LA в лаборатории Института геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург). Установлено, что в минеральной фазе включений содержатся компоненты, характерные для хризоколлы — медь, кремний, а их количественные показатели в приведенных анали-



Рис. 4. Минеральные включения в плагиоклаз-амазоните под электронным микроскопом (изображения в режиме BSE) с указанием точек и номеров электронно-зондового анализа, указанных в табл. 1, 2:

a — крупное включение хризоколлы (1) в плагиоклазе (2) на контакте с кварцем (3); δ — микротрещины в хризоколле; e — мельчайшие включения хризоколлы (указаны стрелками) в плагиоклазе; e — сросток борнита (009) и халькозина (008); d — пластинчатые срастания халькозина (011, 012) с борнитом; e — сросток халькопирита (013), борнита (014) и халькозина (015).

Fig. 4. Mineral inclusions in plagioclase-amazonite, BSE images (points and numbers of the microprobe analyses as in Tables 1, 2): a – large inclusion of chrysocolla (I) in plagioclase (2) at contact with quartz (3); δ – microcracks in chrysocolla; e – tiniest inclusions of chrysocolla (shown by arrows) in plagioclase; e – intergrowth of bornite (009) and chalcosine (008); ∂ – lamellar-shaped intergrowths of chalcosine (011, 012) with bornite; e – intergrowth of chalcopyrite (013), bornite (014), and chalcosine (015).

зах могут интерпретироваться с учетом количества воды, входящей в состав минерала, и не определяемой данным видом химического анализа (рис. 4, табл. 1, 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, цвет плагиоклаз-амазонита определяется не центрами изоморфного вхождения атомов меди в структуру плагиоклаза, как это представлялось ранее (Руденко, Вохменцев, 1969; Руденко и др., 1975), а микровключениями и прожилками

Таблица 1. Содержание химических элементов в минеральных включениях хризоколлы в плагиоклаз–амазоните (мас. % по данным ЭДС-анализа)

Table 1. Contents	of chemical eleme	nts in inclusions	of chrysocolla in pla	gioclase–amazonite (v	vt %, ac-
cording to EMF-a	nalysis)				

Номер анализа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	CuO	Сумма
004	30.33	5.3	0.33	0	0.71	41.77	78.44
005	33.08	12.08	7.62	1.03	0.55	33.4	87.76
006	34.59	4.93	0	0	0.66	43.04	83.22
007	29.83	6.88	0	0	0.69	39.06	76.46

Минерал	Номер анализа	Fe	S	Cu	Сумма
Борнит	008	11.42	24.79	63.78	99.99
Халькозин	009	0	22.37	77.63	100
	010	0	20.47	79.53	100
	011	0	20.67	79.33	100
	012	5.19	23.01	71.79	99.99
Халькопирит	013	27.36	33.96	38.68	100
Борнит	014	11.19	25.47	63.34	100
Халькозин	015	0.47	20.88	78.65	100

Таблица 2. Содержание химических элементов в сульфидах меди и железа, ассоциирующих с плагиоклаз-амазонитом (мас. %, по данным микрозондового анализа)

плагиоклаз-амазонитом (мас. %, по данным микрозондового анализа) **Table 2.** Contents of chemical elements in copper and iron sulfides associating with plagioclase-amazonite (wt %, microprobe analysis data)

хризоколлы. Сам по себе бесцветный плагиоклаз выглядит окрашенным из-за того, что часть проникающих в него лучей отражается от множества мельчайших включений голубовато-зеленой хризоколлы, а другая часть, отраженная от микротрещин, такие включения просвечивает. Так что по своей природе окраска плагиоклаз-амазонита является аллохроматической и образно в какой-то степени сравнима с цветовым эффектом, создающимся при насыщении белой бумаги зеленым пигментом акварельной краски, микроскопические частицы которой также отражаются и просвечиваются на белом фоне. Естественно, с той разницей, что в плагиоклаз-амазоните белый фон, необходимый для просвечивания зеленых прожилков, создается отражением падающего на минерал света от открытых микротрещин в самом плагиоклазе. В этом смысле природу окраски плагиоклаз-амазонита образно можно выразить в таком сравнении, как "акварельный эффект".

В отношении генезиса плагиоклаз-амазонита ранее высказанные представления о его генетической связи с гидротермальным процессом низкотемпературного метасоматоза и медной сульфидной минерализации в плагиоклазовых пегматитах дополняются свидетельствами о непосредственной связи самого явления образования зеленой окраски в плагиоклазе с процессами гипергенного преобразования сульфидов меди. Очевидно, что в приповерхностных условиях при проникновении воды и кислорода в зоны сульфидной минерализации в сульфидах могли развиваться процессы окисления серы, железа, меди, происходило химическое разложение борнита, халькозина и других сульфидов с образованием в растворах сульфатов соответствующих элементов и серной кислоты. Повышение концентрации и химической активности таких растворов способствовало разложению плагиоклаза с образованием глинистых минералов и переходом в раствор части кремнезема (Morad et al., 2010).

Сочетание в поровых растворах всех этих компонентов вполне могло привести к обменным химическим реакциям. Железо, как относительно малоподвижный элемент по сравнению с медью, при этом будет оставаться в местах разложения сульфидов и связываться в виде гётита и других гидрооксидов этого элемента. Медь, как более подвижный компонент, в растворах вполне могла мигрировать по микропорам в стороны от мест разложения сульфидов в пегматитах. Также медь могла мигрировать в пегматиты из вмещающих их метаморфических пород, где также развивались процессы химического разложения сульфидов. Непосредственно в плагиоклазе, являющемся источником кремнезема, медь осаждалась в виде водного силиката меди хризоколлы. В принципе такое образование микровключений хризоколлы в плагиоклаз-амазоните, ответственных за "акварельный эффект" его амазонитовой окраски, может быть представлено следующими вариантами химического преобразования сульфидов железа и меди водой с участием кремнезема:

Результаты проведенных исследований, как и ранее высказанные суждения об аллохроматической природе окраски зеленого микроклина (амазонита) — дискретности и "акварельном эффекте" его окраски (Иванов, 2017), вполне согласуются с представлениями А.Н. Заварицкого и его последователей о вторичной природе зеленой окраски полевых шпатов и явления их "амазонитизации" (Вохменцев и др., 1989).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Голубовато-зеленая окраска плагиоклаза (плагиоклаз-амазонита) в пегматитах Северо-Байкальской мусковитовой провинции является аллохроматической. Она обусловлена эффектом отражения и просвечивания микровключений хризоколлы, образовавшихся в результате гипергенного химического изменения плагиоклаза и сульфидов меди, проявившегося в приповерхностных условиях выветривания пегматитовых тел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Вохменцев А.Я., Остроумов М.Н., Марин Ю.Б., Попов В.А., Таращан А.Н., Шмакин Б.М. Амазонит. М.: Недра, **1989**. 192 с.

Лир Ю.В., Никитин Д.В., Тутакова А.Я. Структуры пегматитовых полей // Записки Горного института. **2011**. Т. 194. С. 72–78.

Иванов М.А. Фации мусковитовых пегматитов Сибири (Северо-Байкальская и Восточно-Саянская провинции). СПб.: Санкт-Петербургский горный ин-т, **1999**. 117 с.

Иванов М.А. Дискретность окраски амазонита / Мат. Юбилейного съезда Российского минералогического общества "200 лет РМО". СПб.: ЛЕМА, **2017**. Т.1. С. 214–216.

Руденко С.А., Вохменцев А.Я. Плагиоклаз-амазонит // ДАН СССР. 1969. Т. 184. № 2. С. 422-434. Руденко С.А., Вохменцев А.Я., Романов В.А., Соррокин Н.Д. Условия образования и происхождение окраски плагиоклаз-амазонита / Физика минералов и проблемы типоморфизма

Мат. Всесоюзн. конф. 1975 г. **1976**. С. 103–108.

An Aquarelle Effect in Colouring of "Plagioclase-Amazonite"

M. A. Ivanov^{*a*}, *, E. A. Vasilev^{*a*}, and O. L. Galankina^{*b*}

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia ^bInstitute of Geology and Geochronology of Precambrian, Saint Petersburg, Russia *e-mail: ivan@spmi.ru

The term "plagioclase-amazonite" has been for the first time put in application by S.A. Rudenko and A.Ya. Vokhmentsev in 1969 as the name for bluish-green variety of oligoclase. The article analyses location of bluish-green oligoclase (plagioclase-amazonite) in plagioclase pegmatites of the North-Baikal muscovite-bearing province. Origin of the mineral colouring was studied by optical and electron microscopic, spectroscopic (Raman) and electron microprobe methods. It has been found that the mineral color is not determined by the nonisomorphic incorporation of copper atoms into its structure, as it was assumed previously, but has an allochromatic nature due to the effect of reflection and transmission by multiple microinclusions of chrysocolla formed while hypergenic alteration of bornite, chalcosine, and other copper sulfides in near-surface conditions of chemical weathering of pegmatite bodies. *Keywords:* plagioclase-amazonite, plagioclase pegmatites, chalcopyrite, bornite, chalcosine, chrysocolla, aquarelle effect

REFERENCES

Coccato A., Bersani A., Coudray A., Sanyova J., Moens L., Vandenabeele P. Raman spectroscopy of green minerals and reaction products with an application in Cultural Heritage research. *J. Raman spectr.* **2016.** Vol. 47. N 12. P. 1429–1443.

Frost R.L., Xi Y. Is chrysocolla $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)4 \cdot nH_2O$ related to spertiniite Cu(OH)2? - A vibrational spectroscopic study. *Vibrational Spectr.* **2013**. Vol. 64 P. 33–38.

Hofmeister A.M., Rossman G.R. A spectroscopic study of irradiation coloring of amazonite: Structurally hydrous, Pb-bearing feldspar. Amer. Miner. 1985. Vol. 70. P. 794–804.

Ivanov M.A. Discontinuity in the amazonite coloring. Proc. 200-anniversary Russian Mineralogical Society meeting. Saint-Petersburg, **2017**. Vol. 1. P. 214–216 (*in Russian*).

Ivanov M. A. Facies of the muscovite pegmatite (North-Baikal East-Sayan provinces). Saint-Petersburg, **1999**. 117 p. (*in Russian*).

Lir Yu.V., Nikitin D.V., Tutakova A.Y. The pegmatite fields structures. *J. Mining Inst.* **2011.** Vol. 194. P. 72–78 (*in Russian*).

Morad S., El-Ghali M.A.K., Caja M.Á. et al. Hydrothermal alteration of plagioclase in granitic rocks from Proterozoic basement of SE Sweden. Geol. J. 2010. Vol. 45. N 1. P. 105–116.

Ostroumov M., Banerjee A. Typomorphic features of amazonitic K-feldspar from the Keivy granitic pegmatite (Kola Peninsula, Russia). Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitt. 2005. Vol. 85. P. 89–102.

Petrov I., Mineeva R.M., Bershov L.V., Agel A. EPR of [Pb–Pb]³⁺ mixed valence pairs in amazonite-type microcline. *Amer. Miner.* **1993**. V. 78. N 5–6. P. 500–510.

Rudenko S.A., Vokhmentsev A.J., Romanov V.A., Sorokin N.D. Formation and colouring of plagioklase-amazonite. Proc. Conf. Physics of minerals and origin problems. **1976.** P. 103–108 (in Russian).

Rudenko S.A., Vokhmentsev A.J. Plagioklase-amazonite. Dokl. USSR Acad. Sci. 1969. Vol. 184. P. 422–424 (in Russian).

Santos G.L., Watanabe E.T.F., de Araújo Neto J.F. et al. Mineralogical characterization of amazonites from Serra do Pinheiro, Sertânia (Pe), Brazil. Estudos Geológicos. 2017. Vol. 27. P. 95–107.

Vokmentsev A.J., Ostrooumov M., Marin Yu.B., Popov V.A., Taraschan A.N., Schmakin B.M. Amazonite. Moscow: Nedra, **1989**. P. 151–161 (*in Russian*).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ СиМо₃O₁₀ · H₂O

© 2021 г. д. чл. Р. М. Исмагилова^{1, *}, д. чл. Е. С. Житова^{1, 2}, А. А. Золотарёв¹, В. В. Шиловских¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия *e-mail: rezeda.m.ismagilova@gmail.com

> Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 02.02.2021 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

Кристаллы CuMo₃O₁₀ · H₂O получены методом гидротермального синтеза в результате реакции (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и Cu(CH₃COO)₂ в течение 7 сут при T = 220 °C. Данные порошковой рентгенографии в широком интервале температур показали, что изучаемая фаза стабильна в интервале от -180 до 300 °C. Термическое расширение соединения анизотропное, коэффициенты термического расширения при T = 100 °C составляют $\alpha_a = 28.5$, $\alpha_b = 6.1$ и $\alpha_c = 13.3$ °C⁻¹. По данным монокристальной рентгеновской дифракции при разных температурах были проанализированы структурные изменения. Анизотропия теплового поведения определяется цепочечным типом структуры и угловыми деформациями, выраженными в изменении межатомных углов в октаэдре CuO₆ и межполиэдрических углов между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками. В работе приводится сравнение высокотемпературного поведения соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O и химически близких ему молибдатов меди – линдгренита, ссеничита и купромолибдита.

Ключевые слова: соединения меди и молибдена, тримолибдаты, термическое расширение, динамика кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0869605521020076

введение

Водные тримолибдаты переходных металлов образуют группу соединений, общая формула которых может быть записана как $MeMo_3O_{10} \cdot nH_2O$, где Me = Co, Ni, Zn и Cu, a n = 1-9 (Tian et al., 2004; Surga, Hodorowicz, 1988). Основной структурной единицей тримолибдатов являются цепочки $_{\infty}[Mo_3O_{10}^{2-}]$, состоящие из октаэдров MoO_6 . Соединения с тройными молибдатными цепочками активно используются в инженерии материалов, например при создании гибридных соединений меди и молибдена с органическими анионами (Senchyk et al., 2014; Lysenko et al., 2016; Wang et al., 2016). Помимо этого, интерес вызывают каталитические (Tian et al., 2004; Senchyk et al., 2014; Lasocha et al., 1997) и магнитные (Senchyk et al., 2014; Konieczny et al., 2014) свойства этих соединений.

Настоящая работа направлена на изучение термического расширения и стабильности соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$, которое впервые было получено и описано Ч. Тианом с соавторами (Tian et al., 2004). Термическое разложение и структурная роль воды в три-

молибдатах CoMo₃O₁₀ · 5H₂O, NiMo₃O₁₀ · 5H₂O, ZnMo₃O₁₀ · 5H₂O, ZnMo₃O₁₀ · 3.75H₂O и CuMo₃O₁₀ · 5H₂O были изучены в работе В.Дж. Сурга и С.А. Ходоровича (Surga, Hodorowicz, 1988). В настоящей работе рассматриваются основные термические структурные деформации, характерные для соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O, что может быть полезно для исследований в области дизайна материалов ввиду эквивалентности термических и химических деформаций, связанных с изменением размера катиона.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы. Кристаллы соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O были получены методом гидротермального синтеза. Исходная смесь, состоящая из 10 мл дистиллированной воды, 0.618 г молибденовокислого аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O и 0.181 г ацетата меди (II) Cu(CH₃COO)₂, помещалась в автоклав с тефлоновой капсулой, который в течение 7 сут выдерживался при температуре 220 °C. В результате эксперимента были получены удлиненные красно-коричневые кристаллы соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O размером до 3 мм в длину. Метод гидротермального синтеза данного соединения с использованием (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, CuSO₄ · 5H₂O и HCl был описан ранее в работе Ч. Тиана с соавторами (Tian et al., 2004).

Химический состав. Химический состав полученного соединения был определен на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащенном аналитической энергодисперсионной приставкой (EDX) X-Max 20 (U = 20 кВ, I = 1.5 нА, диаметр пучка 5 мкм). Исследование проводилось на полированном образце, напыленном углеродом. В качестве стандартов использовались металлический молибден (Mo), медь (Cu), CaSiO₃ (O). Расчет коэффициентов атомов в формуле проводился по сумме катионов (Cu + Mo = 4).

Высокотемпературная и низкотемпературная рентгенография. Высокотемпературное и низкотемпературное исследование соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O проводилось на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенном высокотемпературной камерой Rigaku SHT 1500 и низкотемпературной камерой Rigaku R-300. Высокотемпературная рентгенография проводилась с использованием излучения CuK α ($\lambda = 1.5406$ Å), в температурном интервале от 25 до 900 °C с шагом 25 °C и скоростью нагрева 5 °C/мин. Образец выкладывался на платиновую подложку. Для низкотемпературной съемки использовалось излучение Со $K\alpha$ ($\lambda = 1.7890$ Å), исследование проводилось в температурном интервале от -100 до 180 °C, с шагом 20 °C и скоростью нагрева 5 °C/мин. Образец выкладывался на медную подложку. В обоих случаях образец растирался в корундовой ступке. Рефлексы регистрировались в диапазоне углов 2 Θ от 5° до 70°. Уточнение параметров элементарной ячейки выполнялось методом Ритвельда с использованием пакета программ Topas 4.2 (Bruker-AXS, 2009) и ранее предложенной структурной модели (Tian et al., 2004). Расчет коэффициентов термического расширения проводился в программе Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014).

Монокристальная рентгеновская дифракция при различных температурах. С целью изучения структурных деформаций, вызванных изменением температуры, было проведено исследование кристаллической структуры полученного соединения при температурах –73, –48, –23 и 2 °С. Исследование проводилось с помощью монокристального дифрактометра Agilent Technologies Xcalibur Eos, оснащенного низкотемпературной приставкой Oxford Cryosystems Cryostream. Монокристальные съемки проводились с использованием монохроматического излучения Мо $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), в диапазоне углов 20 от 5° до 60°, с шагом съемки 1° и экспозицией 20 с. Данные обрабатывались с использованием программного комплекса CrysAlisPro Agilent Technologies (Agilent Technologies, 2012), поправки на поглощение вводились эмпирически посредством алго-

Компонент, мас. %	Исследуемое соединение	Теоретический состав				
CuO	15.16	15.03				
MoO ₃	81.11	81.57				
H ₂ O*	3.40	3.40				
Сумма	99.67	100.00				
Коэффициенты в формуле (Cu + Mo = 4)						
Cu	1.01	1.00				
Mo	2.99	3.00				
H ₂ O*	1.00	1.00				

Таблица 1. Химический состав синтетического соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ **Table 1.** Chemical composition of the synthetic compound $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$

* Рассчитано согласно данным структурного уточнения.

ритма SCALES ABSPACK. Кристаллические структуры были решены и уточнены при помощи программного комплекса ShelX (Sheldrick, 2015) в оболочке Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Расчет межатомных углов для каждой температуры был выполнен в программе Vesta (Momma, Izumi, 2011). Окончательные структурные модели включали координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов. Соответствующие cif-файлы загружены в базу данных CCDC/FIZ под номерами 2050104 (-73 °C), 2050105 (-48 °C), 2050106 (-23 °C), 2050107 (2 °C).

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). ДСК и ТГА кривые были записаны для синтезированного соединения с использованием прибора для синхронного термического анализа DSC/TG Netzsch STA 449 F3 в интервале температур от 30 до 900 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в Ar атмосфере.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Идентификация фаз. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, усредненные по 29 измерениям, представлены в табл. 1. Кристаллы гомогенны, химическая зональность и примеси не обнаружены. Эмпирическая формула соединения может быть записана как $Cu_{1.01}Mo_{2.99}O_{10} \cdot H_2O$. Методом порошковой рентгенографии исследуемое вещество было идентифицировано как $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ (ICCD # 01-073-4569), примесные фазы не были обнаружены. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*, параметры элементарной ячейки *a* = 8.608(2), *b* = 7.582(2), *c* = 13.690(3) Å, *V* = 893.57 Å³, Z = 4 (Tian et al., 2004).

Кристаллическая структура. В кристаллической структуре CuMo₃O₁₀ · H₂O атомы молибдена занимают две симметрично независимые позиции, с соотношением *Mo1* : *Mo2* = = 1 : 2. Октаэдры *Mo1*O₆ и *Mo2*O₆, соединяясь по ребрам, образуют тримолибдатные цепочки ∞ [{Mo₃O₁₀}^{2–}], вытянутые вдоль оси *b* (рис. 1, *a*). Эти цепочки объединяются в трехмерную каркасную постройку посредством октаэдров CuO₆, каждый из которых соединяется с тремя тримолибдатными цепочками через общие атомы кислорода (рис. 1, *b*). Кроме того, в кристаллической структуре изученного соединения можно выделить медно-молибденовые ленты ∞ [{CuMo₃O₁₀}^{2–}], вытянутые вдоль оси *a* (рис. 1, *b*). Такие ленты образованы тремя реберносвязанными октаэдрами *Mo1*O₆ и *Mo2*O₆ (*Mo1* : *Mo2* = = 1 : 2), каждый из которых, в свою очередь, имеет общую вершину с одним октаэдром CuO₆. Между собой такие ленты связаны через общие ребра молибденовых октаэдров. Стоит отметить, что атом Cu окружен четырьмя близкими атомами кислорода с расстояниями Cu–O в интервале от 1.882 до 2.172 Å и двумя атомами кислорода (O5), расположенными на расстоянии 2.977 Å от атома Cu (при T = 200 K). Окружение атома Cu рассматривается как октаэдрическое, что согласуется с установленной верхней границей расстояний в медно-кислородных полиэдрах величиной в 3 Å (Burns, Hawthorne, 1995). Помимо сильного искажения длин связей, октаэдр CuO₆ также испытывает существенное угловое искажение.

Молекулы воды расположены в пустотах между тримолибдатными цепочками и октаэдрами CuO₆ (рис. 1, e). Атом кислорода молекулы воды (O8) находится в частной кристаллографической позиции, а позиции атомов водорода разупорядочены. Кристаллографические данные и условия рентгеноструктурного анализа для каждой температуры приведены в табл. 2.

Данные монокристальной рентгеновской дифракции показывают стабильность структуры исследованного соединения в температурном интервале от –73 до 2 °C.

Поведение соединения CuMo₃**O**₁₀ · **H**₂**O при нагревании.** При повышении температуры соединение CuMo₃**O**₁₀ · **H**₂**O** устойчиво до 300 °C. При низких температурах (от –100 до 300 °C) дифракционная картина не претерпевает существенных изменений (рис. 2, *a*, *b*). При более высокой температуре (от 300 до 325 °C) интенсивность дифракционных максимумов существенно снижается (рис. 2, *a*), после чего происходит разложение исследуемого соединения с образованием MoO₃ [ромбическая сингония, *Pbnm*, *a* = 3.92(4), *b* = 13.94(10), *c* = 3.66(2) Å, ICDD # 00-035-0609] и α-CuMoO₄ [триклинная сингония, *P*-1, *a* = 6.7880(3), *b* = 8.3717(4), *c* = 9.9036(3) Å, α = 96.889(3), β = 107.012(2), $\gamma = 101.128(2)^\circ$, ICDD # 01-085-1530]. Рассчитанные методом Ритвельда параметры элементарной ячейки соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O при различных температурах приведены в табл. 3 и на рис. 3. Коэффициенты уравнений аппроксимации параметров элементарной ячейки от температуры даны в табл. 4. Рассчитанные коэффициенты термического расширения представлены в табл. 5.

Термическое расширение исследуемого соединения анизотропно (рис. 4). Максимальное тепловое расширение происходит вдоль оси a, а направление минимального термического расширения соответствует оси b. При этом значение среднего коэффициента термического расширения α_c увеличивается с ростом температуры (рис. 4, табл. 5).

На кривых ДСК и ТГА (рис. 5) наблюдаются два значительных тепловых эффекта, обнаруженных в температурных интервалах: (I) от 340 до 420 °C, который проходит с потерей массы ~3.20 мас. % и (II) свыше 600 °C, проходящий с экспоненциальной потерей массы на ~22.67 мас. %. Первый тепловой эффект соответствует дегидратации и разложению соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O, причем потеря массы соответствует содержанию H₂O в исследуемом соединении. Второй эффект, по всей видимости, связан с разложением α -CuMoO₄.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что в интервале от -100 до ~300 °C (температуры разложения) соединение CuMo₃O₁₀ · H₂O не испытывает фазовых переходов. Воздействие температуры нивелируется деформациями кристаллической структуры, которые находят отражение в анизотропии термического поведения, а их более детальный анализ возможен путем анализа изменений структурно-геометрических параметров при повышении температуры.

ОБСУЖДЕНИЕ

Данные низкотемпературной и высокотемпературной порошковой терморентгенографии, а также монокристальной рентгеновской дифракции хорошо согласуются между собой, отражая общую тенденцию теплового расширения CuMo₃O₁₀ · H₂O (рис. 3). Направление максимального теплового расширения соответствует оси a, минималь-

95



Рис. 1. Кристаллическая структура соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O: a – тримолибдатная цепочка [{Mo₃O₁₀}^{2–}]_{∞}; δ – соединение тримолбдатных цепочек посредством октаэдров CuO₆, медно-молибденовые ленты [Cu-Mo₃O₁₀]_{∞}; e – расположение молекул воды.

Fig. 1. Crystal structure of the CuMo₃O₁₀ · H₂O compound: $a - [\{Mo_3O_{10}\}^{2-}]_{\infty}$ building chain of trimolybdates; δ - connection of trimolybdate chains by CuO₆ octahedron and copper-molybdenium ribbons [CuMo₃O₁₀] $_{\infty}$; e - location of H₂O molecules.

ного — оси *b*, т.е. параллельно протяженности тримолибдатных цепочек, являющихся жесткой структурной единицей. Стоит отметить, что в плоскости *ac*, перпендикулярной тримолибдатным цепочкам, термическое расширение строго анизотропно (рис. 4). Для интерпретации анизотропии термического поведения соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ был выполнен анализ межатомных длин и углов связей по данным монокристальной рентгеновской дифракции при различных температурах.

1					
Температура съемки, °С	-73	-48	-23	2	
	Кристаллографи	ческие данные			
Сингония		Ромби	ческая		
Пространственная группа		Pni	ma		
<i>a</i> , Å	8.617(1)	8.596(1)	8.595(1)	8.602(1)	
<i>b</i> , Å	7.594(1)	7.595(1)	7.596(1)	7.598(1)	
<i>c</i> , Å	13.681(1)	13.684(1)	13.689(1)	13.692(1)	
$V, Å^3$	895.2(1)	893.4(1)	893.8(1)	894.9(1)	
Плотность, г/см ⁻³	3.928	3.936	3.9338	3.929	
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	6.496	6.509	6.506	6.499	
	Условия	съемки	I	1	
Излучение, длина волны, Å		Μο <i>Κ</i> α (λ =	= 0.71073)		
Угол 2θ, °	5.588-59.978	5.596-59.996	5.6-60	5.592-59.988	
Диапазоны h, k, l	$\begin{array}{c} -12 \rightarrow 10, \\ -10 \rightarrow 4, \\ -19 \rightarrow 9 \end{array}$	$\begin{array}{c} -12 \rightarrow 11, \\ -10 \rightarrow 4, \\ -19 \rightarrow 9 \end{array}$	$\begin{array}{c} -13 \rightarrow 12, \\ -11 \rightarrow 5, \\ -21 \rightarrow 9 \end{array}$	$-11 \rightarrow 12, \\ -4 \rightarrow 10, \\ -19 \rightarrow 9$	
Всего рефлексов	3435	3418	4269	3423	
Всего независимых рефлексов (R_{int})	1398 (0.0176)	1392 (0.0190)	1393 (0.0186)	1394 (0.0182)	
Независимые рефлексы с $F > 4\sigma(F)$	1290	1292	1286	1279	
Па	араметры уточн	ения структуры	Į.	•	
Метод уточнения	Метод наименьших квадратов F ²				
Весовые коэффициенты <i>a</i> , <i>b</i>	$0.026000, \\ 1.061000$	0.025900, 0.166000	0.032237, 0.442543	0.029300, 0.0000	
Данные/фиксированные пара- метры/уточняемые параметры	1398/0/91	1392/0/91	1393/0/91	1394/0/91	
$R_1 [F \ge 2\sigma(F)], wR_2 [F \ge 2\sigma(F)]$	0.0206, 0.0487	0.0216, 0.0510	0.0225, 0.0543	0.0225, 0.0536	
R_1 , w R_2 (по всем данным)	0.0230, 0.0501	0.0240, 0.0520	0.0250, 0.0558	0.0253, 0.0551	
GooF	1.015	1.116	1.039	1.112	
Максимальный и минимальный пики на разностной карте элек- тронной плотности ($e^{A^{-3}}$)	0.62/-1.14	0.59/-1.31	0.68/-1.16	0.63/-1.25	

Таблица 2. Условия рентгеноструктурного анализа и кристаллографические параметры соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O по данным рентгеноструктурного анализа **Table 2.** Crystallographic parameters and data on the structure refinement for CuMo₃O₁₀ · H₂O com-

nound

Межатомные длины связи. Анализ изменения длин связей М-О (М – катион) в октаэдрах Mo1O₆, Mo2O₆ и CuO₆ выявил, в основном, несущественные изменения, которые при этом не находятся в прямой корреляции с термическим расширением изученного соединения. Наиболее значительные изменения по длинам связи представлены увеличением расстояния Cu-O4 и идентичным сокращением противоположной связи Cu-O7 на 0.029 Å. В меньшей степени проявляется растяжение связи Cu-O5 на 0.012 Å и сокращение противоположной связи Cu-O3 на 0.004 Å.

Межатомные углы. Анализ изменения межатомных углов проводился для внутриполиэдрических углов и углов на мостиковых атомах кислорода. Наиболее подвержены тепловому воздействию межатомные углы внутри октаэдра CuO₆ и межполиэдриче-



Рис. 2. Рентгенограммы: a – записанные в интервале температур от 25 до 900 °C, шаг 25 °C, I – CuMo₃O₁₀ · · H₂O, II – MoO₃ и α -CuMoO₄, III – MoO₃, Cu₃Mo₂O₉, Pt – обозначение пиков платиновой подложки; δ – записанные в интервале температур от -100 до 180 °C, Cu - обозначение пиков медной подложки. Fig. 2. X-ray diffraction patterns: a - in the temperature range 25–900 °C, step 25 °C, I – CuMo₃O₁₀ · H₂O, II – MoO₃ μ α -CuMoO₄, III – MoO₃, Cu₃Mo₂O₉, Pt – designation of the platinum substrate peaks; δ – in the range of temperature from -100 to 180 °C, Cu - designation of the copper substrate peaks.



▲ Данные монокристальной рентгенографии

• Данные высокотемпературной порошковой терморентгенографии

• Данные низкотемпературной порошковой терморентгенографии

Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O от температуры, полученные по данным рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной и высокотемпературной порошковой рентгенографии.

Fig. 3. Temperature dependences of the $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ unit-cell parameters obtained by single-crystal X-ray diffraction data, low- and high-temperature powder X-ray diffraction data.

<i>T</i> , °C	a, Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
-100	8.5886(3)	7.5802(4)	13.6758(5)	891.59(6)
-80	8.5897(3)	7.5806(4)	13.6766(5)	892.76(6)
-60	8.5921(3)	7.5816(4)	13.6772(5)	893.37(6)
-40	8.5944(3)	7.5814(4)	13.6788(5)	894.19(7)
-20	8.5994(3)	7.5841(4)	13.6840(5)	894.97(8
0	8.6038(3)	7.5845(4)	13.6857(5)	894.88(6
20	8.6088(3)	7.5856(4)	13.6883(5)	896.20(8)
25	8.6127(4)	7.5886(5)	13.6932(6)	895.69(6
40	8.6136(3)	7.5858(3)	13.6910(5)	897.18(8)
50	8.6190(4)	7.5910(5)	13.6976(7)	897.01(6
60	8.6187(3)	7.5863(3)	13.6944(5)	898.02(8)
75	8.6248(4)	7.5920(5)	13.7016(7)	897.79(6)
80	8.6256(3)	7.5891(3)	13.6987(5)	898.61(6)
100	8.6308(4)	7.5918(5)	13.7053(7)	898.80(8
100	8.6312(3)	7.5887(4)	13.7024(5)	899.57(6)
120	8.6365(3)	7.5889(4)	13.7062(5)	899.45(8)
125	8.6359(4)	7.5920(5)	13.7088(7)	900.67(6
140	8.6416(3)	7.5899(4)	13.7110(5)	900.94(8
150	8.6418(4)	7.5904(5)	13.7122(7)	901.11(6)
160	8.6476(3)	7.5915(4)	13.7155(5)	902.01(8
175	8.6484(4)	7.5934(4)	13.7190(7)	903.35(8
180	8.6512(3)	7.5910(4)	13.7175(5)	903.86(8

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O при различных тем-пературах (по данным порошковой рентгенографии)

Таблица 4. Коэффициенты уравнений аппроксимации зависимостей параметров элементарной ячейки соединения $CuMo_3O_{10}$ · H₂O от температуры, рассчитанные в программе Thermal Expansion Visualizing (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014)

7.5948(4)

7.5969(5)

7.5952(5)

7.5978(6)

7.5975(6)

13.7231(7)

13.7296(7)

13.7319(7)

13.7404(7)

13.7476(8)

905.74(9)

907.3(1)

891.59(6)

892.76(6)

893.37(6)

8.6545(4)

8.6609(4)

8.6662(4)

8.6760(4)

8.6868(4)

200

225

250

275

300

Table 4. Coefficients of approximation equations for dependences of unit-cell parameters on the temperature, calculated by Thermal Expansion Visualizing software (TEV) (Langreiter, Kahlenberg, 2014)

Параметры элементар- ной ячейки	п	<i>p</i> ₀	$p_1 T \times 10^{-3}$	$p_2 T^2 \times 10^{-6}$	R^2
<i>a</i> , Å	1	8.606(1)	2.5(1)	-	0.99
b, Å	1	7.585(1)	0.5(1)	—	0.90
<i>c</i> , Å	2	13.687(1)	1.4(1)	1.9(3)	0.99

n – порядок аппроксимации, T – температура, R^2 – коэффициент детерминации для a, b, c, зависимость параметров элементарной ячейки от температуры описывается уравнением $f(T) = p_0 + p_1 T \times 10^{-3} + p_2 T^2 \times 10^{-6}$.

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения (°С⁻¹), ×10⁻⁶ для соединения CuMo₃O₁₀· H₂O (коэффициенты $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ описывают тепловое расширение вдоль осей *a*, *b*, *c* соответственно, а α_V – объемное расширение)

<i>T</i> , °C	α _a	α_{b}	α_{c}	$\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$	$\alpha_{max}/\alpha_{min}$
-100	28.7	6.1	7.9	42.7	4.7
0	28.6	6.1	10.6	45.3	4.7
100	28.5	6.1	13.3	47.9	4.7
200	28.4	6.0	16.0	50.4	4.7
300	28.4	6.0	18.7	53.1	4.7

Table 5. Coefficients of thermal expansion (°C⁻¹), ×10⁻⁶ for CuMo₃O₁₀ · H₂O (coefficients α_a , α_b , and α_c depict the thermal expansion along the axes *a*, *b* and *c*, respectively, and α_V depicts the volume expansion)

ские углы на мостиковых атомах кислорода между полиэдрами CuO_6 и $Mo2O_6$, CuO_6 и $Mo1O_6$ (рис. 6).

Динамика изменения углов октаэдра CuO_6 . С ростом температуры геометрия октаэдра CuO₆ изменяется следующим образом: происходит сокращение угла O5–Cu–O5 на 0.8° и одновременное приращение противоположного угла O3–Cu–O3 на 0.9°, что, тем не менее, не имеет прямой корреляции с характером анизотропии теплового расширения. В свою очередь, параллельно оси *с* происходит сокращение следующих углов: O3–Cu–O5 на 0.3°; O4–Cu–O3 на 0.6°; O7–Cu–O5 на 0.4° и O4–Cu–O7 на 1.5°. В то же время, вдоль оси *а* наблюдается сокращение угла O4–Cu–O5 на 1.1°, которое, однако, нивелируется более мощным растяжением противоположного ему угла O3– Cu–O7 на 1.7°. Такие структурные деформации внутри октаэдра CuO₆ в совокупности влияют на анизотропию теплового расширения в плоскости *ac*, вызывая растяжение структуры вдоль оси *a* и существенно ослабляя растяжение вдоль оси *c* (рис. 7, *a–6*).

Динамика изменения смежных углов CuO_6 и MoO_6 . Углы на мостиковых атомах кислорода между октаэдрами CuO_6 и MoO_6 в различной степени испытывают растяжение: Cu-O3-Mo2 на 0.5°, Cu-O4-Mo1 на 0.7°, Cu-O5-Mo2 на 0.8° и Cu-O7-Mo1 на 1.2°. Данные шарнирные деформации способствуют "распрямлению" медно-молибденовой ленты. При этом увеличение углов Cu-O3-Mo2 и Cu-O7-Mo1 вдоль кристаллографического направления *a* определяет направление максимального теплового расширения (рис. 7, *a*-*в*). Отмеченное выше растяжение углов Cu-O5-Mo2 и Cu-O5-Mo2 и Cu-O4-Mo1 способствует расширению структуры вдоль оси *c* (направление со средним коэффициентом теплового расширения). А наименьшее тепловое расширение определяется направлением тримолибдатных цепочек (вытянутых вдоль оси *b*), не испытывающих значимые структурные изменения длин связей и межатомных углов (рис. 6; рис. 7, *z*-*e*).

Значительное увеличение коэффициента термического расширения α_c с ростом температуры, вероятно, связано с увеличением гибкости медных октаэдров и их соединения с молибденовыми октаэдрами, что отражается в изменении углов O–Cu–O и Cu–O–Mo. При этом наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения α_a и α_b остаются практически неизменными в температурном интервале от –100 до 300 °C (рис. 4, табл. 5).

По результатам исследования показано, что тримолибдатные цепочки представляют собой жесткие структурные блоки и определяют направление минимального расширения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$. Наиболее подвержены воздействию высоких температур медные октаэдры и сочленения между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками: октаэдры CuO_6 испытывают угловые деформации, а сочленения — шарнирные, представленные в виде изменения межполиэдрических углов на мостиковых ато-



Рис. 4. Корреляция кристаллической структуры и фигур коэффициентов термического расширения при разных температурах для CuMo₃O₁₀ · H₂O.

Fig. 4. Correlation of crystal structure and figures of thermal expansion coefficients at different temperatures, as related to the $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ compound.



Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА), записанные для CuMo₃O₁₀ · H₂O в интервале температур от 30 до 900 °C. **Fig. 5.** Curves of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) recorded for the CuMo₃O₁₀ · H₂O in the temperature range from 30 to 900° C.



Рис. 6. Изменение межатомных углов О-Сu-O, О-Мо-O и Мо-O-Сu в зависимости от температуры. **Fig. 6.** Change of interatomic angles О-Cu-O, О-Мо-O and Мо-O-Cu (°) as depending on temperature.



Рис. 7. Схема изменения межатомных углов в структуре соединения $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$ в плоскости *ac*: *a* – меньше, чем на 1°; *b* – больше, чем на 1°; *b* – фигура коэффициентов термического расширения при температуре 0 °C; и в плоскости *bc*: *c* – меньше, чем на 1°; *d* – больше, чем на 1°; *e* – фигура коэффициентов термического расширения при температуре 0 °C.

Fig. 7. Scheme of changes of interatomic angles in crystal structure of the CuMo₃O₁₀ · H₂O compound in the *ac* plane: $a - \text{less than } 1^\circ$; $\delta - \text{more than } 1^\circ$; e - figure of the thermal expansion coefficients at 0 °C; and in the *bc* plane: $e - \text{less than } 1^\circ$; $\partial - \text{more than } 1^\circ$; e - figure of the thermal expansion coefficients at 0 °C.

мах кислорода. Данные деформации определяют направления максимального (растяжение углов O3–Cu–O7, Cu–O3–Mo2 и Cu–O7–Mo1) и среднего (сокращение углов O3–Cu–O5, O4–Cu–O3, O7–Cu–O5 и O4–Cu–O7 при одновременном растяжении углов Cu–O5–Mo2 и Cu–O4–Mo1) термического расширения. Полученные результаты также свидетельствуют о некоторой структурной гибкости сочленения тримолиб-

датных цепочек и возможности получения соединений, в которых медь изоморфно замещена другим двухвалентным катионом.

Сравнение с минералами Си и Мо. Интересно также сравнить результаты этой работы с недавно полученными нами данными для молибдатов меди: линдгренита $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, ссеничита $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$ и купромолибдита $Cu_3O(MoO_4)_2$ (Ismagilova et al., 2019). Так, для линдгренита, ссеничита и купромолибдита термическое расширение определялось анизотропией длин связей в медных полиэдрах (приращение длинных связей в результате нагрева было существенно сильнее приращения коротких) и преимущественной ориентацией длинных связей Сu–O (в случае, когда длинные связи Cu–O однонаправленные — анизотропия термического расширения проявлена сильнее). Похожие данные по прямой корреляции между анизотропией термического расширения и ориентацией длинных и коротких связей в медных полиэдрах были получены и для арсената Cu и Na, брадачекита, NaCu₄(AsO₄)₃ (Филатов и др., 2009).

Изученное в настоящей работе соединение CuMo₃O₁₀ · H₂O отличается от вышеуказанных молибдатов меди тем, что Мо шестикоординирован (расположен в октаэдре, а не в тетраэдре) и Мо сильно превалирует над Си. Термическое поведение соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O принципиально отличается от такового для линдгренита, ссеничита и купромолибдита. Так, не обнаружено корреляции между термическим расширением соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O и распределением длин связей в медных, а также молибденовых октаэдрах. Напротив, анизотропия термического расширения соединения CuMo₃O₁₀ · H₂O определяется расположением тримолибдатных цепочек, угловыми деформациями в октаэдрах меди и шарнирными деформациями между медными октаэдрами и тримолибдатными цепочками. Таким образом, во всех изученных нами соединениях Си и Мо (линдгренит, ссеничит, купромолибдит и соединение CuMo₃O₁₀ · H₂O) медные полиэдры и сочленения таких полиэдров с жесткими структурными блоками оказались наиболее подвержены воздействию повышенных температур и влияли на анизотропию термического поведения, реализованную через изменение длин связей Cu-O (Ismagilova et al., 2019) или межатомных углов О-Cu-O и Cu -O-Mo (как показано в данной работе).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 20-35-90007 с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования" и "Геомодель". Авторы выражают благодарность С.В. Кривовичеву за ценные замечания и помощь в интерпретации экспериментальных данных, а также М.Г. Кржижановской за консультацию и помощь при проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Филатов С.К., Рыбин Д.С., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П. Тепловое расширение новых минералов – арсенатов брадачекита $NaCu4(AsO_4)_3$ и урусовита $Cu(AsAlO_5)$ // 3PMO. **2009**. № 1. С. 136–143.

High-Temperature Behaviour of the CuMo₃O₁₀ · H₂O Compound

R. M. Ismagilova^{*a*, *}, E. S. Zhitova^{*a*, *b*}, A. A. Zolotarev^{*a*}, and V. V. Shilovskikh^{*a*}

^aSaint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia ^bInstitute of Volcanology and Seismology, Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia *e-mail: rezeda.m.ismagilova@gmail.com CuMo₃O₁₀ · H₂O crystals have been obtained by hydrothermal synthesis as a result of reaction between (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O and Cu(CH₃COO)₂ at 220 °C during 7 days. The X-ray powder diffraction data in wide range of temperature have shown that the studied phase is stable within the range from –180 to 300 °C. Its thermal expansion is anisotropic, thermal expansion coefficients, calculated at T = 100 °C, are: $\alpha_a = 28.5$, $\alpha_b = 6.1$ and $\alpha_c = 13.3$ °C⁻¹. Structural changes have been analyzed by the structure refinement method based on the single-crystal X-ray diffraction data at different temperatures. Thermal expansion anisotropy is connected with the chain-structure type and the angle deformations caused by changes in inter-atomic angles in the CuO₆ octahedra and in inter-polyhedral angles between copper octahedron and trimolybdate chains. The high-temperature behavior of CuMo₃O₁₀ · H₂O is compared in the paper with behavior of chemically close copper molybdates – lindgrenite, szenicsite and cupromolybdate.

Keywords: copper and molybdenum compounds, trimolybdates, thermal expansion, dynamics of crystal structure

REFERENCES

Agilent Technologies. CrysAlisPro, Version 1.171.36.20, (release 27-06-2012). Santa Clara, California, USA, 2012.

Bruker-AXS. TopasV4.2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany, **2009**.

Burns P.C., Hawthorne F.C. Coordination geometry pathways in Cu²⁺ oxysalt minerals. Canad. Miner. **1995.** Vol. 33. P. 889.

Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341.

Filatov S.K., Rybin D.S., Krivovichev S.V., Vergasova L.P. Thermal expansion of new arsenate minerals, bradaczekite, NaCu₄(AsO₄)₃, and urusovite, Cu(AsAlO₅). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2009**. N 1. P. 136–143. (*in Russian,* English translation: Geol. Ore Deposit. **2009**. Vol. 51. N 8. P. 827–832).

Ismagilova R.M., Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Jahn–Teller distortion and thermal expansion anisotropy: temperature-dependent behavior of lindgrenite, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)_2$, szenicsite, $Cu_3(MoO_4)(OH)_4$, and cupromolybdite, $Cu_3O(MoO_4)_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2019**. Vol. 46. N 5. P. 437–447.

Konieczny P., Pelka R., Grzesiak-Nowak M., Szymańska A., Lasocha W., Wasiutynski T. Magnetic properties of transition metal molybdates. Acta Phys. Pol. A. 2014. Vol. 126. N 1. P. 250–251.

Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – A Program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals.* **2015.** Vol. 5. N. 1. P. 143-153.

Lasocha W., Surga W., Hodorowicz S., Schenk H. Crystal structure of the fibrillar zinc trimolybdate ZnMo₃O₁₀ · 3.75 H₂O by powder diffraction methods. *Cryst. Res. Technol.* **1997.** Vol. 32. N 3. P. 455–462.

Lysenko A.B., Senchyk G.A., Lukashuk L.V., Domasevitch K.V., Handke M., Lincke J., Krautscheid H., Ru-sanov E.B., Kräme K.W., Decurtin S., Liu S.H. Composition space analysis in the development of copper molybdate hybrids decorated by a bifunctional pyrazolyl/1,2,4-triazole ligand. *Inorg. Chem.* **2016.** Vol. 55. N 1. P. 239–250.

Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. N 6. P. 1272–1276.

Senchyk G.A., Lysenko A.B., Babaryk A.A., Rusanov E.B., Krautscheid H., Neves P., Valente A.A., Gonçalves I.S., Krämer K.W., Liu S.-X., Decurtins S., Domasevitch K.V. Triazolyl-based copper-molybdate hybrids: From composition space diagram to magnetism and catalytic performance. *Inorg. Chem.* **2014**. Vol. 53. N 19. P. 10112–10121.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELX. *Acta Crystallogr.* **2015**.Vol. C71. P. 3-8. *Surga W., Hodorowicz S.* Studies of fibrillar forms of Co(II) and Ni(II) trimolybdates. *Pol. J. Chem.* **1988.** Vol. 62. P. 85–89.

Tian C., Wang E., Li Y., Xu L., Hu C., Peng J. A novel three-dimensional inorganic framework: hydrothermal synthesis and crystal structure of $CuMo_3O_{10} \cdot H_2O$. *Solid State Chem.* **2004**. Vol. 177. P. 839–843.

Wang H.-Y., Shi T., Chen Y.-G. Synthesis, crystal structure and properties. Inorg. Chem. Commun. 2016. Vol. 70. P. 201–204.

ДИСКУССИИ, БИБЛИОГРАФИЯ, ОБЗОРЫ

К ВОПРОСУ О МЕСТЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ И МИНЕРАЛОИДОВ В ОБЩЕЙ СИСТЕМАТИКЕ МИНЕРАЛОВ

© 2021 г. д. чл. О. В. Мартиросян*

Геологический институт РАН, Пыжевский пер., 7, Москва, 119017 Россия *e-mail: mov@ginras.ru

> Поступила в редакцию 20.12.2020 г. После доработки 01.02.2021 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

Статья посвящена вопросу места веществ органического происхождения в общей систематике минералов. При рассмотрении некоторых аспектов истории минералогии дано объяснение причины исключения некристаллических органических веществ из минералогической классификации. Сделан вывод, что получение знаний о структуре и свойствах органических минералоидов поможет в построении их классификации по структурно-химическому принципу и, как следствие, понимании их места в минеральном царстве. Окончательное решение этого вопроса — дело будущего.

Ключевые слова: органические минералы и минералоиды, систематика минералов **DOI:** 10.31857/S086960552102009X

ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестно, что углерод взаимодействует практически со всеми элементами таблицы Д.И. Менделеева. Однако особый интерес представляют молекулярные системы, в которых преимущественно реализуются связи углерод—углерод.

С точки зрения кристаллографии подобные системы можно разбить на две группы: 1) системы, где атомы углерода в бесконечном трехмерном пространстве расположены регулярно, к ним относят природные и синтетические кристаллические соединения, такие как алмаз, графит, некоторые углеводороды, соли органических кислот;

2) системы из атомов углерода, расположенных регулярно лишь в объемах малых размеров. В качестве объектов, относящихся ко второй группе веществ, обычно рассматривают узкий круг твердых некристаллических образований — твердые битумы, неминеральные компоненты торфов, горючих сланцев, углей, ископаемые смолы и т.д. Причем многие из этих аморфных углеродистых веществ нельзя отнести к чисто углеродным веществам, поскольку они представляют собой смеси углеродной и водородной составляющих. Именно эти две группы веществ привлекает наше основное внимание и интерес к занимаемому ими месту в общей систематике минералов.

История изучения вопроса. Систематизация минералов и критерии, положенные в ее основу, изменялись по мере развития истории человечества и собственно минералогии. Как только человек научился поддерживать огонь, он начал разделять вещества на горючие и негорючие. Сформировались устойчивые представления, что горючие материалы обязательно имеют растительное или животное происхождение, в то время как песок, различные горные породы не поддерживали горение. Но были и исключения – сера, продукт неживой природы, входила в группу горючих веществ.

Выделение веществ органического происхождения в самостоятельную группу в классификациях еще со времен раннего средневековья большей частью осуществлялось по признаку горючести. В трактате "Книга исцеления" арабский ученый Авиценна (Абу-Али ибн-Сина, 980–1037) выделил угли, битумы, нефть, янтари, а вместе с ними алмаз, графит и, собственно, серу в отдельный класс "горючие тела". Таким образом, они являлись равноправными объектами минерального мира. Позднее, в значительной степени этому также способствовал авторитет Г.П. Бауэра, Агриколы (1494–1555), который приписывал неорганическое происхождение асфальту и янтарю (Agricola, 1546). Это сближение по признаку горючести продолжалось позднее вплоть до первой четверти XIX в. (Georgi, 1798; Hausmann, 1813; Werner, 1817; Hartmann, 1843).

После того, как в 1758 г. шведским химиком и минералогом А.Ф. фон Кронстедтом (1722–1765) было впервые высказано, что существенное значение для систематики минералов имеет присутствие в составе определенных химических элементов, т.е. минералы представляют собой химические соединения с определенным составом, появились классификации, которые основывались на принципах элементного состава (Naumann, 1828; Соколов, 1831; Матушевский 1870; Lapparent, 1899). В группу углерода и его соединений входили алмаз, графит, угли, янтарь, нефть и ее дериваты, а также соли органических кислот. Примечательно, что использование информации об элементном составе не дало оснований специально отделить (или исключить) класс горючих веществ, несмотря на то, что биогенное происхождение большинства их них, кроме серы и алмаза, было очевидно уже на тот момент. Заметим, что химические классификации вплоть до 1830-х гг. оставались господствующими.

Деление, положенное в основу современной систематики минералов как химических соединений, впервые было выражено шведским химиком Й.Я. Берцелиусом (1779—1848). Он четко разделил объекты минералогии на два класса: неорганический и органический. В последний входили: торф, лигнит, ископаемые смолы, элатерит, битумы, угли, соли органических кислот (Berzelius, 1819, р. 40). Алмаз, графит и антрацит были объединены в отдельную группу углерода.

Систематика Дж.Д. Дэна (1813—1895) разрабатывалась постепенно, и в 6-м издании "Системы минералогии" (Dana, 1920) он предложил классификацию минералов, в которой вещества органического происхождения были выделены в две отдельные группы: соли органических кислот и углеводороды (гартит, фихтелит, эвенкит, карпатит, идриалит), причем в последнюю группу входили и ископаемые смолы. При этом он отметил, что вещества из этой группы не очень укладываются в рамки чистой минералогии. Битумы и угли он рассматривал в качестве приложения к классу углеводородов.

Позднее во многих классификациях данная группа веществ выведена за их пределы в виде дополнения (Rammelsberg, 1860; Hintze, 1933). В отдельную группу простых веществ входили только графит и алмаз, а такие образования, как нефть, уголь и битумы, торф, горючие сланцы, уже не были включены в классификацию.

Дальнейшее развитие и укрепление химического и кристаллографического направления в минералогии постепенно привело к тому, что две крупные системы объектов (неорганических и органических) были исследованы весьма неодинаково. После разработки метода порошковой рентгенографии в 1916 г., стало понятно, что не все вещества, отнесенные в группу органических веществ, являются минералами. Однако основным интересом минералогов были вещества неорганического происхождения, как правило, с хорошей кристаллической структурой. Степень их изученности оказалась выше, чем веществ органического происхождения, в большинстве своем не имеющих кристаллической структуры. Причиной этого для последних послужил их сложный состав и трудности в установлении зависимости физических и химических свойств от особенностей состава и структуры. Эти обстоятельства сделали их изучение очень затрудненным и требующим особых методов исследования: в частности, столь высокоэффективный метод изучения минералов, как рентгеноструктурный анализ, оказался бесполезным для веществ с полимерной структурой.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ. ОРГАНИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ

Согласно современной номенклатуре минералов, утвержденной Международной Минералогической Ассоциацией (ММА), в числе кристаллических органических образований сохранены в основном: соли органических кислот, различные азотсодержащие соединения (амиды или имиды органических кислот или гетероциклов), некоторые алифатические углеводороды. В классификационных схемах они объединены в тип – "Органические соединения" (Strunz, Nickel, 2001; Булах и др., 2014). Эти объекты принято называть *органическими минералами* – твердые углеводороды или соли органических кислот с кристаллической структурой (Юшкин, 2009).

По данным минералогической таблицы Х. Штрунца и Э.Х. Никеля 10-го издания (Nickel-Strunz Classification – Organic compounds 10th edition, MinDat.org), таких минералов в кадастре минеральных видов насчитывается 51. Международная минералогическая ассоциация поддерживает данную базу данных. На данный момент к ним нужно добавить еще 8 (устное сообщение Е.Н. Котельниковой). У большинства из них определена кристаллическая структура. Трудность в конституционной расшифровке заключается в том, что очень многие органические минералы представляют собой дисперсные или изоморфные смеси и для них применение обычного монокристального метода рентгеноструктурного анализа становится невозможным.

В настоящее время для всех известных органических минералов разрабатывается систематика (Котельникова, 2019) на основе принципов, заложенных в классификации Х. Штрунца и Э.Х. Никеля (Strunz, Nikel, 2001) и данных, содержащихся в Кембриджском банке структурных данных (Cambridge Structural Database), который является всемирным хранилищем данных о кристаллических структурах низкомолекулярных органических и металлоорганических соединений.

Органические минералоиды. Невключение некристаллических органических веществ в систематику минералов обусловлено тем, что часть из них с конца 1920-х гг. была включена в группу *каустобиолитов* – горючих ископаемых (Харичков, 1911; Potonie, 1908; Вассоевич, Муратов, 1955). Этот термин в 1908 г. ввел немецкий палеоботаник и геолог Г. Потонье (1857–1913) для углей и горючих сланцев (Potonie, 1908), позднее он был распространен и на другие горючие ископаемые. Каустобиолиты принято разделять на группы: угольного (например, торфы, угли, горючие сланцы, янтарь) и нефтяного (нефть, асфальт и другие природные битумы) рядов (Потонье, 1934; Успенский и др., 1964). Заметим, что данный термин указывает на биогенное происхождение горючих ископаемых и не позволяет рассматривать в рамках данного учения природные органические вещества абиогенного происхождения.

В настоящее время вещества органического происхождения, не имеющие кристаллическую структуру, принято называть "*органическими минералоидами*". Термин "*минералоид*" впервые предложен Н. Недзведским в 1909 г. применительно к аморфным минералам (Niedzwiedzki, 1909). В 1917 г. А.Ф. Роджерс (Rogers, 1917) предложил использовать его для обозначения минералоподобных веществ неопределенного или переменного состава (гидрокарбонаты, стекла, смолы, озокерит, асфальт, угли). Данный термин определяется по-разному различными исследователями (Чухров, 1955; Бокий, 1989; Юшкин, 1989; Сидоренко, 2001). Принято считать, что минералоиды – твердые некристаллические природные вещества с некоторым постоянством состава (Попкова, 1984). Наиболее известные геологические объекты, относящиеся к органическим минералоидам – твердые битумы, озокерит, неминеральные компоненты торфов, горючих сланцев, углей, ископаемые смолы.
Для органических минералоидов, с появлением все более совершенных методов исследования, которые глубже проникают в структуру вещества и позволяют исследовать его более разнообразным и точным образом, установлено, что их структурная упорядоченность осуществляется на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Сформировались подходы к описанию данных организационных уровней. Но, несмотря на многолетние исследования, представления об их строении далеки от полноты и содержат много дискуссионных моментов. Кроме сложности структуры таких образований, это можно объяснить ограниченными возможностями методов исследования. Очевидно, что уточнение научных представлений в области структуры органических минералоидов требует дальнейших экспериментальных исследований и методических разработок. Это позволит в будущем использовать полученные знания для построения их классификации (отсутствующей на данный момент) по структурно-химическому принципу и, как следствие, понимания их места в минеральном царстве.

Сейчас они систематизируются в значительной степени условно, на основе, главным образом, геологической и генетической информации (Успенский и др., 1964). Тем не менее, до сих пор нет единой генетической классификации для всех органических минералоидов, которая сумела бы отразить в себе их генетические взаимоотношения с исходным органическим веществом, условиями образования. Сложность ее создания состоит в том, что генезис многих из них только косвенно связан с их свойствами, а методы, используемые при их изучении, в редких случаях дают непосредственные доказательства генетических отношений, в которых они находятся. Поэтому все известные генетические классификации органических минералоидов представляют собой в большинстве случаев схемы, базирующиеся обычно на их отдельных свойствах и процессах преобразования органического вещества.

В современной системе минералогического знания органические минералы и минералоиды рассматриваются в качестве объектов *органической минералогии* — науки "о природных твердых структурно упорядоченных соединениях углерода с водородом и другими элементами" (Юшкин, 2009, с. 7). Это интенсивно развивающееся в последние годы направление является полноправным разделом общей минералогии.

Помимо органических минералов и минералоидов объектами органической минералогии также являются: гетеромолекулярные кристаллические вещества (кристаллогидраты, кристаллосольваты, клатраты) и металлоорганические вещества.

Исследования в области органической минералогии проводятся в научных центрах и университетах Европы, США, Канады, Китая, Японии и России. В 1985 г. на форуме ММА в г. Идар-Оберштайн (ФРГ) была организована Рабочая группа по органическим минералам (WGOM), которую возглавил советский ученый С.С. Савкевич. В нее вошли представители 10 стран. Ныне ее главой является австрийский ученый Норберт Вавра (Norbert Vavra). В Советском Союзе Комиссия по органической минералогии была создана в 1986 г. На данный момент председателем Комиссии является д.г.-м.н. Е.Н. Котельникова (Санкт-Петербургский университет).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Один из стимулов развития минералогии и одна из основных задач минералогического изучения органических минералов и минералоидов — корреляция их состава, структуры и свойств, а также геологических факторов, вызывающих их образование и изменение. Решение этих задач имеет не только научный (построение классификации), но и практический интерес, поскольку открывает принципиально новые возможности их использования и переработки. Достоверные знания о составе и строении органических минералоидов крайне важны для решения фундаментальной научной проблемы — структурных связей некристаллического и кристаллического состояний вещества. Окончательное решение вопроса о систематическом положении органических минералоидов в минералогической классификации — дело будущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бокий Г.Б. Минеральные виды, минеральные индивиды, минералоиды / Минералоиды: Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры. Тез. докладов. Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, **1989**. С. 6.

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

Вассоевич Н.Б., Муратов В.Н. К вопросу о классификации и терминологии "каустобиолитов" // Тр. ВНИГРИ. Вып. 83. **1955**. С. 149–170.

Котельникова Е.Н. Систематика органических минералов / Мат. 5 Росс. совещания с международным участием по органической минералогии. Пущино: ИФХ и БПП РАН, **2019**. С. 52–53. *Матушевский А.И.* Краткий очерк минералогии. Варшава: тип. И. Гольдмана, **1870**. 257 с.

Попкова Т.Н. О некоторых структурно-энергетических принципах классификации минералов // ЗВМО. **1984**. Ч. 113. № 6. С. 683–696.

Потонье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов. Л., М.: ОНТИ, **1934**. 202 с.

Сидоренко Г.А. К сущности понятия "минералоид" / Некристаллическое состояние твердого минерального вещества: Мат. Международ. минерал. семинара. Сыктывкар: Геопринт, **2001**. С. 8–9.

Соколов Д.И. Новая система минералов // Горн. журнал. 1831. Ч. 4. № 12. С. 317–370.

Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов // Тр. ВНИГРИ. Вып. 230. 1964. 266 с.

Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 672 с.

Харичков К.В. Минералогия углерода или органическая минералогия. Учение о горючих (углеродистых) ископаемых. Тифлис, **1911**. 240 с.

Юшкин Н.П. Конденсированное некристаллическое состояние вещества литосферы / Минералоиды: Конденсированное некристаллическое состояние вещества земной коры: Тез. докладов. Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР, **1989**. С. 4–5.

Юшкин Н.П. Органическая минералогия: проблемы становления / Мат. 3 Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, **2009**. С. 7–8.

To The Question About Place of Organic Minerals and Mineraloids in the General Systematic Of Minerals

O. V. Martirosyan*

Geological Institute RAS, Moscow, Russia *e-mail: mov@ginras.ru

The article is devoted to the question of the place of organic origin compounds in the general systematic of minerals. Under consideration of some aspects in the history of mineralogy, there are explained reasons for excluding non-crystalline organic substances from mineralogical classification. It was concluded that obtaining knowledge about the structure and properties of the organic mineraloids will help in building their classification according to the structural-chemical principle and, as a consequence, understanding their place in the mineral kingdom. The final solution to this issue will be in the future.

Keywords: organic minerals, mineraloids, systematic of minerals

REFERENCES

Agricola G. De natura fossilum. Basileae, 1546. 256 p.

Berzelius J.J. Nouveau système de minéralogie. Paris: Chez Méquignon-Marvis, 1819. 314 p.

Bokiy G.B. Mineral species, mineral individuals, mineraloids. In: *Mineraloids: Condensed non-crys-talline state of the earth's crust: Abs.* Syktyvkar: Komi SC UB USSR Acad. Sci., **1989**. P. 6. (*in Russian*). Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint-Petersburg: SPbSU, **2014**. 133 p. (*in Russian*).

Chuhrov F.V. Colloids in the earth's crust. Moscow: USSR Acad. Sci., **1955**. 672 p. (*in Russian*).

Dana J.D. The system of mineralogy. Descriptive Mineralogy. 6th ed. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., **1920**. 1134 p.

Georgi J.G. Geographisch-physikalische und naturhistorische Beschreibung des Russischen Reichs zur Uebersicht bisheriger Kentnisse von demselben. Th. 3. Bd. 2. Königsberg: Friedrich Nocolovius, **1798**. S. 85–344.

Hartmann C. Handbuch der Mineralogie. Weimar: B.Fr. Voight, 1843. 308 s.

Hausmann J.F.L. Handbuch der mineralogie. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht, **1813**. 352 s. *Harichkov K.V.* Mineralogy of carbon or organic mineralogy. The doctrine of combustible (carbonaceous) fossils. Tiflis, **1911**. 240 p.

Hintze C.A.F. Handbuch der Mineralogie. Bd. 1. Abt. 4. Hälfte 2. Arsenite und Antimonite. Organische Verbindungen. Leipzig: Veit & Comp., **1933.** 1340 s.

Kotelnikova E.N. Systematics of organic minerals. In: Proc. 5 Russian meeting with int. part. on organic mineralogy. Pushchino: IPH and BPP RAS, 2019. P. 52–53.

Lapparent A. Cours de Mineralogy. Paris: Masson et Cie., 1899. 703 p.

Naumann K.F. Lehrbuch der Mineralogie. Berlin: A. Rucker, 1828. 261 s.

Niedzwiedzki J. Zur mineralogischen Terminologie. Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. **1909**. H. 21. S. 661–663.

Matushevsky A.I. A brief outline of mineralogy. Warsaw: typ. I. Goldman, **1870**. 257 p. (*in Russian*). Popkova T.N. On some structural and energy principles of mineral classification. Zapiski VMO

(Proc. Russian Miner. Soc.). 1984. Vol. 113. N 6. P. 683–696 (in Russian).

Potonie H. Die rezenten Kaustobiolithe und ihre Lagerstätten. Bd. I: Die Sapropelite. Eine erläuterung zu der von den deutschen geologischen landesanstalten angewendeten terminologie und klassifikation. Berlin: Königl. Geol. Landesanstalt, **1908**. 251 s.

Potonie H. Origin of coal and other caustobiolites. Moscow, Leningrad: ONTI, **1934**. 202 p. (*in Russian*). *Rammelsberg C.F.* Handbuch der Mineralchemie. Leipzig, **1860**. 248 s.

Rogers A.F. A review of the amorphous minerals. J. Geology. 1917. Vol. 25. N 6. P. 515–541.

Sidorenko G.A. To the essence of the concept of "mineraloid". Proc. of miner. seminar "Non-crystalline state of solid mineral matter". Syktyvkar: Geoprint, **2001**. P. 8–9 (in Russian).

Sokolov D.L. New system of minerals. Gorny journal. **1831**. Vol. 4. N 12. P. 317–370 (*in Russian*). Strunz H., Nickel E.H. Strunz Mineralogical Tables: Chemical-Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: Schweizerbart, **2001**. 870 p.

Uspensky V.A., Radchenko O.A., Glebovskaya E.A. Fundamentals of the genetic classification of bitumen. Proc. VNIGRI. **1965**. Vol. 230. 266 p. (*in Russian*).

Vassoevich N.B., Muratov V.N. On the question of the classification and terminology of "caustobiolites". *Proc. VNIGRI.* **1955**. Vol. 83. P. 149–170 (*in Russian*).

Werner A.G. Mineralsystem: aus dessen Nachlasse auf oberbergamtliche Anordnung. Hrsg. u. Erlauterungen versehen von Johann Carl Freiesleben. Freiberg; Wien: Craz u. Gerlach; C. Gerold, **1817**. XIV. 58 s.

Yushkin N.P. Condensed non-crystalline state of the lithosphere matter. In: *Mineraloids: Condensed* non-crystalline state of the earth's crust: Abs. Syktyvkar: Komi SC UB USSR Acad. Sci., **1989**. P. 4–5 (in Russian).

Yushkin N.P. Organic mineralogy: problems of formation. *Proc. 3 Russian conf. of organic mineralogy*. Syktyvkar: Geoprint, **2009**. P. 7–8.

https://www.mindat.org/strunz.php?a=10

= ХРОНИКА ==

Юшкинские чтения изначально задумывались их создателем как охватывающие проблемы минералогии "во всем пространстве сего слова", смело пересекающие пограничья и присоединяющие "ничейные территории" Из приветствия президента РМО Ю.Б. Марина и вице-президента РМО Ю.Л. Войтеховского

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ (ЮШКИНСКИЕ ЧТЕНИЯ-2020)

© 2021 г. д. члены А. М. Асхабов^{1, *}, О. Б. Котова^{1, **}, поч. чл. В. В. Щипцов^{2, ***}

¹Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Россия

²Институт геологии КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: askhabov@geo.komisc.ru **e-mail: kotova@geo.komisc.ru ***e-mail: shchipts@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 02.02.2021 г. После доработки 05.02.2021 г. Принята к публикации 05.02.2021 г.

Подведены итоги Всероссийской конференции с международным участием "Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения 2020)", проходившей в Институте геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН с 7 по 10 декабря 2020 г. Это уже пятые Юшкинские чтения, продолжающие традицию регулярно проводимых с 1978 г. минералогических встреч в Сыктывкаре, посвященных актуальным проблемам фундаментальной и прикладной минералогии.

Ключевые слова: минералогия, наноминералогия, биоминералогия, синтез новых материалов, месторождения полезных ископаемых, рациональное использование минерального сырья, музейное наследие

DOI: 10.31857/S0869605521020039

Традиционное время проведения Юшкинских чтений в этом году из-за короновирусной пандемии было перенесено на 7–10 декабря 2020 г. Тематика чтений осталась неизменной. Она определена полным названием конференции "Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии" (https://geo.komisc.ru/min2020). Поступившие в адрес оргкомитета материалы достаточно полно характеризуют современное состояние минералогической науки, происходящие в ней в последние годы изменения и, что важно, сохраняют широкий взгляд на минералогию, который был заложен еще на знаменитых сыктывкарских минералогических семинарах, основанных акад. Н.П. Юшкиным.

Организаторами конференции выступили: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации; Российская академия наук (РАН); Российское минера-

логическое общество (РМО); Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Конференция проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-05-20023).

В состав организационного комитета вошли: А.М. Асхабов – акад. РАН, ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия (председатель); С.В. Кривовичев – чл.-корр. РАН, ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты; Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета (сопредседатель); Д.А. Шушков – к. г.-м. н., ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (ответственный секретарь), а также ведущие ученые России (https://geo.komisc.ru/images/stories/conf/2020/YR_2020).

Программный комитет представили: Ю.Б. Марин – чл.-корр. РАН, Горный университет, Санкт-Петербург (председатель); О.Б. Котова – д. г.-м. н., ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (сопредседатель); А.В. Понарядов – ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар (ответственный секретарь), а также известные ученые в области наук о Земле из России и других стран.

В Конференции приняли участие ученые из Европы, Азии, Америки, Австралии (всего 19 стран-участниц). Было заявлено 230 докладов 408 авторов (среди них 2 академика РАН, 2 чл.-корр. РАН, доктора и кандидаты наук, инженеры, предприниматели, аспиранты и магистранты). 330 участников – представители академических организаций, 43 – высших учебных заведений, 27 – промышленных компаний. Доля зарубежных участников – 11%. Информационную поддержку в организации Конференции оказали журнал "Вестник геонаук" и сайт РМО.

Основные научные направления: 1. История, философия и методология минералогии. 2. Генетическая минералогия. Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций. Генетико-информационная минералогия. 3. Минералогическая кристаллография и кристаллогенезис. 4. Конституция и свойства минералов. Физика минералов. 5. Микронанодисперсное состояние минерального вещества. Наноминералогия. 6. Биоминералогия и биоминеральные взаимодействия. Органические минералы и минералоиды. 7. Экспериментальное моделирование процессов минералообразования. 8. Минералогия месторождений полезных ископаемых. Топоминералогия. 9. Геоматериаловедение. Рациональное использование минерального сырья. 10. Минералогия астроблем и метеоритов. 11. Музееведение. Основы сохранения геологической информации.

В рамках представленных научных направлений было сделано 11 пленарных, 42 устных и 30 стендовых докладов.

Церемония открытия состоялась 7 декабря в конференц-зале Института геологии. Конференцию открыл А.М. Асхабов, который также зачитал приветственные письма от ОНЗ РАН и РМО.

Ключевые проблемы современной минералогии нашли отражение в докладах **пленарной сессии**, обсуждались междисциплинарные и прикладные ее вопросы, новые идеи в области наноминералогии, минералогического геоматериаловедения, биоминералогии и т.д.

Ю.Б. Марин (Санкт-Петербургский горный университет) представил обобщающий доклад "Теоретические и эмпирические подходы в минералогии и использование минералогических законов и правил при решении проблем петро- и рудогенеза". Было показано, что эффективное использование индикаторных свойств минеральных индивидов и агрегатов для решения генетических задач возможно лишь при условии системного подхода к исследованию объектов с учетом минералогических законов и методов онтогении.

А.М. Асхабов (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) в своем докладе "Неклассические механизмы зарождения и роста кристаллов в современной кристаллогенетической повестке" рассказал о более сложных механизмах кристаллообразования, чем те, которые обсуждаются в классических теоретических моделях. Особое внимание было уделено анализу необычных свойств новых объектов исследований, вошедших в кристаллогенетическую повестку в последние годы — кватаронов (предзародышевых кластеров).

С.В. Кривовичев (ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты; СПбГУ) в докладе "Полиморфизм полевых шпатов: разнообразие, сложность, стабильность" представил современный обзор новых данных по полиморфизму одного из главных породообразующих минералов. Он отметил, что особый интерес с точки зрения минералогии и петрологии представляют высокобарические метастабильные полиморфы полевых шпатов, полученные методом холодного сжатия при высоких давлениях в минералах и соединениях с парацельзиановой топологией тетраэдрического каркаса (данбурит, парацельзиан, херлбатит).

О необходимости математизации оснований минералогии и особенно петрографии шла речь в докладе Ю.Л. Войтеховского (Санкт-Петербургский горный университет) "Алгебраические концепции, применимые к описанию горных пород: топологические и метрические пространства, пространственно распределенные случайные функции". Указывалось на невозможность дальнейшего развития на математической основе современных структурных представлений о горных породах.

В.И. Силаев (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) в докладе "Система черновита: новый взгляд через полвека после открытия минерала" изложил современный взгляд на открытый полвека назад Н.П. Юшкиным минерал.

В.В. Щищов (ИГ ФИЦ КарНЦ РАН, Петрозаводск) (соавтор Ю.Л. Войтеховский) в докладе "История и уроки освоения промышленных минералов Карело-Кольского региона" подчеркнул важное значение минерально-сырьевой базы промышленных минералов для развития экономики регионов.

Современное состояние направления, названного Н.П. Юшкиным "Минералогическое геоматериаловедение", обсуждалось в докладе **О.Б. Котовой** (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН). Особо подчеркивалась роль смежных материаловедческих дисциплин в развитии этого направления.

"Микро- и нанодисперсное состояние некристаллического минерального вещества: структура, свойства, методы" – тема пленарного доклада **Е.А. Голубева** (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), в котором приводились новые результаты в изучении специфических объектов минералогии – минералоидов. Была обоснована необходимость введения понятия минералоидного индивида.

Завершили пленарное заседание доклады, в которых авторы обсуждали ряд важных проблем кристаллогенезиса, **В.И. Ракина** (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) об особенностях реализации в процессе роста различных форм кристалла (стационарной неравновесной, стационарной свободной и т.д.) и **В.Г. Томаса** (ИГМ СО РАН) о сложных дискуссионных вопросах регенерации кристаллов.

Активно работали секционные заседания, где обсуждались актуальные и проблемные вопросы минералогии и смежных наук о Земле. Наибольшее число докладов, как и ожидали, было посвящено проблемам генетической минералогии, типоморфизму минералов и минеральных ассоциаций, генетико-информационной минералогии. Так, в докладе И.Г. Добрецовой (Полярная морская ГРЭ, Санкт-Петербург) детально характеризовались минералы группы атакомита со дна Атлантического океана и доказывалось не гипергенное их происхождение, а кристаллизация из гидротермальных растворов и подводных фумарол, чаще в отсутствие сульфидов меди. Д.А. Петров, С.Г. Скублов, Ю.Б. Марин, Е.Н. Кузьминых (СПГУ; ИГГД РАН, Санкт-Петербург; "Горное управление ПО "Возрождение", Выборг) в докладе "Результаты датирования циркона из трахитоидных гранитов Выборгского массива" показали, что полученные данные существенно расширяют временные границы магматической активности в регионе, указывая на более сложное и длительное формирование этого классического объекта гранитов рапакиви на Фенноскандинавском щите. В.В. Мурзин, И.Ю. Баданина, К.Н. Малич (ИГГ Уро РАН) и А.В. Игнатьев, Т.А. Веливецкая (ДВГИ ДВО РАН) обсудили фундаментальные проблемы генезиса минералов платиновой группы в докладе "Изотопный состав серы минералов платиновой группы из россыпей Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива на Среднем Урале".

На секции "История, философия и методология минералогии" были озвучены доклады "Место веществ органического происхождения в общей систематике минералов" **О.В. Мартиросян** (Геологический институт РАН, Москва), "Создание отечественной минерально-сырьевой базы в 1918–1934 гг. и значение научно-исследовательских и технологических работ ВИМСа в ее формировании" **О.И. Якушиной** (ВИМС, Москва).

Секция "Минералогическая кристаллография и кристаллогенезис" была представлена относительно небольшим количеством интересных докладов. Например, **Т.Т. Абрамова** (МГУ им. М.В. Ломоносова) представила доклад "Редкие формы кальцита в минеральных образованиях Русской платформы", в котором обсуждались нитевидные кристаллы — редкие формы минеральных видов. **Т.А. Антонова** (МГУ им. М.В. Ломоносова) в своем докладе представила новые данные состава минеральных пленок на алмазах из гравелитов бассейна р. Маят, изученные с помощью электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU и РСМА.

Большой интерес вызвали доклады секции "Конституция и свойства минералов. Физика минералов", которые были посвящены новым подходам к структурным и микроскопическим методам изучения кристаллических и аморфных минеральных образований. В серии докладов ученых Мишкольского университета под руководством проф. **Л.А. Гомзе** ("Conventional brick clays – a challenge of applied mineralogy"; "Effect of temperature on the structural properties of barium titanate nanopowders synthesis via solgol process"; Characterization of phase transformation and thermal behavior of sedlecky kaolin") были продемонстрированы особенности фазовых преобразований в природных цеолитах и каолинах при различных P-T условиях.

Проблемы организации и эволюции минерального вещества микро- и наноразмерного уровня дисперсности, а также их особые физико-химические свойства обсуждались на секции "Микронанодисперсное состояние минерального вещества. Наноминералогия". В рамках международных соглашений и совместных научных программ в области "природоподобных технологий процессов минералообразования" группа ученых С. Сан, Ф. Донг (Юго-Западный университет науки и технологии, Миньянг, КНР) и О.Б. Котова, Е.А. Голубев (ИГ Коми НЦ УрО РАН) в докладе "Design and construction of mineral-based functional nanomaterials inspired from nature-like engineering" продемонстрировали результаты совместных исследований в области перспективных технологий создания интеллектуальных наноматериалов из природных минеральных ресурсов и перспективы их использования в различных промышленных приложениях.

В 2020 г. в научную программу добавилась секция, посвященная минералогии астроблем и метеоритов, на которой в серии докладов российских (Т.Г. Шумилова, С.И. Исаенко, Н.С. Ковальчук, В.П. Лютоев, ИГ Коми НЦ УрО РАН; Б.А. Мальков, СГУ, Сыктывкар и др.) и немецких ученых (Ф. Бауэр, М. Хайто, М.А. Раппенглюк, К. Эрнцсан (Oxford Instruments GmbH NanoScience, Висбаден; Карл Цейсс; Микроскопия GmbH, Оберкохен; Институт междисциплинарных исследований, Гильхинг; Университет Вюрцбурга, Германия)) обсуждались результаты исследований минерального вещества природных объектов импактного метаморфизма и продуктов экспериментального моделирования ударных процессов, анализ особенностей минерально-фазового состава метеоритов.

Большой интерес участников конференции вызвал XIII Российский семинар по технологической минералогии "Минералого-технологическая оценка твердых полезных ископаемых, проблемы рудоподготовки и обогащения минерального сырья", который состоялся после завершения программы конференции Юшкинские чтения. Во вступительном слове председатель Комиссии по технологической минералогии **В.В. Щипцов** подчеркнул, что бюро комиссии с большой благодарностью приняло решение оргкомитета конференции "Юшкинские чтения – 2020" о включении семинара в общую повестку конференции.

В.В. Шипцов (Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск) от имени бюро (соавторы О.Б. Котова, Е.Г. Ожогина, Б.И. Пирогов) выступил с обширным пленарным докладом на тему "Технологическая минералогия во всем пространстве". Он обратил внимание слушателей на предпосылки и причины развития данного научного направления, выделил основные этапы его формирования, рассказал о главных принципах и тенденциях развития технологической минералогии на сегодняшний день. Всего в рамках семинара было заслушано 15 докладов, которые были представлены учеными и преподавателями вузов, производственных организаций (ИГ ФИЦ КарНЦ РАН, ИГ ФИЦ КомиНЦ УрО РАН, ИФЗ РАН, ПетрГУ, Университет ИТМО, НПК "Механобртехника", Геофизическая лаб. "Борок", ООО "Онего-Золото", ООО "Техноинфо" и др.). Авторы докладов отразили общие тенденции развития технологической минералогии на конкретных объектах и методах. Например, Е.Н. Светова с соавторами (ИГ ФИЦ КарНЦ РАН, ИГ ФИЦ КомиНЦ УрО РАН, ПетрГУ) в докладе "Оценка эффективности отдельных этапов очистки жильного кварца месторождения Фенькина-Лампи показала особенности приемов и методов технологической минералогии на примере нерудного сырья.

Важным результатом конференции стал сборник материалов объемом 408 страниц, включивший в себя 230 докладов. Материалы конференции в электронном виде доступны на сайте ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (https://geo.komisc.ru/science_results/scientific-publication/proceedingofmeetings/meetings/2020-3/776-yushkinskie-chteniya-2020).

Особо следует отметить активное участие в конференции молодых специалистов и студентов, что будет способствовать осуществлению федерального проекта "Развитие кадрового потенциала в сфере исследований и разработок".

В "Решении" конференции было подчеркнуто, что традиция проведения Юшкинских чтений в Институте геологии Коми НЦ РАН будет поддерживаться и дальше, что формат минералогической конференции с международным участием востребован и актуален, способствует определению и развитию приоритетных направлений научных исследований, пропаганде достижений российской и мировой минералогической науки, взаимному проникновению минералогии и смежных дисциплин, внедрению представленных результатов в экономику стран-участниц.

Следующую конференцию решено провести в Сыктывкаре в мае 2022 г.

Current Problems of Theoretical, Experimental and Applied Mineralogy (Yushkin Readings-2020)

A. M. Askhabov^a, *, O. B. Kotova^a, **, and V. V. Shchiptsov^b, ***

^aYushkin Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia ^bInstitute of Geology KarRC RAS, Petrozavodsk, Karelia, Russia *e-mail: askhabov@geo.komisc.ru **e-mail: kotova@geo.komisc.ru ***e-mail: hchipts@krc.karelia.ru

The paper reviews results of the All-Russian scientific conference, with international participation, "Current problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings - 2020), which was carried out in the Institute of Geology named after Academician N.P. Yushkin, Komi Scientific Center of the UB RAS, in December 7 to 10, 2020. It was the fifth session of the so called Yushkin Readings, keeping tradition of mineralogical meetings regularly held since 1978 in Syktyvkar, and devoted to topical problems of fundamental and applied mineralogy.

Keywords: mineralogy, nanomineralogy, biomineralogy, synthesis of new materials, mineral deposits, rational use of mineral raw materials, museum heritage

= хроника ==

ХІ ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ **"ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ, ПЕТРОЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ"**

© 2021 г. д. чл. Т. Н. Ковальская^{1, *}, О. Г. Сафонов¹

¹Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432 Россия *e-mail tatiana76@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 09.02.2021 г. Принята к публикации 11.02.2021 г.

DOI: 10.31857/S0869605521020088

ХІ Всероссийская школа молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия" была посвящена 95-летию со дня рождения выдающегося ученого, специалиста в области петрологии, одного из основателей ИЭМ РАН акад. А.А. Маракушева (1925–2014). Организатор школы – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН), г. Черноголовка Московской обл. Проведение данного мероприятия стало возможным благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-05-22003 и информационной поддержке Российского минералогического общества. Из-за неблагоприятной эпидемиологической обстановки Школа проходила в течение двух дней, с 12 по 13 октября, в онлайн формате (на платформе Zoom).

В работе Школы в качестве лекторов, докладчиков и слушателей приняли участие 111 человек, в том числе 73 молодых ученых: 2 доктора наук, 28 кандидатов наук, 43 аспирантов, студентов и специалистов из 18 городов России и зарубежья. Уменьшение числа участников по сравнению с прошлыми годами связано, в первую очередь, с пандемией COVID-19. Организационный комитет Школы, проводимой в ИЭМ РАН, ежегодно старается приглашать разных специалистов в области экспериментальных исследований в геохимических и близких к ним науках, чтобы максимально охватить современные аспекты исследований в данной области. В работе конференции приняли участие ведущие ученые в различных областях экспериментальной петрологии. минералогии и геохимии, а также материаловедения, тем самым подтверждая высокий уровень проведенного мероприятия.

В ходе работы Школы заслушано 8 докладов-лекций ведущих ученых, 15 устных докладов и 21 стендовый доклад молодых ученых. Были затронуты следующие актуальные проблемы экспериментальных исследований в науках о Земле: экспериментальное определение термодинамических параметров формирования минералов и минеральных ассоциаций с последующим применением в термобарометрии геологических процессов и для построения фазовых диаграмм систем различной степени сложности, экспериментальное и теоретическое моделирование рудогенных систем, оценка поведения рудных компонентов в процессах эволюции различных геологических систем, моделирование генезиса и эволюции магматизма на различных уровнях глубинности (от мантийных до верхнекоровых), особенностей поведения и взаимодействия минеральных ассоциаций и отдельных минералов в них, а также в условиях постмагматических процессов, синтез новых и аналогичных природным минералов и материалов в том числе перспективных для промышленного использования, при различных условиях, исследование физико-химических свойств пород и минералов при различных P-T параметрах для моделирования различных геодинамических процессов, создание строительных силикатных материалов с заданными параметрами и свойствами.

Проведение XI Всероссийской школы молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия" способствовало обмену опытом между молодыми экспериментаторами и старшим поколением ученых в различных областях наук о Земле. Подобные мероприятия для молодых ученых даже в онлайн режиме показывают, что научные исследования, проводимые в экспериментальной минералогии в России, находятся на высоком мировом уровне и позволяют решать специализированные задачи.

Совещание открыл научный руководитель ИЭМ РАН, член-корр. РАН Ю.Б. Шаповалов. Он рассказал об основных научных направлениях исследовательской и педагогической деятельности А.А. Маракушева и о том, какие современные экспериментальные исследования развиваются на основе его идей.

Первая пленарная доклад-лекция была представлена проф. А.В. Бобровым (МГУ им. М.В. Ломоносова) на тему "Бриджманит – самый распространенный минерал Земли: изоморфизм, фазовые ассоциации и структурные особенности". В ней были показаны особенности структуры и состава этого минерала глубокой мантии Земли и подведены итоги многолетних экспериментальных исследований в этом направлении. Одна из учениц и последователей А.А. Маракушева, **Н.И. Сук** (ИЭМ РАН), рассказала об экспериментальных исследованиях по жидкостной несмесимости как факторе концентрации рудных элементов в магматических системах и образования крупных магматогенных месторождений полезных ископаемых. Б.Р. Тагиров (ИГЕМ РАН) показал новые возможности и перспективы экспериментального и термодинамического моделирования рудообразующих гидротермальных систем, включая состав и комплексообразование во флюидах и вхождение и концентрирование благородных металлов в сульфидах, образующихся при гидротермальном процессе.

Доклад-лекция болгарских коллег из Национального музея "Земля и люди" и Института металлургии "Акад. А. Балевский" (София, Болгария), Светланы Енчевой, Петко Петрова и Любена Лакова был посвящен аспектам технической минералогии воссозданию условий образования уникальной желтой брусчатки в центре Софии. В ходе исследований установлено, что желтым цветом брусчатка обязана присутствию минерала фассаита, образующегося в условиях, приближенных к образованию скарнов. В пленарном докладе исследователи из Института геологических и экологических наук (Тулуза, Франция) А.Ю. Борисова и Ж. Шотт рассмотрели экспериментальные модели растворимости минералов в силикатных расплавах в приложении к проблеме кинетики взаимодействия расплав-порода и продемонстрировали новое экспериментальное оборудование, позволяющее изучать вязкость силикатных и рудных систем. В докладе **Н.В. Сорохтиной** (ГЕОХИ РАН) рассматривался температурный режим формирования благороднометальных ассоциаций карбонатитов, в том числе пределы устойчивости минералов Fe, Cu, Co, Ag и Pt в зависимости от температуры и фугитивности серы, оценки температуры образования пирротина в халькопирит-пирротиновой ассоциации фоскоритов и карбонатитов Ковдора и Вуориярви.

В лекции члена-корр. РАН **Е.О. Дубининой** (ИГЕМ РАН) было уделено внимание фракционированию изотопов кислорода в силикатных расплавах, в частности рассмотрены методы определения и применения данных δО¹⁸. Первый день проведения Школы был завершен докладом **М.Е. Зеленского** (ИЭМ РАН) "Фракционирование элементов между силикатным расплавом и вулканическими газами", в котором были рассмотрены флюиды, играющие ключевую роль в переносе и распределении элементов на поверхности Земли, в коре и верхней мантии из-за их подвижности, и более плотные флюиды, вулканические и фумарольные газы, содержащие небольшие количества микроэлементов (включая металлы и металлоиды), которые выносятся на поверхность и выбрасываются в атмосферу.

В заключение первого дня работы конференции состоялась стендовая секция, на которой было представлено 20 стендовых докладов молодых ученых.

Второй день Школы, 13 октября, был целиком посвящен докладам молодых ученых. Утреннюю сессию открыл доклад Е.В. Лиманова (ИЭМ РАН) с соавторами, где были сообщены результаты изучения реакции образования калиевого рихтерита с участием флюида K₂CO₃-Na₂CO₃-H₂O-CO₂ при 3 ГПа. В докладе А.С. Митяева с соавторами (ИЭМ РАН, МГУ) было уделено внимание экспериментальному изучению метаморфических преобразований и частичного плавления карбонатсодержащих пород зеленокаменных поясов (на примере пояса Гияни, ЮАР). А.В. Искрина (МГУ, ИЭМ РАН) с соавторами представила результаты экспериментального изучения постшпинелевых фаз в системах Ca-Al-O и Mg-Al-Cr-O в условиях переходной зоны и нижней мантии Земли. В докладе С.С. Воробей (МГУ, ГЕОХИ РАН) с соавторами были изложены результаты синтеза экзотических титанатов (прайдерита, имэнгита и матиасита) в системе хромит–ильменит–рутил–H₂O–CO₂–K₂CO₃ при различных *P–T* условиях в верхней мантии. Доклад Н.Ю. Шараповой и А.В. Боброва (МГУ) был посвящен фазовым отношениям в системе FeS-NiS при параметрах алмазообразования. В докладе А.А. Бенделиани с соавторами (МГУ) изложены результаты экспериментального изучения образования высокоглиноземистых водосодержащих фаз в мантии Земли как признак корово-мантийного взаимодействия. А.Ю. Комаровских и М.И. Рахманова (ИНХ СО РАН, Новосибирск) в своем выступлении уделили внимание оптикоспектроскопическим особенностям алмазов трубки Айхал Якутской алмазоносной провинции. В докладе А.А. Русак (ГЕОХИ РАН) с соавторами анализировалось поведение редкоземельных элементов, иттрия и скандия в модельной гранитной системе с высокими содержаниями воды и фтора. Доклад Е.Ю. Акимовой (ИГГД РАН, Санкт-Петербург) и А.Б. Кольцова (СПбГУ) был посвящен роли метасоматических процессов в образовании корундсодержащих пород Беломорского подвижного пояса. С.В. Полтавская (МГУ) в своем докладе изложила результаты исследований гидротермальных преобразований пород Майкопской серии. О.С. Крисак (ДонНТУ, Донецк) доложил о новой находке кварца с углеводородными включениями и результатах детальных термобарогеохимических, термокриометрических и геохимических исследований последовательности минералообразования и миграции углеводородных флюидов в пределах зоны сочленения Донбасса с Приазовьем.

Особо надо отметить, что во многих докладах, представленных на XI Школе, нашли свое отражение научные идеи, в разное время высказанные А.А. Маракушевым. Безусловно, данное мероприятие стало хорошей данью памяти этому замечательному ученому и педагогу.

В заключение отметим, что несмотря на ограничения, вызванные пандемией COVID-19, онлайн формат проведения Школы нисколько не повлиял на успех этого мероприятия, что неоднократно отмечалось как докладчиками, так и слушателями.

The X All-Russian School of Young Scientists "Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry"

T. N. Kovalskaya^{*a*, *} and O. G. Safonov^{*a*}

^aKorzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia *e-mail tatiana76@iem.ac.ru Since 2010, the Institute of Experimental Mineralogy named after Academician D.S. Korzhinsky is annually carried out the All-Russian School of Young Scientists "Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry". The XI School in 2020 was dedicated to the 95th anniversary of the outstanding Russian scientist – Academician A.A. Marakushev (1925–2014). His students and followers, leading experts in the earth sciences, were invited to it with plenary reports. The School touches upon topical problems of experimental research in the Earth Sciences: modeling the genesis and evolution of mantle and crustal magmatic systems, the behavior and interaction of mineral associations and individual minerals in them, as well as in postmagmatic processes; modeling of ore-generating systems, behavior of ore components in the evolution of various geological systems; experimental determination of thermodynamic parameters of minerals, fluids, melts and their associations, followed by their application to assess the physic-chemical parameters of geological processes. The scope of reports included experimental and theoretical study of the physicochemical properties of rocks and minerals at various P-T parameters for modeling geodynamic processes; methods and techniques of experimental, analytical and theoretical (using computer technology) research in the earth sciences. The School contributes to improving the quality and popularization of experimental research among young scientists in geosciences and materials science.

Keywords: experimental research, evolution of mantle, magmatic systems, postmagmatic processes, P-T parameters

= ПОТЕРИ НАУКИ —

ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ ГЕННАДЬЕВИЧА СИДОРОВА (26.04.1955–20.03.2021)



20 марта 2021 года ушел из жизни председатель Камчатского отделения Российского минералогического общества, главный научный сотрудник лаборатории минералогии Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, доктор геолого-минералогических наук Евгений Геннадьевич Сидоров.

Евгений Геннадьевич родился в селе Кичуй Альметьевского района Татарской АССР 26 апреля 1955 года. В 1973 г. он поступил в Томский государственный университет, который закончил в 1978 г. по специальности "геологическая съемка и поиски месторождений полезных ископаемых". Свою трудовую деятельность начал в 1976 г. в должности рабочего в Центральной геохимической партии Камчатского геологического управления, куда и поступил на работу по окончании университета. В 1981 г. перешел на работу в Институт вулканологии АН СССР. В 1988 г. в Институте геологии и геофизики СО АН СССР защитил кандидатскую диссертацию по теме "Альпинотипные гипербазиты Восточной Камчатки (геология, петрология, металлогения)", в 2009 – докторскую диссертацию по теме "Платиноносность базит-гипербазитовых комплексов Корякско-Камчатского региона". С 1994 по 1999 гг. работал директором "Камчатского экологического центра". За это время был ответственным исполнителем многочисленных проектов по геологическим и экологическим проблемам освоения природных ресурсов Камчатки. В качестве эксперта неоднократно принимал участие в работе комиссии государственной экспертизы Управления природных ресурсов и охраны окружающей среды МПР России по Камчатской области и Корякскому автономному округу.

К числу основных научных результатов Е.Г. Сидорова относятся формационная типизация базит-гипербазитовых комплексов Корякско-Камчатского региона; научное обоснование новой платиноносной провинции России, в дальнейшем подтвержденное открытием крупных россыпных месторождений, позволившее региону занять лидирующую позицию в мире по добыче россыпной платины; установление платиноносности медно-порфировых месторождений Камчатки. Совместно с коллегами из Новосибирска он инициировал и стоял у истоков создания нового научного направления по исследованию платиноносности магматических комплексов в ИГиМ СО РАН, был одним из авторов первой находки платины в Монголии.

Евгений Геннадьевич являлся соавтором открытия более 40 новых минералов, установленных в продуктах фумарольной деятельности вулкана Толбачик, а также нового платинового минерала куфарит, который он назвал в честь своего учителя Фарида Шакировича Кутыева. Он был соавтором и составителем четырех изданных Государственных геологических карт России и объяснительных записок к ним, а также Геологической карты, совмещенной с картой полезных ископаемых Камчатской области и Корякского автономного округа масштаба 1: 1500000. Евгений Геннадьевич — автор и более 250 публикаций и монографии, посвященной платиноносности Гальмоэнанского массива. Под его руководством были защищены четыре кандидатские диссертации.

В 1983 г. Евгений Геннадьевич вступил в Российское минералогическое общества, а с 2009 г. и до конца жизни возглавлял работу Камчатского отделения. За годы его руководства в Общество вступило множество молодых сотрудников, были установлены тесные научные контакты с членами других отделений, в первую очередь – Петербургского и Московского. Благодаря Евгению Геннадьевичу многие молодые геологи связали свою судьбу с Камчаткой. Светлая память о нем навсегда останется в наших сердцах.

> Президиум Российского минералогического общества Камчатское отделение Российского минералогического общества Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН