

УДК: 549.08:553.2

## МИНЕРАЛЫ РЯДА ТОЧИЛИНИТ–ФЕРРОТОЧИЛИНИТ В ПОРОДАХ УРАЛА И ЗАУРАЛЬЯ: АССОЦИАЦИЯ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

© 2025 г. С. В. Прибавкин<sup>а</sup>\*, Е. В. Пушкарев<sup>а</sup>, И. С. Чашухин<sup>а</sup>, Ю. В. Ерохин<sup>а</sup>, А. В. Коровко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: pribavkin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 06.05.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 29.09.2024 г.

Представлены результаты изучения редких гидроксид-сульфидов железа и магния ряда точилинит–ферроточилинит с идеализированной формулой  $6\text{FeS}\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Они формируются в процессе серпентинизации ультрабазитов различной природы и обнаружены в перидотитах Кемпирсайского, Хабаровинского, Кытлымского и Уктусского массивов на Урале и Верхне-Иусской площади Шаймского нефтегазоносного района Западной Сибири. В задачу исследования входило изучение химического состава точилинита, данные о котором в литературе весьма ограничены, установление его минеральных ассоциаций и определение условий формирования. Изучение проводилось с помощью оптического микроскопа, электронного сканирующего микроскопа, рамановской и инфракрасной спектроскопии. По значению магнезиальности ( $X_{\text{Mg}}$ ) выделены минеральные виды: точилинит и ферроточилинит. Кристаллы, богатые Mg ( $X_{\text{Mg}} = 0.73\text{--}0.79$ ), установлены в Уктусском массиве и на Верхне-Иусской площади, а бедные ( $X_{\text{Mg}} = 0.15\text{--}0.38$ ) – в Хабаровинском и Кытлымском массивах. Предположено наличие смешанослойных фаз, представляющих собой перемежаемость наноразмерных слоев точилинита или ферроточилинита с серпентином. Отмечено наличие хромсодержащих разновидностей. Обсуждаются механизмы и химические реакции, ведущие к образованию точилинитов при низкотемпературном преобразовании перидотитов с участием воды. В большинстве случаев это взаимодействие метаморфогенной воды с магматогенными сульфидами в процессе серпентинизации перидотитов либо воздействие на них седиментогенных и иных вод, содержащих растворенную серу. Следует вывод о роли точилинита как поглотителя серы в процессе ранней петельчатой серпентинизации ультрабазитов. Рассмотрена возможность использования точилинита как перспективного геотермометра для низкотемпературных минеральных ассоциаций перидотитов.

*Ключевые слова:* дуниты, перидотиты, точилинит, ферроточилинит, серпентин, брусит, генезис

DOI: 10.31857/S0869590325020044 EDN: UNJPEG

### ВВЕДЕНИЕ

Точилинит – редкий гидроксид-сульфид железа и магния из группы валлериита с идеализированной формулой  $6\text{FeS}\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Впервые обнаружен С.П. Молотковым в серпентинитах Нижнемамонского медно-никелевого месторождения и выделен в самостоятельный минеральный вид Н.И. Органовой с соавторами (Органова и др., 1971). В его структуре чередуются сульфидные макинавитоподобные ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) и гидроксидные, подобные бруситу ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), пакеты, характер упорядочения в которых определяет наличие политипов, объединенных в гомологический ряд:

$2(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{1-x}\text{S} \times n(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})(\text{OH})_2$ , где  $0.08 \leq x \leq 0.28$  и  $1.58 \leq n \leq 1.75$  (Органова и др., 1972, 1973; Zolensky, Mackinnon, 1986 и др.). Вариации элементов в составе гидроксидного слоя задают наличие видов (Пеков и др., 2012): точилинита ( $\text{Mg} > \text{Fe}$ ) и ферроточилинита ( $\text{Fe} > \text{Mg}$ ). Тем не менее насколько сильны отклонения составов от идеальной формулы и как широко они распространены в природе – изучено недостаточно. Далее мы будем использовать, помимо терминов точилинит и ферроточилинит, термин “точилиниты” для обозначения всего ряда составов точилинит–ферроточилинит.

Образование точилинитов связано с низко-температурным (80–320°C) изменением ультраосновных пород, магнезиальных скарнов, сульфидных руд, каменных метеоритов в присутствии воды (Harris, Vaughan, 1972; Jambor, 1976; Muramatsu, Nambu, 1980; Van de Vusse, Powell, 1983; Zolensky, 1984; Zolensky, Mackinnon, 1986; Tomeoka, Buseck, 1985; Matsubara, Kato, 1992; Beard, 2001; Palmer, Lauretta, 2011; Haack et al., 2012; Hewins et al., 2014; Tonui et al., 2014; Encheva et al., 2016; Boschi et al., 2017; Suttle et al., 2021; Kelemen et al., 2021; Органова и др., 1971, 1988; Никишова и др., 1983; Александров, Сенин, 2005; Спиридонов, Гриценко, 2009; Пеков и др., 2012). Этот минерал является маркером восстановительных условий  $\log fO_2 < -85$ ,  $Eh < -0.45$  мВ, нейтральных–щелочных сред  $pH = 7.8–14$  (Zolensky, 1984; Browning, Bourcier, 1996; Kozerenko et al., 1996; Peng et al., 2007; Peng, Jing, 2014; Vacher et al., 2019; Volney et al., 2022 и др.) и может быть использован в качестве геотермометра (Vacher et al., 2019).

Практическая и научная значимость точилинита и подобного ему валлериита заключается в том, что, с одной стороны, эти минералы могут являться основными концентраторами S, Fe, Cu в серпентинизированных перидотитах океанических рифтов и абиссальных равнин (Beard, 2001; Kelemen et al., 2021), с другой стороны, они же являются причиной ухудшения качества первичных сульфидных руд, делая их труднообогащаемыми (Александров, Сенин, 2005).

На Урале наличие точилинита подтверждено в нескольких крупных гипербазитовых массивах (Чашухин и др., 1990; Варлаков, 1995; Попов, 1995). В этих работах приведены очень ограниченные данные о составе минерала, недостаточны и сведения о его минеральных ассоциациях. С целью получения новой информации о точилинитах Урала и Зауралья, их использования в качестве маркера условий преобразований ультраосновных пород авторами был собран и изучен уникальный каменный материал, положенный в основу настоящей работы.

### ТОЧИЛИНИТЫ ГИПЕРБАЗИТОВ УРАЛА И ЗАУРАЛЬЯ

Урал и его восточная, погружающаяся под чехол Западно-Сибирской плиты часть характеризуются широким развитием пород ультраосновного состава, которые слагают гипербазитовые массивы, отличные по возрасту и генезису. В наиболее крупных и относительно хорошо изученных массивах (Баженовский, Уфалейский, Джетыгаринский, Хабарнинский, Кемпсайский) ранее было отмечено наличие точилинита в составе “черных” серпентинитов, сульфидных руд, родингитов (см.

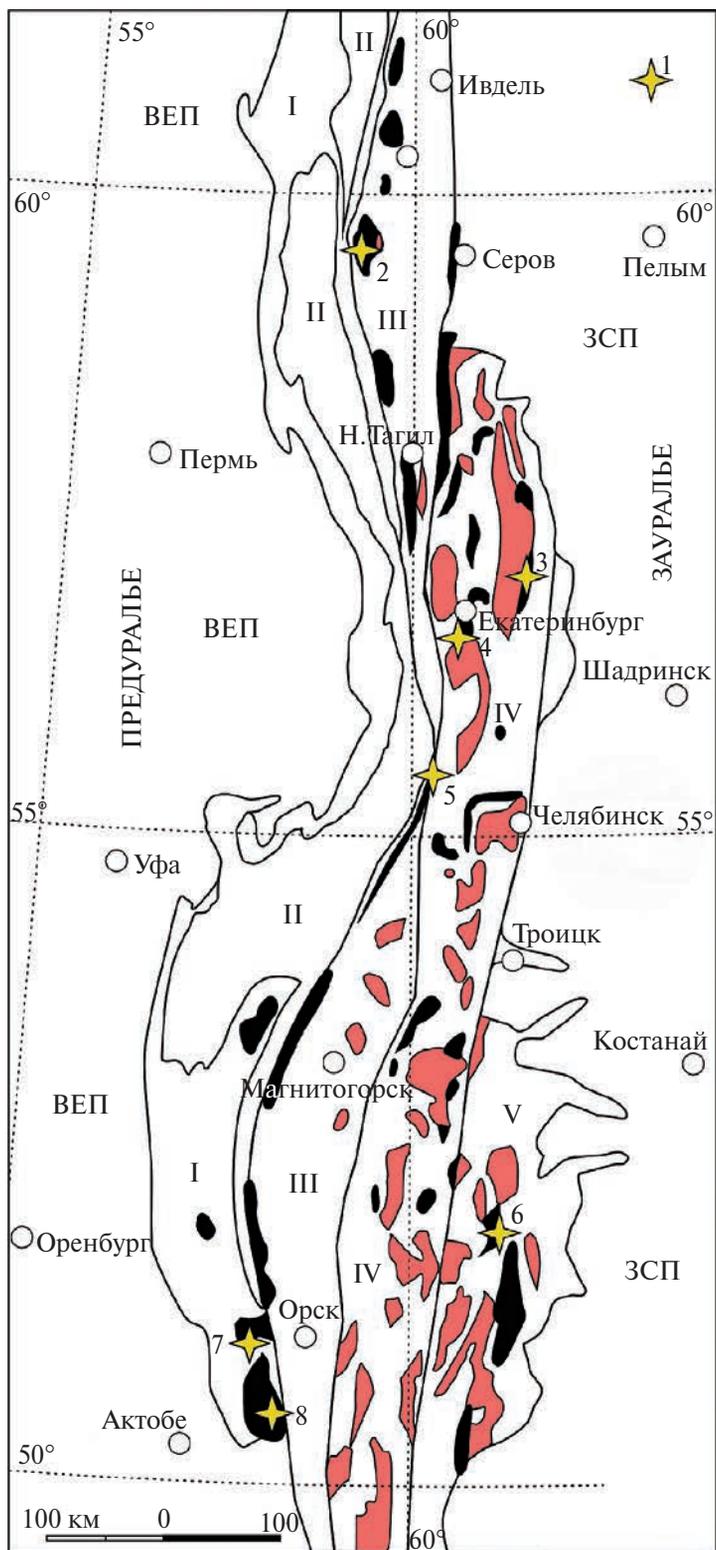
обзор в Минералогия ..., 2007). Ниже приводятся краткие сведения о новых находках точилинитов в массивах Урала и Зауралья в последовательности с севера на юг (рис. 1).

**Верхне-Иусская площадь, Шаимский нефтегазоносный район (Ханты-Мансийский АО, Западная Сибирь).** Точилинит встречен в обр. 8003 керна разведочной скважины, вскрывшей доюрский фундамент. На глубинах 1314–1324 м он образует скопления крупных (но не более 5 мм) расщепленных пластинчатых кристаллов в кальцитовых прожилках среди брекчированных лизардит-антигортитовых серпентинитов апопикритовой(?) природы (рис. 2а).

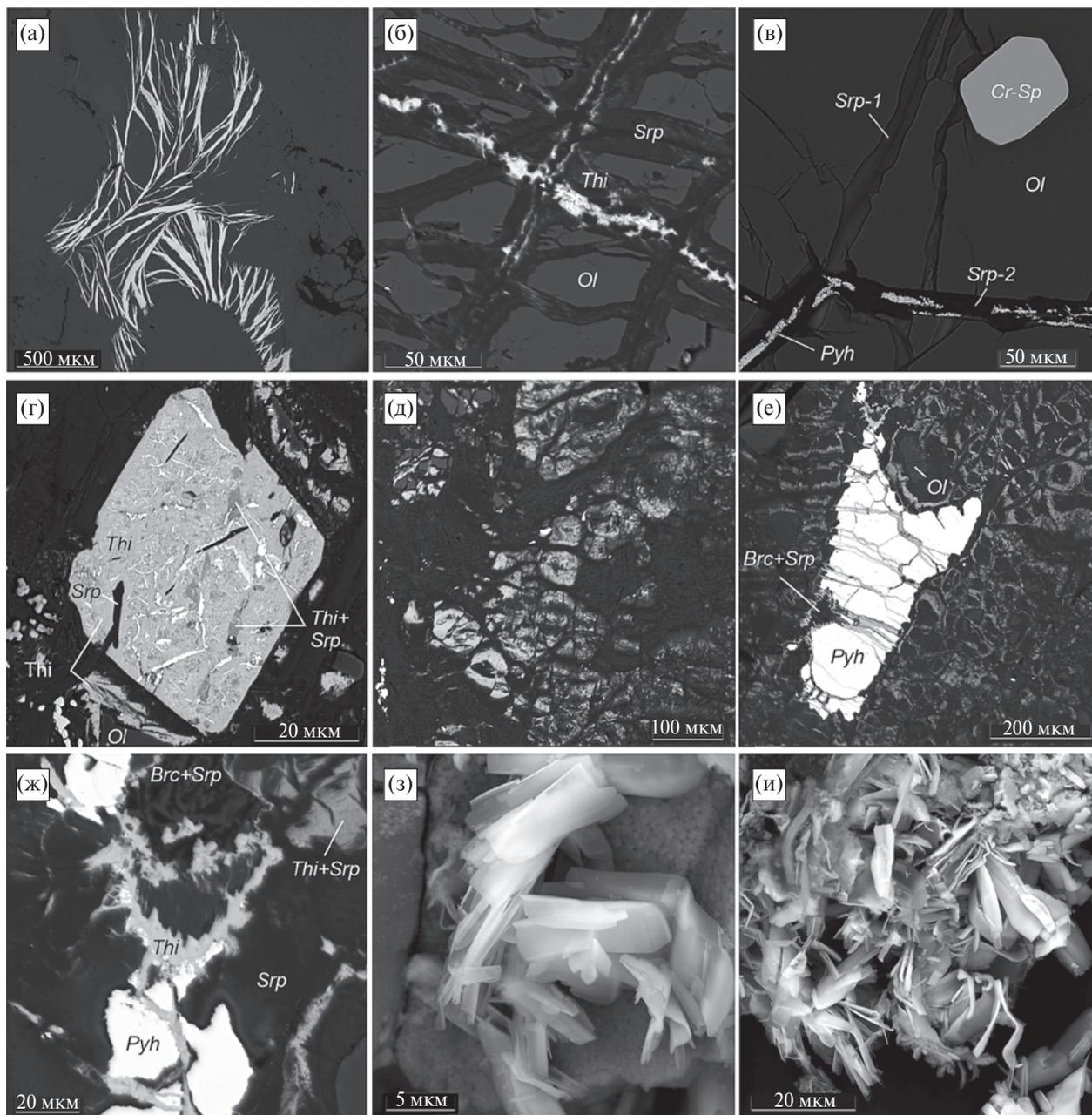
**Кытлымский массив (Свердловская обл., Северный Урал).** Массив принадлежит дунит-клинопироксенит-габбровым комплексам Урало-Аляскинского типа и занимает площадь около 725 кв. км, являясь одним из крупнейших в составе Платиноносного пояса Урала (Ефимов, Ефимова, 1967). В его состав входят два дунит-клинопироксенит-тылаитовых (Косьвинский и Тылай-Конжаковский) и три преимущественно габбровых блока (Серебрянский, Сухогорский и Валенторский), обладающих элементами собственной концентрически-зональной структуры.

Образец ПС-54 дунита с точилинитами отобран из Юдинского тела Косьвинского блока (отвал штольни на горе Косьвинский Камень). Он обладает черной окраской, местами тектонизирован с развитием зеркал скольжения. Дунит серпентинизирован с развитием петельчатого лизардита двух генераций. Оливин ( $Fo_{88-90}$ ), хромшпинелид, сульфиды (пирротин, пентландит) составляют первичный реликтовый парагенезис. Встречены зерна платины, изоферроплатины, сперрилиты. Точилиниты связаны с поздним поколением прожилков серпентина, образуя в них пылевидные частицы и скопления чешуйчатых кристаллов размером менее 10 мкм (рис. 2б). Местами он замещен магнетитом и сопровождается железо-магниевым минералом, близким по составу мускокситу.

Образец М-924 слабо сульфидизированного дунита, любезно переданный О.К. Ивановым, также отобран из дунитов Юдинского тела (район Поповского лога). Его изучение показало наличие реликтов оливина ( $Fo_{88-87}$ ) и двух генераций серпентина (рис. 2в). Ранняя генерация серпентина непрозрачная, выглядит абсолютно черной. В отраженном свете эффектов анизотропии не наблюдается. В ее составе присутствует сера, что можно интерпретировать как смесь с точилинитом. Ранее такие составы были приняты за “сульфат-форстерит” (Иванов и др., 2011). Поздняя генерация серпентина отвечает петельчатому серпентину, содержит вкрапленность сульфидов: пирротина, пирита, алабандина.



**Рис. 1.** Позиции находок тоцилинита на тектонической схеме Урала. ВЕП – Восточно-Европейская платформа, ЗСП – Западно-Сибирская плита, I–V – структурные мегазоны Урала (I – Западно-Уральская, II – Центрально-Уральская, III – Тагило-Магнитогорская, IV – Восточно-Уральская, V – Зауральская). Массивы ультрабазитов показаны черным цветом, гранитоидов – розовым. Звездочками показаны места находок тоцилинита: Верхне-Иусская площадь (1), Кытлымский (2), Баженовский (3), Уктусский (4), Уфалейский (5), Джетыгаринский (6), Хабарнинский (7), Кемпирсайский (8) массивы.



**Рис. 2.** Микрофотографии точилинита в режиме обратнорассеянных электронов (BSE).

(а) – лейсты точилинита в кальците прожилков из брекчированных серпентинитов (обр. 8003, Верхне-Иусская площадь). (б) – прожилки петельчатого серпентина с точилинитом в дуните (обр. ПС-54, Кытлымский массив). (в) – две генерации прожилков серпентина в дуните (обр. М-924, Кытлымский массив). Прожилки раннего петельчатого серпентина (*Srp-1*) обогащены серой за счет примеси дисперсного точилинита, прожилки позднего серпентина (*Srp-2*) не содержат серу, но содержат включения сульфидов. (г) – псевдоморфоза точилинита по пирротину (обр. ПС-548, Уктусский массив). (д) – псевдоморфозы петельчатого серпентина с пылевидным точилинитом по оливину, образующие “леопардовые” текстуры серпентинита (обр. 465/893, Хабаровинский массив). Участки без точилинита сложены хризотилом. (е) – серпентин-точилинитовые псевдоморфозы по оливину, слагающие базис серпентинита. В центре фотографии зерно пирротина, раздробленное и сцементированное точилинитом. В верхней части снимка участок брусит-серпентинового состава. (ж) – корродированные зерна пирротина, рассеченные прожилками точилинита. Точилинит также входит в состав серпентиновых псевдоморфоз по оливину (правый верхний угол снимка). В верхней части снимка видны серпентин-бруситовые сростания. (з) – таблитчатые кристаллы фазы-Х (обр. 6897, Кемпирсайский массив). (и) – таблитчатые и лентообразные изогнутые кристаллы (той же образцы). Символы минералов здесь и далее по (Warr, 2021): *Brc* – брусит, *Cr-Sp* – хромшпинелид, *Mag* – магнетит, *Pyh* – пирротин, *Ol* – оливин, *Srp* – серпентин, *Thi* – точилинит.

**Обрамление Уктусского массива (Средний Урал, Свердловская обл.).** В юго-западном контакте Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива Урало-Аляскинского типа, подробно описанного в работе (Пушкарев, 2000), среди меланжевого обрамления Сысертского метаморфического комплекса карьером месторождения строительного камня “Станция Сысерть” вскрыт блок метадунитов и метагабброидов, рассекаемых дайками гранитов. Согласно геологосъемочным материалам Г.В. Ярославцева, предполагается, что он является тектоническим отторженцем Уктусского массива (Ярославцев, 1995). В этой связи в дальнейшем мы будем отождествлять его с массивом.

В составе тектонического отторженца изучены сульфидизированные дуниты (обр. ПС-548). Их первичная структура призматическизернистая, в ориентировке преобладает линейность. В составе присутствует вторичный низкожелезистый оливин ( $Fo_{98-96}$ ) с ламелями магнетита, образованный вследствие окислительного распада первичного оливина. Акцессорный хромшпинелид замещен феррихромитом, хроммагнетитом. Метаморфические преобразования дунитов выражены в развитии лизардита, пятен талька и клинохлора, магнезиолювигита. Они отвечают верхам зеленосланцевой–низам амфиболитовой фации и связаны с региональным метаморфизмом, в том числе с внедрением гранитоидов Шабровского массива. К участкам поздних разрывных нарушений приурочено развитие антигорита совместно с пирротинном. Петельчатая серпентинизация, сопровождаемая образованием точилинитовых псевдоморфоз по пирротину (рис. 2г), завершает преобразование пород на регрессивном этапе.

Точилинит слагает большую часть псевдоморфоз, а также присутствует в составе прожилков петельчатого серпентина. Преобладают пластинчатые кристаллы размером в первые микроны, образующие агрегаты с хаотичной ориентировкой индивидов. Местами среди таких агрегатов присутствуют кажущиеся гомогенными участки наноразмерных сростаний точилинита с серпентином и участки скоплений крупных (до 15 мкм) пластинчатых кристаллов в форме снопов и пакетов. Троилит в псевдоморфозах образует цепочки, прожилки, отдельные зерна размером не более 25 мкм. Здесь же присутствуют редкие включения никельсодержащего сульфида, химический состав которого может быть рассчитан как на формулу пентландита, так и хроманита. В отраженном свете этот сульфид чуть светлее троилита, эффект анизотропии слабый в серых оттенках.

**Хабарнинский мафит-ультрамафитовый массив (Оренбургская обл., Южный Урал).** Массив образует верхнюю тектоническую пластину площадью до 400 км<sup>2</sup> в Сакмарской аллохтонной зоне западнее Главного Уральского разлома. В его строении

принимают участие пять разных магматических комплексов и метаморфические породы основания аллохтона (Варлаков, 1978; Петрология ..., 1991). Ультраосновные породы с точилинитом встречаются в составе офиолитового дунит-гарцбургитового комплекса, слагающего центральную часть массива, и в восточно-хабарнинском дунит-клинопироксенит-габбровом комплексе (ВХК), залегающем вдоль восточной периферии аллохтона.

Сульфидизированные дуниты ВХК были описаны А.С. Варлаковым (Варлаков, 1978). Они содержат пирротин, пентландит и халькопирит, цементирующие оливин. Степень серпентинизации дунитов обычно составляет 30–60% с образованием петельчатого серпентина и хризотила; спорадически в них встречается брусит. Им свойственна черная окраска, обусловленная присутствием пылевидного тонкочешуйчатого минерала – пигмента, предположительно диагностированного как точилинит, который сопровождает серпофит и петельчатый серпентин.

Нами изучены сульфидоносные дуниты (обр. 465/893, 465/940), вскрытые скв. № 465 на глубинах 822–960 м от поверхности в составе офиолитового дунит-гарцбургитового комплекса, залегающего на обогащенных сульфидами углисто-кремнистых сланцах предположительно сакмарской свиты силура. Они содержат пентландит и пирротин, заключенные в кристаллах оливина и в интерстициях между ними. В процессе низкоградного метаморфизма эти породы превращены в лизардитовые серпентиниты, содержащие пылевидный точилинит в количестве менее 1 об. %. Точилинит ассоциирован с лизардитом (рис. 2д, 2е) и участками развития брусита (рис. 2ж), ферроточилинит заполняет трещины в зернах пирротина (рис. 2е, 2ж), где образует скопления расщепленных чешуйчатых кристаллов размером до 20 мкм. В ряде образцов отмечено наличие в серпентинитах глобулярных агрегатов кальцита, окруженных точилинитом.

**Кемпирсайский массив (Западный Казахстан, Южный Урал).** Массив является одним из крупнейших на Южном Урале, занимая площадь более 900 км<sup>2</sup>. Он сложен преимущественно перидотитами офиолитовой ассоциации. Массив вмещает несколько крупных хромитовых месторождений, большая часть которых приурочена к его приподнятому юго-восточному блоку (Павлов и др., 1968; Петрология ..., 2008).

Ранее точилинит был встречен в сульфидоносных дунитах “дунит-клинопироксенитового” комплекса и в аподунитовых серпентинитах месторождения “Геофизическое XII” убоговкрапленных хромитовых руд в юго-восточной части массива (Чашухин и др., 1990). В первом случае он входит в состав тонких, устанавливаемых только рентгеноспектральным анализом сростаний с бруситом

и серпентином, замещающих троилит, во втором случае – в состав агрегата с тонкодисперсным бруситом и серпентином вне связи с троилитом.

Нами исследован обр. 6897 керна с глубины 240 м месторождения “Геофизическое-ХП”. Он представлен аподунитовым серпентинитом с вкрапленностью хромита. Серпентинит рассечен прожилком офита мощностью 5 мм, в котором отмечены редкие полости, инкрустированные диопсидом, тремолитом, серпентином и фазой-Х, завершающей минералообразование. Последняя образует черные с бронзовым отливом кристаллы, размер которых не превышает 20 мкм по удлинению. Среди кристаллов можно выделить два типа, отличных по размеру, форме и составу. Первый представлен таблитчатыми кристаллами (рис. 2з), второй – вытянутыми лентообразными с большей интенсивностью сигнала в отраженных электронах (рис. 2и). Химический состав фазы можно интерпретировать как нерегулярные точилинит-серпентиновые сростания (см. далее).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение состава минералов и получение изображений в режиме обратнорассеянных электронов было выполнено в Центре коллективного пользования “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатеринбург) на электронных сканирующих микроскопах JSM-6990LV и Tescan Mira, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments. Ускоряющее напряжение 20 кВ, время регистрации импульсов 30 с. Используются сертифицированные стандартные образцы: диопсид, жадеит, ортоклаз, рутил, родонит,  $\text{Sr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты измерений состава нормализованы к 100%. Предел обнаружения большинства элементов составляет 0.2 мас. %.

Инфракрасные (ИК) спектры зеркального отражения записаны на микроскопе MultiScop, совмещенном с инфракрасным Фурье спектрометром Spectrum One Perkin Elmer на полированных шлифах в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  и усреднением 300 интерферограмм. Измерения проводились при комнатной температуре в атмосфере воздуха. В зависимости от размеров изучаемой области шлифа изменяли размер апертурной диафрагмы. Для получения ИК-спектров оптической плотности из спектров зеркального отражения в программном обеспечении Spectrum проведено интегрирование Крамерса–Кронига и вычитание фоновой линии кусочно-линейной функцией по минимумам спектральной линии.

Рамановские спектры получены с использованием спектрометра Horiba Lab Ram HR800 Evolution (дифракционная решетка 1800 штр/мм),

оборудованного микроскопом Olympus BX-FM (объектив Olympus 50  $\times$  NA = 0.7) и Ar-лазером (длина волны излучения 514 нм, мощность лазера ~3 мВт) в режиме конфокальной съемки при пространственном разрешении 1 мкм. Время накопления сигнала составляло до 50 с при двух повторениях на сегмент.

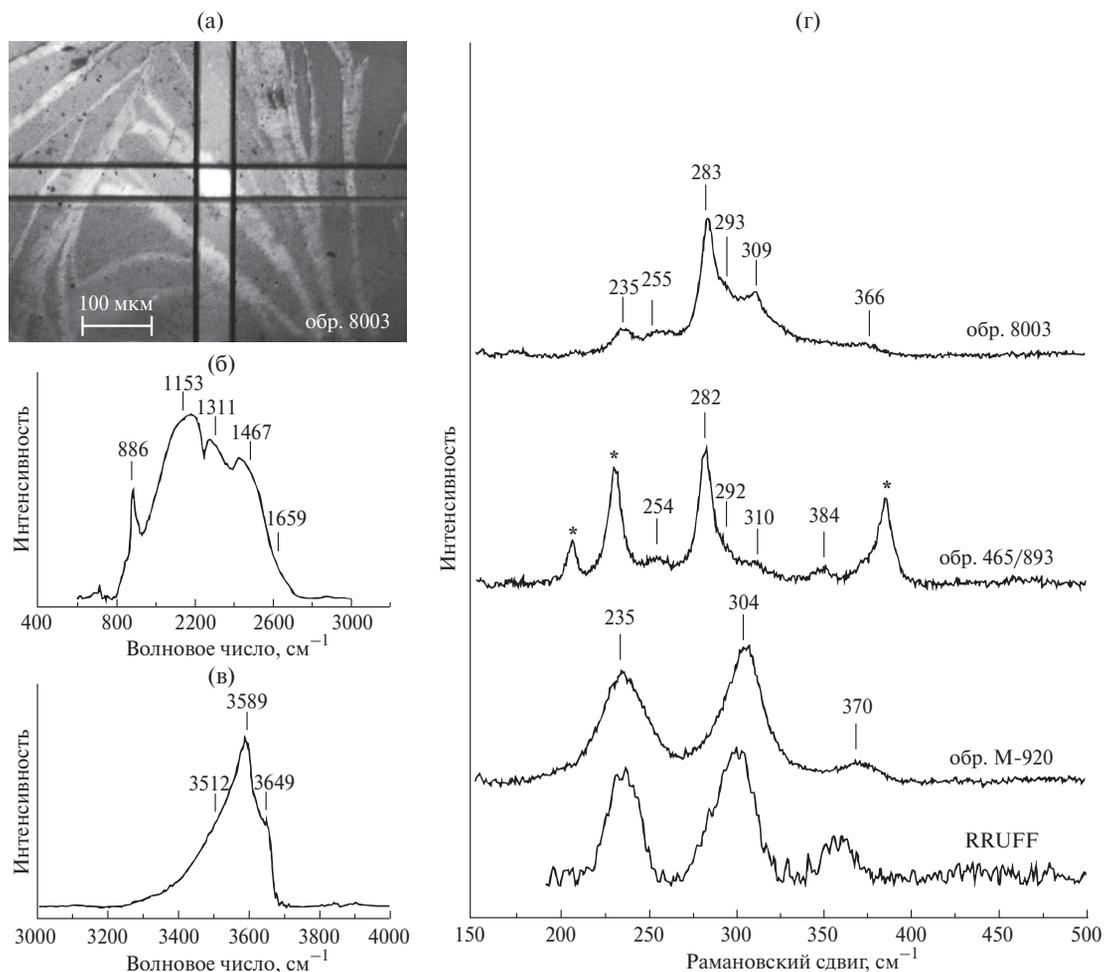
## ДИАГНОСТИКА ТОЧИЛИНИТОВ

Принадлежность исследуемых минералов точилиниту или ферроточилиниту основывалась, прежде всего, на их оптических свойствах в отраженном свете и химическом составе. Под бинокулярным микроскопом эти минералы имеют облик пластинчатых кристаллов черной окраски. Полировку принимают плохо. В отраженном свете они обладают тусклой бронзовой окраской, R около 20% и менее. Двухотражение от желтого до серого, эффекты анизотропии очень сильные в светло-желтых и темно-серых цветах.

Дополнительная диагностика включала рентгеноструктурный анализ, ИК- и КР-спектроскопию. Наиболее интенсивные линии на дифрактограмме обр. 8003 (кальцитовый прожилок с черными пластинчатыми кристаллами) принадлежат точилиниту: 5.45(100), 10.9(50); менее интенсивные линии – кальциту.

ИК-спектры точилинита получены с полированной поверхности обр. 8003, на которой видны его пластинчатые кристаллы (до 50 мкм в поперечнике) в кальците (рис. 3а). Для ИК-спектров зеркального отражения диапазон 400–600  $\text{см}^{-1}$  является недоступным, и спектры точилинита в данном исследовании ограничены областью 600–4000  $\text{см}^{-1}$ . Это важный момент, поскольку интенсивные полосы в ИК-спектре порошковых проб, характерные для валентных колебаний Me-O (Me =  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{2+}$ ) точилинитов, расположены в области волновых чисел 565 и 477  $\text{см}^{-1}$  соответственно (Chukanov, 2014; Пеков и др., 2012). Тем не менее высоковолновая область позволяет диагностировать наличие гидроксильных групп. На рис. 3б и 3в полоса 1659  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям OH-связи, а три полосы в области 3512, 3589, 3649  $\text{см}^{-1}$  – к валентным колебаниям OH-групп. Пики 1153 и 1311  $\text{см}^{-1}$  предположительно относятся к обертонам колебаний Me-O в решетке точилинита. Полосы 886 и 1467  $\text{см}^{-1}$  принадлежат кальциту, окружающему точилинит.

КР-спектры получены для трех образцов: 8003 – крупные кристаллы; 465/893 – тончайшие ориентированные чешуйки (менее 5 мкм) в составе псевдоморфоз петельчатого серпентина по оливину; М-924 – оптически изотропное вещество точилинит-серпентинового состава. Спектры представлены на рис. 3г. Набор линий в образцах 8003 и 465/893 идентичный, но отличается от точилинита,



**Рис. 3.** ИК-спектр (а–в) и КР-спектры образцов 8003, 465/893, М-920 (г). (а) – микрофотография обр. 8003 с прямоугольной областью в центре снимка, где зарегистрированы ИК-спектры. (б, в) – ИК-спектры в области 500–2000 и 3000–4800  $\text{см}^{-1}$ . (г) – КР-спектры образцов в сравнении с “референсным” спектром точилинита, представленным в RRUFF (RRUFF ID: R060887). Спектр обр. 465/893 включает характерные моды матричного серпентина (показаны звездочками).

приведенного в базе данных RRUFF. В обр. 465/893 дополнительно присутствуют линии, относящиеся к серпентину. Учитывая соответствие морфологических, минераграфических, рентгеноструктурных, химических, включая ИК-спектроскопические данные по точилиниту, КР-спектр обр. 8003 может использоваться в качестве эталона для этого минерала. Обращает внимание схожесть спектра обр. М-924 с точилинитом в базе RRUFF и их отличие от других образцов. Присутствующий в этом образце совместно с предполагаемым точилинитом серпентин не обнаруживает собственных линий, что предположительно указывает на его близкое к аморфному состояние. В то же время фаза серпентина на ИК-спектре хорошо диагностируется, тогда как точилинитовая – не выражена.

Суммируя приведенные данные, отметим, что КР- и ИК-спектроскопия может помочь в диагностике точилинитов, но при условии наличия

эталонных образцов. В связи с недостаточностью данных (особенно спектров КР) основными диагностическими признаками этих минералов остаются химический состав и свойства в отраженном свете.

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТОЧИЛИНИТОВ

Представительные химические анализы точилинитов и фазы-Х представлены в табл. 1. Большинство анализов демонстрирует принадлежность точилиниту, определяемое по доминированию Mg над Fe в составе бруситоподобного слоя, и лишь отдельные анализы соответствуют ферроточилиниту (рис. 4а). Наблюдаемые тончайшие сростания точилинита с серпентином размерностью в первые мкм и менее, а также отмечаемые в литературе сростания с бруситом (например, van de Vusse, Powell, 1983) могут сказываться на корректности химических анализов. Это побудило провести

**Таблица 1.** Представительные химические составы (мас. %) точилинитов (1–25) и фазы-Х (26–30) и их расчет на формульные коэффициенты (ф.к.)

Компо- ненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	8003*				ПС-54			М-924							
Fe	49.7	50.7	50.6	48.5	51.9	49.9	46.8	21.9	21.7	17.0	15.8	12.8	11.2	10.8	8.8
Co	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S	21.5	22.7	23.0	22.7	19.9	20.4	21.9	11.0	10.7	9.7	8.4	7.2	6.3	5.8	4.6
Mg	8.5	9.6	10.0	10.6	5.5	7.6	11.4	17.9	18.1	18.9	19.6	20.1	20.5	20.7	20.7
Si	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.3	0.5	10.2	10.4	12.4	12.5	14.3	15.1	15.9	17.1
O	20.2	17.0	16.4	18.2	20.5	20.4	18.9	39.0	39.1	42.1	43.7	45.6	46.8	46.7	48.8
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

## Формульные коэффициенты (ф.к.)

Fe	6.0	6.0	6.0	6.0	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Сумма	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
S	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Mg	3.1	3.3	3.5	3.7	2.2	2.9	4.1	12.8	13.3	15.5	18.4	22.2	25.6	28.3	35.6
Fe	2.0	1.7	1.6	1.4	3.1	2.5	1.4	0.8	1.0	0.0	0.4	0.2	0.1	0.4	0.6
Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Сумма	5.1	5.0	5.1	5.1	5.5	5.4	5.5	13.7	14.3	15.5	18.9	22.4	25.7	28.7	36.3
Si	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.4	0.2	6.3	6.6	8.8	10.1	13.7	16.3	17.9	25.5
$X_{Mg}$	0.61	0.66	0.69	0.72	0.38	0.51	0.71	0.83	0.81	0.99	0.91	0.96	0.98	0.91	0.88

## Миалы (%)

<i>Thi</i>	99	100	100	99	94	95	94	41	40	33	30	24	21	19	15
<i>Srp</i>	0	0	0	0	4	5	3	59	60	67	70	76	79	81	85
<i>Brc</i>	1	0	0	1	2	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица 1. Окончание

Компо- ненты	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	ПС-548				465/893						6897				
Fe	45.7	46.0	44.2	43.8	56.2	53.5	50.7	50.5	52.6	49.7	37.7	39.7	36.6	42.3	17.0
Co	0.7	0.6	1.1	0.0	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.3	0.0	0.4	0.4
Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	4.8	4.9	4.5	5.5	1.7
S	21.7	22.1	21.8	21.7	21.0	21.2	21.1	21.3	22.3	21.7	21.2	21.0	18.8	18.1	8.3
Mg	9.9	10.4	10.8	11.8	4.4	6.2	7.8	8.8	8.1	9.8	13.1	12.0	12.9	11.8	17.4
Si	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.9	0.2	0.9	0.0	0.7	0.9	1.8	3.0	4.0	11.7
O	22.0	20.9	22.1	22.8	17.9	17.6	19.4	18.0	16.6	17.7	21.6	20.3	24.2	17.9	43.5
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

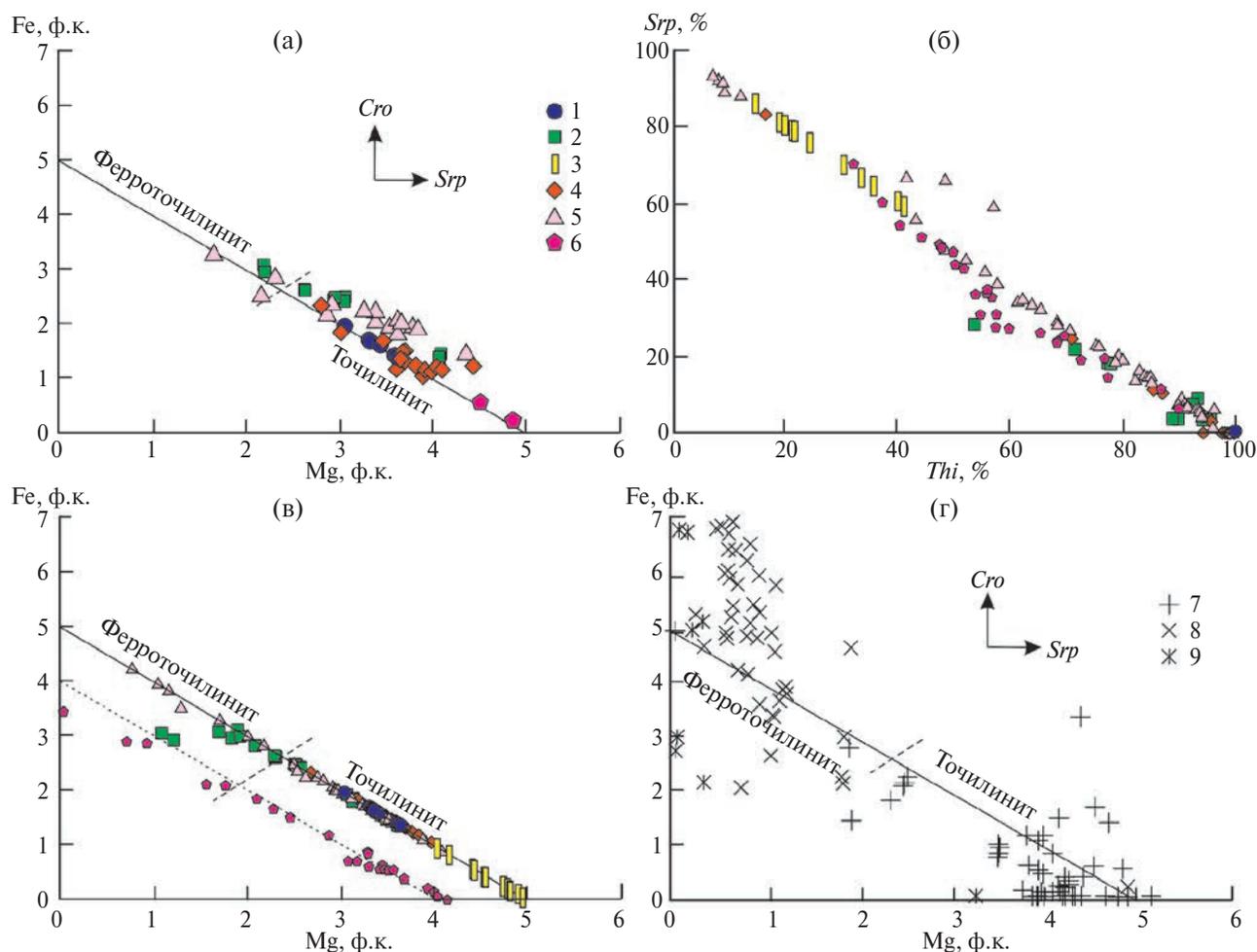
Формульные коэффициенты (ф.к.)

Fe	5.9	5.9	5.8	5.9	5.9	5.9	6.0	5.9	5.9	5.9	5.9	6.0	6.0	5.9	5.9
Co	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1
Сумма	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
S	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Mg	3.6	3.7	3.9	4.3	1.7	2.3	2.9	3.3	2.9	3.6	4.9	4.5	5.4	5.2	16.5
Fe	1.4	1.3	1.1	1.0	3.3	2.8	2.4	2.2	2.2	1.9	0.2	0.6	0.7	2.1	1.2
Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.8	0.9	0.9	1.1	0.8
Сумма	5.0	5.0	5.1	5.3	5.0	5.1	5.4	5.5	5.1	5.5	5.9	6.1	7.2	8.6	18.4
Si	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.3	0.1	0.3	0.0	0.2	0.3	0.6	1.1	1.5	9.6
$X_{Mg}$	0.72	0.74	0.78	0.79	0.34	0.43	0.52	0.55	0.56	0.61	0.96	0.89	0.86	0.58	0.76

Миналы (%)

<i>Thi</i>	100	100	99	96	100	96	96	93	99	94	90	87	77	68	30
<i>Srp</i>	0	0	0	3	0	4	2	6	0	5	6	11	19	23	70
<i>Brc</i>	0	0	1	1	0	0	2	1	1	2	4	2	4	8	0

Примечание. 1–4 – Верхне-Иусская площадь, 5–15 – Кытлымский, 16–19 – Уктусский, 20–25 – Хабаровинский, 26–30 – Кемпирсайский массивы. Составы 5, 21, 22 относятся к ферроточилиниту, остальные – к точилиниту. Миналы: *Thi* – точилинит  $6FeS \cdot 5(Mg, Fe)(OH)_2$ , *Srp* – серпентин  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , *Brc* – брусит  $Mg(OH)_2$ .  $X_{Mg} = Mg / (Mg + Fe) = Mg/5$ . \*Номер образца.



**Рис. 4.** Диаграммы соотношений Mg–Fe в бруситоподобном слое образцов тоцилинитов (а, в, г) и соотношений нормативных *Thi*, *Srp* в составе минеральных смесей (б).

1 – Верхне-Иусская площадь (обр. 8003), 2 – Кытлымский массив (обр. ПС-54), 3 – Кытлымский массив (обр. М-924), 4 – Уктусский массив (обр. ПС-548), 5 – Хабаровинский массив (обр. 465/893, 465/940), 6 – Кемпирсайский массив (скв. 8697), 7 – природный тоцилинит (Harris, Vaughan, 1972; Jambor, 1976; Muramatsu, Nambu, 1980; Matsubara, Kato, 1992; Zolensky, Mackinnon, 1986; Beard, 2001; Encheva et al., 2016; Органова и др., 1971; Чашухин и др., 1990; Варлаков, 1995; Александров, Сенин, 2005; Пеков и др., 2012), 8 – тоцилинит метеоритов (Tomeoka et al., 1989; Palmer, Lauretta, 2011; Naack et al., 2012; Tonui et al., 2014; Hewins et al., 2014), 9 – синтетический тоцилинит (Peng, Jing 2014; Peng et al., 2007; Vacher et al., 2019; Bolney et al., 2022). Представленная на диаграмме (а) выборка составов тоцилинита соответствует табл. 1.

расчет составов обогащенных Si, Mg, O на нормативные тоцилинит  $6\text{FeS} \cdot 5(\text{Mg, Fe})(\text{OH})_2$ , серпентин  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , брусит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с целью установить степень неоднородности анализируемого вещества, фаз, срастающихся с тоцилинитом, количественных соотношений фаз в срастаниях. Нормативное количество брусита в среднем составило не более 2%, и в большинстве случаев им можно пренебречь. Напротив, нормативное количество серпентина варьирует от 0 до 95%. Расчетные составы следуют вдоль линии смешения, занимающей почти весь диапазон от тоцилинита до серпентина (рис. 4б). Отсутствие максимумов аналитических точек на линии смешения, соответствующих,

например, пропорциям 1:1 или 1:2, установленным для TSI и TCI (Zolensky et al., 1993; Peng et al., 2007), предполагает, но не исключает, отсутствие закономерных смешанослойных структур. Следовательно, большинство аналитических точек характеризуют составы тоцилинит-серпентиновых агрегатов. На тоцилинит-серпентиновой линии располагаются и кристаллы фазы-X. Последние имеют размеры, в десятки раз превышающие диаметр электронного пучка микроанализатора, что исключает захват серпентиновой матрицы при анализе. Следовательно, можно предположить “комполитное” строение кристаллов, представляющее собой смешанослойную тоцилинит-серпентиновую

структуру, неоднократно описанную в литературе (Mackinnon, Zolensky, 1984; Zolensky et al., 1993; Tomeoka, Buseck, 1985; Nakamura, Nakamuta, 1996; Peng et al., 2007). Однако расчет фазы на нормы не демонстрирует закономерности в пропорциях между слоями точилинита и серпентина. По-видимому, эти кристаллы представляют собой хаотичную слоистую структуру, либо имеем набор кристаллов с разным соотношением слоев.

Вычет Si и Mg, приходящихся на серпентиновую фазу, приближает большинство анализов к стехиометрии точилинитов, составы которых следуют в координатах Fe–Mg от чистой магниальной разности до железистой (рис. 4в). Параллельную линию формируют фигуративные точки фазы-X и две точки ферроточилинита из Кытлымского массива. Смещение составов относительно линии точилинит–ферроточилинит обусловлено примесью хрома, составляющей около 1 ф.к., равной как для магниальных, так и для железистых составов.

Наличие максимально богатого магнием точилинита ( $X_{Mg} = 1.0$ ) предполагается по результатам нормативного расчета в составе смесей с серпентином (обр. М-924) и “композитных” кристаллов фазы-X (рис. 4в). Расчет последних на нормы показывает возможность существования полной серии составов от точилинита до ферроточилинита ( $X_{Mg} = 0.1–1.0$ ). Кристаллы, богатые Mg ( $X_{Mg} = 0.73–0.79$ ), установлены в Уктуском массиве и на Верхне-Иусской площади, а бедные ( $X_{Mg} = 0.15–0.38$ ) – в Хабаровинском и Кытлымском (обр. ПС-54) массивах. Последние развиты исключительно на контакте с зернами пирротина.

К структурным примесям в точилинитах относятся Ni и Co, входящие в состав сульфидного слоя. Несмотря на то что их концентрации в большинстве случаев находятся ниже предела обнаружения метода, в точилинитах Хабаровинского и Уктуского массивов отмечена хорошая положительная корреляция Co–Fe, а в фазе-X Кемпирсайского массива – Ni–Fe (рис. 5а, 5б). Отметим слабую отрицательную корреляцию Fe–Ni и положительную Mg–Ni в ряде образцов, указывающую на возможность вхождения никеля не только в сульфидный, но и в гидроксидный слой. Впрочем, данное предположение нуждается в проверке более прецизионными методами анализа.

Значимых концентраций хрома в точилинитах ранее не отмечалось. Имелись отдельные указания на содержание, достигающее 2.6 мас. % Cr в материале каменных метеоритов, представленном плохо охарактеризованными фазами (PCP), точилинит-кронштитовыми (ТСИ) и точилинит-серпентиновыми (TSI) сростаниями (Naack, 2012; Tonui et al., 2014; Hewins et al., 2014). В фазе-X со смешанослойной точилинит-серпентиновой структурой содержание Cr достигает 5.5 мас. %. В нескольких

анализах ферроточилинита Кытлымского массива оно составляет 4.5 мас. %. Это самые высокие концентрации Cr, зафиксированные для точилинитов. Имеющиеся для фазы-X положительные корреляции Cr–S, Cr–Fe и отрицательные Cr–O, Cr–Mg, Cr–Si (например, рис. 5в, 5г) предполагают вхождение атомов хрома в состав точилинитовых, но не серпентиновых слоев. Соответственно, после вычета минала серпентина из состава фазы содержание хрома в точилинитовых слоях составило 6 мас. % или около 1 ф.к. Отрицательная корреляция Cr–Mg, аналогичная корреляции Fe–Mg, указывает на вхождение Cr в состав бруситоподобного слоя точилинита. Способность хрома входить в состав данного слоя подтверждается изучением хромсодержащего валлериита (Nickel, Hudson, 1976; Palmer, Lauretta, 2011), к группе которого относится точилинит. Кроме того, имеющаяся положительная корреляция Cr–Fe в составе фазы-X предполагает присутствие значимой доли  $Fe^{3+}$ .

Помимо положительных корреляций Si–O, Si–Mg и отрицательной S–Si (рис. 5д–5ж), определяемых наличием сростаний точилинита с серпентином, в обр. ПС-54 имеем отрицательную корреляцию S–Fe. Составы точилинита в этом образце следуют по направлению к магнетиту (рис. 5з). Интерпретацией такого тренда является процесс магнетизации точилинита, подтверждающийся изменением оптических свойств минерала в отраженном свете. Чешуйки точилинита становятся серыми и не проявляют эффектов анизотропии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Вариации химического состава точилинитов*

Сопоставление полученных составов точилинитов с литературными данными (рис. 4а, 4г) указывает на их близость к таковым из ультрабазитовых массивов Казахстана, Кипра, Канады, Иберийской абиссальной равнины, кимберлитов Якутии (Harris, Vaughan, 1972; Jambor, 1976; Beard, 2001; Органова и др., 1988; Варлаков, 1995). Отличие заключается в доминировании промежуточных Fe–Mg составов, тогда как в приводимых литературных данных доминируют либо богатые Mg, либо богатые Fe точилиниты. Для уральских образцов характерно отсутствие примеси Al, которая фиксируется во многих природных, а также в синтетических точилинитах (Jambor, 1976; Muramatsu, Nambu, 1980; Zolensky, Mackinnon, 1986; Beard, Norkinson, 2000; Органова и др., 1971; Александров, Сенин, 2005; Peng et al., 2007; Volney et al., 2022). Отклонения приводимых в литературе данных от идеализированного состава точилинита могут быть связаны с наличием гомологов, точилинитоподобных фаз, но в первую очередь с микро- и

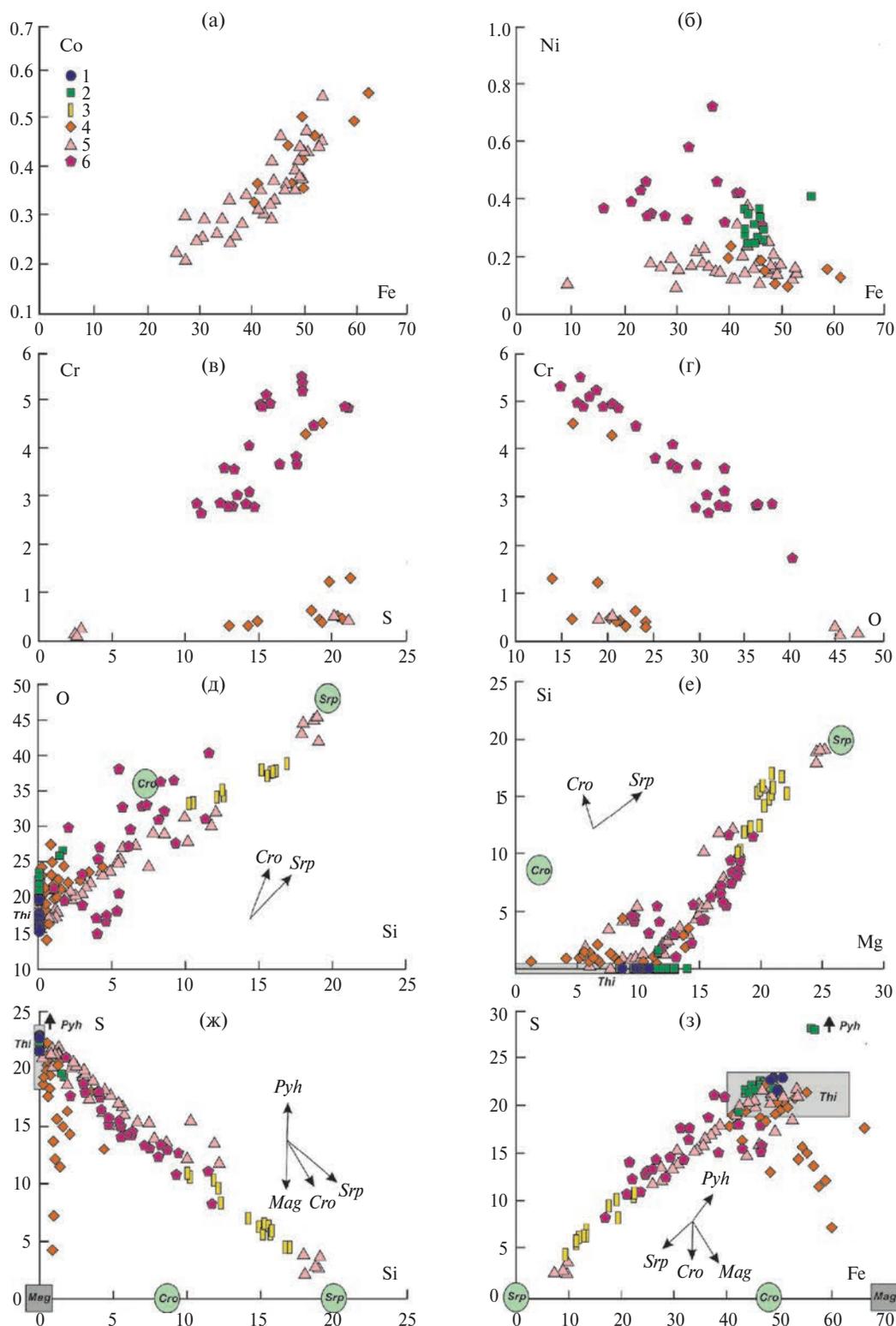


Рис. 5. Диаграммы соотношений элементов в образцах тоцилинитов (мас. %).

1 – Верхне-Иусская площадь (обр. 8003), 2 – Кытлымский массив (обр. ПС-54), 3 – Кытлымский массив (обр. М-924), 4 – Уктусский массив (обр. ПС-548), 5 – Хабаровинский массив (обр. 465/893, 465/940), 6 – Кемпирсайский массив (скв. 8697). Символы минералов см. на рис. 2. Стрелками показаны тренды изменения состава в смесях тоцилинита с серпентином, кроншtedтитом, пирроитом, магнетитом. Области составов последних также показаны на диаграммах.

наноразмерными сростаниями точилинита с серпентином, кроншtedтитом, хлоритом и другими минералами. Такие тончайшие сростания отражаются в следовании составов соответствующим трендам, показанным на рис. 4г.

Точилинит является продуктом низкотемпературного замещения оливина в присутствии серы (Muramatsu, Nambu, 1980; Van de Vusse, Powell, 1983; Matsubara, Kato, 1992; Beard, 2001; Александров, Сенин, 2005 и др.). Его появлению способствует высокая активность Mg в растворе, особенно на контакте с оливином. Появление ферроточилинита, напротив, связывают с дефицитом Mg при высокой активности  $Fe^{2+}$  и  $S^{2-}$ . Такие условия создаются в гидротермальной системе на контакте с сульфидом (Kozerenko et al., 1996). Это подтверждается находками ферроточилинита в Cu-Ni сульфидных рудах Джетыгаринского массива и Норильского рудного района (Варлаков, 1995; Пеков и др., 2012), связанного с низкоградным метаморфизмом цеолитовой фации (Спиридонов, Гриценко, 2009). Одна из причин образования ферроточилинита в метеоритах, вероятно, та же самая: недостаток подвижного Mg, связанного на ранней низкотемпературной стадии водного изменения в первичных силикатах. Последующая более высокотемпературная стадия, включающая серпентинизацию, приводит к росту концентрации Mg во флюиде и, как следствие, к росту магнезиальности точилинита (Mackinnon, Zolensky, 1984; Kozerenko et al., 2001; Palmer, Lauretta, 2011; Pignatelli et al., 2017; Vacher et al., 2019; Suttle et al., 2021 и др.).

В большинстве изученных нами образцов в составе серпентиновых псевдоморфоз по оливину или прожилков резко доминирует точилинит. Появления ферроточилинита отмечено на контакте с пирротинитом. Однако это не является обязательным условием. В Уктусском массиве, богатый магнием точилинит псевдоморфно замещает пирротин. Появление точилинита или ферроточилинита, вероятно, зависит не только от локальных градиентов концентрации Fe-Mg во флюиде на контакте с той или иной фазой, но и определяется иными факторами, такими как температура, показатель pH.

Среди примесных элементов в точилините установлен хром. Его присутствие достигает 1 ф.к., что позволяет высказать предположение о наличии хромсодержащих разностей точилинита и ферроточилинита.

#### *Парагенезисы точилинитов*

Литературные данные указывают на тесную связь точилинита с бруситом и серпентином в условиях водного преобразования ультраосновных пород. Примером служат содержащие брусит серпентиниты горы Кит в Западной Австралии, в которых точилинит замещает пирротин ликвационных

капель и, в свою очередь, частично замещается магнетитом (Van de Vusse, Powell, 1983). Там же он является составной частью сетчатых псевдоморфоз по оливину. Центры ячеек псевдоморфоз состоят из тонкосросшихся лизардита, брусита, точилинита, которые окружены сетчатыми каймами лизардита, содержащими мелкозернистый брусит, магнетит, хизлевудит, Cu-, Ni-содержащий точилинит, незначительное количество магнезита и антигорита. На Иберийской абиссальной равнине появление точилинита отмечено в переходной зоне от аваруитсодержащих к пиритсодержащим серпентинитам, в которой происходит изменение химического состава флюидов от восстановленных и бедных серой на глубине к более окисленным, богатым серой ближе к поверхности (Beard, Hopkinson, 2000; Beard, 2001). Здесь точилинит находится в виде сростков с андрадитом, хлоритом или серпентином. В уральских гипербазитовых массивах точилинит ассоциирует с серпентином (обычно петельчатый лизардитом), сопровождаясь бруситом, кальцитом, магнетитом (Минералогия ..., 2007 и наши данные). Необходимо отметить, что брусит является закономерным продуктом серпентинизации ультраосновных пород (Штейнберг, Чашухин, 1977), особенно ранней петельчатой серпентинизации, при которой его количество может достигать 20 об. %. Он же является строительным материалом, необходимым для образования точилинита. Вероятно, по этой причине брусит не всегда удается наблюдать микроскопически в составе точилинитсодержащих серпентинитовых прожилков.

Ферроточилинит норильского рудного района заполняет трещины и небольшие полости в массивной пентландит-мойхукит-кубанитовой руде с подчиненным магнетитом и халькопиритом, отлагаясь последним вслед за богатыми железом филлосиликатами, магнетитом и ферровалеритом (Пеков и др., 2012). В каменных метеоритах он развивается по хондрам железоникелевых сплавов, ассоциируя с кроншtedтитом, филлосиликатом, магнетитом (Hewins et al., 2014; Suttle et al., 2021). Ферроточилинит в парагенезисе с кроншtedтитом, серпентинами, бруситоподобной фазой был получен и в ряде экспериментов по его синтезу (Peng, Jing, 2014; Vacher et al., 2019).

В процессе водного изменения ультраосновных пород в условиях высокой активности  $CO_2$  в ассоциации с точилинитом широко развиты карбонаты Mg, Fe, Ca. Например, в серпентинизированных дунитах Монтекастелли точилинит замещает брусит совместно с пирроауритом, артинитом или гидромагнезитом (Boschi et al., 2017). В кимберлитах Якутии “сажеподобный” точилинит в сопровождении хризотила отлагается на кальците (Никишова и др., 1983). В родингитах Баженовского месторождения хризотил-асбеста точилинит нарастает на кристаллы кальцита, отложенные после брусита

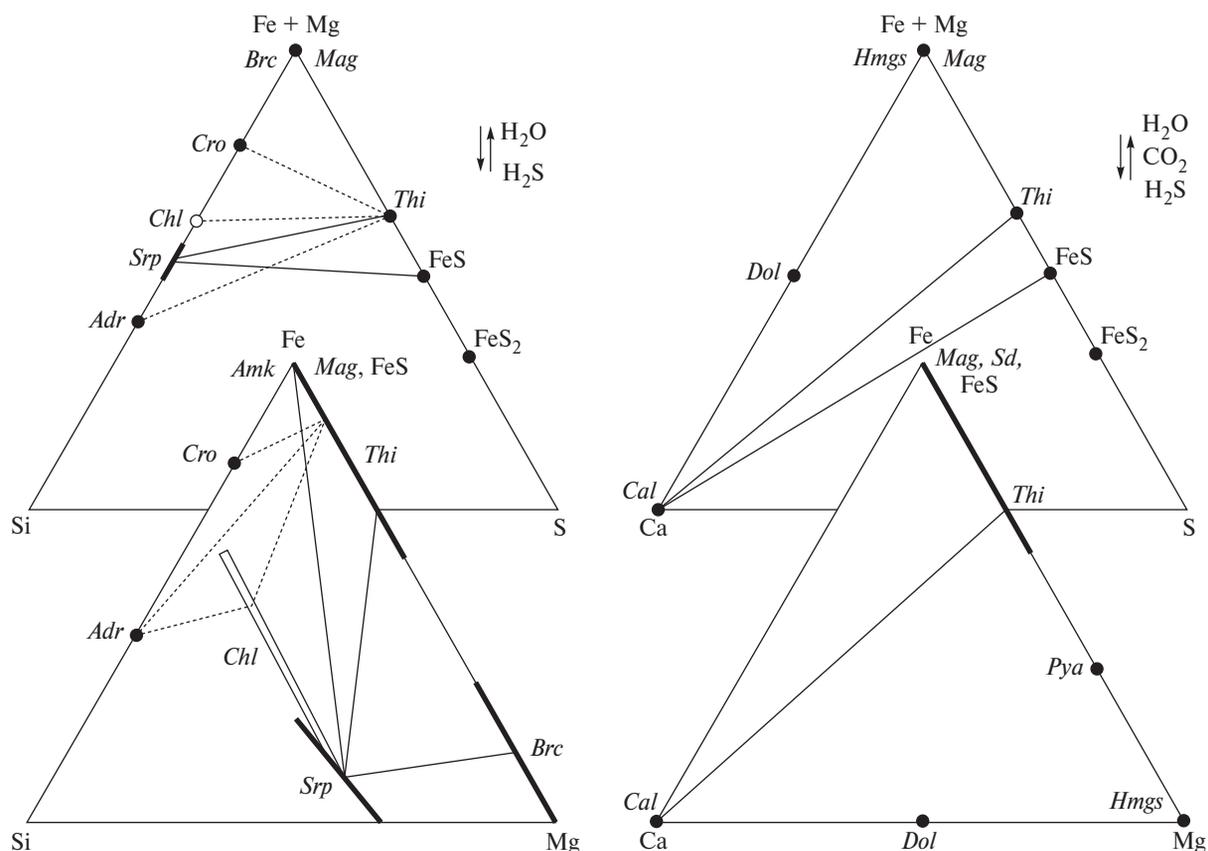
(Попов, 1995). Схожий процесс мы наблюдали в брекчированных серпентинитах Верхне-Иусской площади и в Хабаровинском массиве, где кальцит совместно с точилинитом замещают брусит. В матрице углистых хондритов, испытавших гидратацию, ферроточилинит сростается с серпентином, кальцитом, доломитом в присутствии Fe-Ni сульфида, магнетита (Lindgren et al., 2020; Farsang et al., 2021 и др.).

Данный обзор позволяет выделить ряд устойчивых парагенезисов (рис. 6а): *Thi + Srp* ± (*Brc*, *Mag*, FeS) для магниальной и *Thi + Cro* ± (*Amk*, *Mag*) для железистой системы. С повышением активности CO<sub>2</sub> реализуются парагенезисы (рис. 6б): *Thi + Pya* (*Hmgs*); *Thi + Cal* ± (*Mag*, FeS). Из диаграмм также следует наличие разрешенного парагенезиса *Thi + Chl + Adr*, на который указано в работах (Beard, Hopkinson, 2000; Kelemen et al., 2021), и запрещенного – *Thi + FeS<sub>2</sub>*.

#### Условия образования точилинитов

Основными параметрами, определяющими поле стабильности точилинитов, являются концентрация сульфидной серы (H<sub>2</sub>S<sup>0</sup> или HS<sup>-</sup>) в растворе и температура (Zolensky, 1984; Zolensky et al., 1989, 1997; Browning, Bourcier, 1996; Kozerenko et al., 2001; Tonui et al., 2014; Vacher et al., 2019). При концентрации S<sup>2-</sup> между 10<sup>-3</sup> и 10<sup>-5</sup> моль/л ферроточилинит стабилен от 80 до 130°C. Выше этой температуры стабильным является минерал с переменным содержанием магния в диапазоне от 0.26 *nMg* при 160–180°C до 0.66 при 200°C (*nMg* = *Mg*/5 из расчета минерала на 6 ф.к. S). Выше ~320°C эксперименты по нагреву показали, что точилинит разлагается до троилита.

Ранее, используя данные по восьми средним составам синтетических точилинитов с величиной *nMg* в диапазоне 0.00–0.66, было предложено уравнение линейной регрессии между температурой и содержанием магния, которое может быть



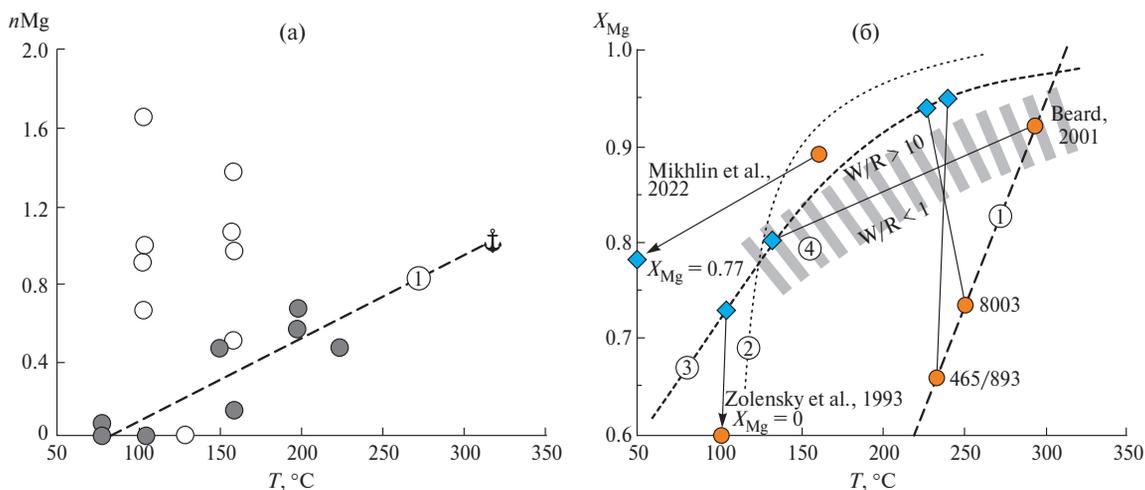
**Рис. 6.** Диаграммы состав–парагенезис (ат. %) в присутствии H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S.

*Adr* – андрадит, *Amk* – амакинит Fe(OH)<sub>2</sub>, *Mag* – магнетит, *Cal* – кальцит, *Chl* – филосиликат, подобный хлориту (выделен незалитым кружком по причине неполного соответствия состава компонентам, обозначенным на диаграмме), *Cro* – кроншtedтит, *Dol* – доломит, *Hmgs* – гидромагнетит, *Kam* – камасит, *Pya* – пироаурит, *Pyh* – пирротин, *Sd* – сидерит, *Srp* – серпентин, *Thi* – точилинит. Сплошными конодами показаны парагенезисы в магниальной, пунктирными – в железистой системах.

использовано в качестве геотермометра (Vacher et al., 2019). Данная регрессия предполагает, что точилинит с  $nMg = 1$  (рис. 7а) будет характеризовать пороговую температуру 320°C, выше которой этот минерал разлагается (Kozerenko et al., 2001). Включение в выборку на основе работы (Vacher et al., 2019) такого теоретического состава в качестве “якоря” повышает коэффициент линейной корреляции  $T (^{\circ}C) = 206.1 \times nMg + 93.5$  ( $R^2 = 0.86$ ) и, напротив, добавка дополнительных составов с  $nMg$  0.00 и 0.51 (Bolney et al., 2022) и  $nMg$  0.65–1.65 (Peng et al., 2007; Mikhlin et al., 2023) демонстрирует отсутствие корреляционной связи  $nMg-T (^{\circ}C)$ . Причину этого мы видим в несоответствии большей части синтетических составов стехиометрии точилинита. Такие составы должны рассматриваться в качестве точилининоподобных фаз или материалов с общей формулой  $m(Fe_{1-x}S) \cdot n(Mg,Fe,Al)(OH)_2$ . В этой связи мы видим перспективы разработки данного геотермометра, но при строгом отборе материала, соответствующего стехиометрии точилинита.

В то же время магний в точилините входит в структуру бруситоподобного слоя, а положительная корреляция  $X_{Mg}-T (^{\circ}C)$  в брусите предсказана и смоделирована (Page, 1967; Bach, Klein, 2009; McCollom, Bach, 2009; Klein et al., 2009, 2014). Это может являться доводом в пользу возможности положительной корреляции  $X_{Mg}-T (^{\circ}C)$  в бруситоподобном слое точилинита. На рис. 7б показаны расчетные и эмпирические температурные зависимости для обоих минералов. Их отличие заключается

в том, что магнизиальность бруситоподобного слоя точилинита всегда ниже магнизиальности брусита при заданной температуре и лишь вблизи критической точки в 320°C они становятся близки или равны. В этой связи интересно проследить корреляцию между составами обеих фаз в природных и искусственных обстановках. Например, имеются указания на присутствие брусита с величиной  $X_{Mg} = 0.6-0.8$  в геологическом разрезе лизардит-хризотилowych серпентинитов, образованных ниже 200°C, и точилинита  $X_{Mg} = 0.89-0.93$  в серпентинитовых брекчиях выше по разрезу (Beard, Norkinson, 2000). На рис. 7б их составы нанесены на экспериментальные температурные зависимости и соединены конодами. Аналогичным способом показаны составы точилинита, полученного в ходе эксперимента при 160°C, и его побочного продукта – брусита, образованного при комнатной температуре (Mikhlin et al., 2023). В обоих примерах имеем значительный разрыв по температуре между бруситом и точилинитом, предполагающий отсутствие физико-химического равновесия между фазами, что подтверждается их разобщенностью в геологическом пространстве и продуктах эксперимента. Напротив, позиция составов точилинита и брусита в безмагнетитовом лизардитовом серпентините Хабаровинского массива и в карбонатизированном магнетитовом лизардит-антигоритовом серпентините Верхне-Иусской площади указывает на их равновесие в температурном интервале 230–250°C. Равновесие около 100°C демонстрирует позиция составов ферроточилинита и брусита



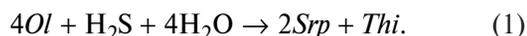
**Рис. 7.** Содержание магния ( $nMg$ ) в синтетическом точилините и точилининоподобных фазах как функция температуры (а) и зависимость магнизиальности ( $X_{Mg}$ ) от температуры для точилинита и брусита (б). Кружки – составы точилинита и точилининоподобных фаз (залитые по (Vacher et al., 2019), незалитые по (Peng et al., 2007, Bolney et al., 2022, Mikhlin et al., 2022)), оранжевые – наши данные с номерами проб), ромбы – составы брусита. Прерывистыми линиями показаны корреляционные зависимости: (1) – для точилинита (Vacher et al., 2019), (2) – брусита (Page, 1967), (3) – брусита (Bach, Klein, 2009), (4) – брусита при варьирующем значении вода/порода (Klein et al., 2009). Конодами соединены средние составы точилинита и брусита в образцах.  $W/R$  – соотношение вода/порода.

( $X_{Mg} = 0.0$  и  $0.7$  соответственно) в метеорите Y-82162 (Zolensky et al., 1993). Полученные зависимости между бруситом и точилинитом подтверждаются петрографическими наблюдениями, указывающими как на их одновременное образование, так и разновременное.

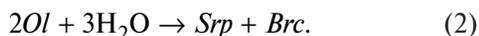
#### Генезис точилинитов

Литературный обзор совместно с полученными нами данными указывают на появление точилинита в связи с гидратацией пород ультраосновного состава в ходе их выведения на поверхность (регрессивный тренд) либо нагреве в условиях целолитовой-зеленосланцевой фации метаморфизма (прогрессивный тренд). Источником серы служат либо магматогенные сульфиды материнских пород, сульфиды или сульфаты пород окружения, либо ювенильные, седиментогенные и иные воды.

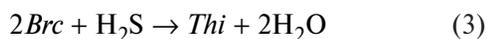
Воздействие восстановленного сернистого флюида на ультраосновные породы может быть описано реакцией:



Данная реакция предполагает совместную кристаллизацию точилинита и серпентина с образованием точилинит-серпентиновых агрегатов. В зависимости от условий гидратации, например значений pH, влияющих на растворимость Si и соотношения Mg/Si или Fe/Si в исходных растворах, точилинит и серпентин образуют либо отдельные фазы, либо TSI (Peng et al., 2007). В случае низкой активности  $SiO_2$  и низкой концентрации серы закономерным продуктом водного изменения оливина является “железистый” брусит, конкурирующий с точилинитом в составе апооливиновых псевдоморфоз:



Он же является наиболее ранней фазой, находящейся в метастабильном равновесии (Klein et al., 2009) и впоследствии расходуемой на формирование точилинита в соответствии с реакцией:



или точилинита совместно с новообразованным “магнезиальным” бруситом:



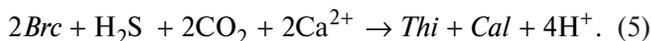
Реакция (3') объясняет появление точилинита с бруситом, магнезиальность которого превышает таковую в петельчатом серпентине, что мы наблюдали в наших образцах. Кроме того, реакции (3) и (3') позволяют предположить образование

точилинита в результате воздействия сернистого флюида на бруситовые серпентиниты или бруситовые скарны.

Повышенное давление  $CO_2$  во флюиде способствует развитию наравне с точилинитом карбонатов или гидрокарбонатов Mg, Fe, Ca. Примеры таких реакций приведены ниже.



или



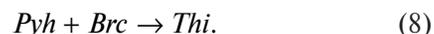
Образование точилинита в процессе гидратации каменных метеоритов при нагреве также связывают с сернистыми флюидами (Schulte, Shock, 2004; Palmer, Lauretta, 2011). Отличие заключается в том, что с сернистым щелочным флюидом первыми реагируют силикатное стекло и камасит. В зависимости от микрохимической среды и локальной активности Si, Fe, S образуется богатый никелем ферроточилинит в сростаниях с кроншtedтитом или магнетитом (Palmer, Lauretta, 2011; Suttle et al., 2021):



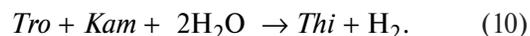
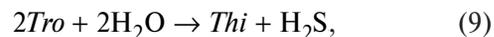
В дальнейшем с повышением температуры запускается процесс изменения оливина, приводящий к росту содержания магния в точилините и кроншtedтите:



Взаимодействие относительно восстановленного водного флюида с пирротиним сульфидоносных ультраосновных пород в процессе ранней серпентинизации может вызвать его замещение точилинитом или растворение с формированием ореолов точилинитизации в соответствии с реакцией:



В углистых хондритах взаимодействие водного флюида с троилитом и камаситом также предполагает появление точилинита:



Отражением рассмотренных вариантов образования точилинита является его локализация на месте и вблизи выделений сульфидов либо формирование обширных ореолов, линейных и сетчатых зон точилинитизации в серпентинитах, отражающих пути миграции флюида. Они же описывают

появление точилинита в ультраосновных породах Урала и Западной Сибири. В Уктусском массиве точилинит образует псевдоморфозы по пирротину с ореолом рассеяния, ограниченным первыми десятками миллиметра вокруг протосульфида, что позволяет предположить его образование в соответствии с реакцией (8). В Хабаровинском массиве отмечается формирование обширных ореолов рассеяния точилинита в аподунитовых серпентинитах и формирование в структуре гипербазитового массива точилинитсодержащих горизонтов в результате миграции сернистого флюида в соответствии с реакцией (1) или (3). Источником серы могли являться магматогенные сульфиды ультраосновных пород, на что указывает наличие следов их частичного растворения. Они же могли продуцировать ферроточилинит и сернистый флюид в соответствии с реакцией (9). Растворение сульфидов и отложение точилинита могут влиять на качество руд, их обогатимость, а также играть важную роль в перераспределении благородных металлов (Au, Ag, PGE).

В дунитах горы Косьвинский Камень (Кытлымский массив) источником сернистого флюида являлся ангидрит, входящий в состав встречающихся здесь плагиоклазитовых жил (Иванов и др., 2010; Прибавкин и др., 2018). Взаимодействие ангидрита с метаном – газом, образующимся как в мантийных, так и в коровых условиях, в частности при ранней серпентинизации ультрабазитов (Etiope, Sherwood Lollar, 2013; Прибавкин и др., 2018; Чашухин и др., 2020), продуцировало образование кальцита и водного флюида, богатого сероводородом ( $\text{CaSO}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ). Последний, мигрируя за пределы тел плагиоклазитов, согласно реакции (1), может сформировать ореол точилинитизации и иной низкотемпературной сульфидной минерализации.

В серпентините Верхне-Иусской площади первичные сульфиды отсутствуют. Точилинит ассоциирован с кальцитовыми прожилками, что предполагает присутствие S,  $\text{CO}_2$  в водном флюиде и высокое соотношение в нем  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ . Брусит в таких серпентинитах является реликтовой фазой, расходуемой на образование точилинит-кальцитового парагенезиса, согласно реакции (5).

Имеются указания на связь точилинита с выветриванием ультраосновных пород, включая деятельность микроорганизмов (Boschi et al., 2017; Templeton et al., 2021; Kelemen et al., 2021). Например, формирование точилинита в коре выветривания офиолита Семаил предполагается в результате транспортировки растворенного сульфата из окисленной “красной” зоны вниз по разрезу до тех пор, пока флюиды не восстановятся и в осадок не выпадут сульфиды в восстановленной “черной” зоне серпентинитов (Kelemen et al., 2021). Формированию точилинита в коре выветривания, с одной

стороны, не противоречит и его ассоциация с гидромагнетитом, пироауритом в минерализованных трещинах (Boschi et al., 2017). С другой стороны, нельзя исключать и возможность наличия в коре выветривания реликтов более ранних изменений, связанных с петельчатой серпентинизацией перидотитов (Beard, Hopkinson, 2000).

## ВЫВОДЫ

В ряде крупных массивов ультраосновных пород Урала и в серпентинитах из фундамента Западно-Сибирской плиты отмечено наличие минералов ряда точилинит–ферроточилинит. Впервые установлен обширный стометровый ореол точилинитизации в составе метадунитов из офиолитового дунит-гарцбургитового комплекса Хабаровинского массива. В Кытлымском и Уктусском массивах Урало-Аляскинского типа эти минералы спорадически входят в состав ранних или поздних поколений прожилков петельчатого серпентина, а в образце серпентинита из фундамента Западно-Сибирской плиты – в состав поздних карбонатных прожилков. Литературный обзор находок точилинитов и сделанные нами наблюдения позволяют согласиться с мнением Джеймса Бирда (Beard, 2001), что эти минералы, по-видимому, не являются минералогической диковинкой, а являются обычным явлением и основными поглотителями серы в процессе ранней петельчатой серпентинизации перидотитов.

Исследование химического состава точилинитов подтверждает широкие вариации содержаний Fe и Mg в составе бруситоподобного слоя минерала, что позволяет выделять минеральные виды: точилинит и ферроточилинит. Богатые кремнием составы могут рассматриваться как “композиты”, состоящие из перемежающихся слоев точилинита и серпентина в различных пропорциях. Подтверждена возможность вхождения хрома в гидроксидный слой точилинита.

Основываясь на петрографических наблюдениях, предложены химические реакции и механизмы, ведущие к образованию точилинитов в перидотитах и каменных метеоритах при их низкотемпературной гидратации.

Представляется перспективным направление развития точилинитовой геотермометрии при условии учета химического состава минерала и его взаимоотношений с бруситом. Остаются неразработанными вопросы перераспределения благородных металлов в процессе точилинитизации сульфидных руд.

*Благодарности.* Авторы благодарят научных сотрудников ИГГ УрО РАН и ЦКП “Геоаналитик” Л.В. Леонову, Е.А. Панкрушину, С.В. Лепеху за проведение лабораторных работ и интерпретацию

полученных результатов; рецензентов за советы и замечания, которые позволили существенно улучшить работу.

*Источники финансирования.* Работа выполнена по госбюджетной теме № 123011800009-9.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Александров С.М., Сенин В.Г.* Генезис и состав сульфидной минерализации и ее видоизменение в магнезиальных скарнах // *Геохимия*. 2005. № 6. С. 614–633.

*Варлаков А.С.* Петрография, петрохимия и геохимия гипербазитов Оренбургского Урала. М.: Наука, 1978. 239 с.

*Варлаков А.С., Котляров В.А., Никольская Н.Е.* Точилинит как продукт серпентинизации ультраосновных пород // *Уральская минералогическая школа*. 1995. № 4. С. 68–80.

Геология, петрогеохимия и хромитонность габбро-гипербазитовых массивов Южного Урала / Под ред. Д.Е. Савельева, В.И. Сначева, Е.Н. Савельевой, Е.А. Бажина. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2008. 320 с.

*Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н.* Кальцитовые карбонатиты дунит-габбро-плагиогранитной формации Платиноносного пояса Урала как результат кристаллизационной дифференциации плагиоклазитов // *Уральский геологический журнал*. 2010. № 4. С. 19–40.

*Иванов О.К., Силаев В.И., Филиппов В.Н.* Сульфат-форстерит из сульфидизированных дунитов Косьвинского массива, Урал // *Уральский геологический журнал*. 2011. № 2. С. 17–32.

*Ефимов А.А., Ефимова Л.П.* Кытлымский платиноносный массив. М.: Недра, 1967. 340 с.

Минералогия Урала. Оксиды и гидроксиды / Под ред. А.Ф. Бушмакина, О.К. Иванова, В.И. Поповой, Б.В. Чеснокова. Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2007. Ч. 2. 288 с.

*Никишова Л.В., Корнилова В.П., Шамшина Э.А.* Точилинит и пирроаурит – шегренит – минералы с “гибридной структурой” в кимберлитовых породах Якутии // *ЗВМО*. 1983. Ч. СХІІ. Вып. 5. С. 614–620.

*Органова Н.И., Генкин А.Д., Дриц В.А. и др.* Точилинит – новый сульфид-гидроокисел железа и магния // *ЗВМО*. 1971. Ч. С. Вып. 4. С. 477–487.

*Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л.* Структурное исследование точилинита. 1. Изометрическая разновидность // *Кристаллография*. 1972. Т. 17. Вып. 4. С. 761–767.

*Органова Н.И., Дриц В.А., Дмитрик А.Л.* Структурное исследование точилинита. 2. Игольчатая разновидность. Необычные дифракционные

картины // *Кристаллография*. 1973. Т. 18. Вып. 5. С. 960–965.

*Органова Н.И., Горшков А.И., Диков Ю.П. и др.* Новое о точилините // *Изв. АН СССР. Сер. геолог.* 1988. № 6. С. 84–98.

*Павлов Н.В., Кравченко Г.Г., Чупрынина И.И.* Хромиты Кемпирсайского плутона. М.: Наука, 1968. 173 с.

*Пеков И.В., Середа Е.В., Полеховский Ю.С. и др.* Ферроточилинит  $6\text{FeS}\cdot 5\text{Fe}(\text{OH})_2$  – новый минерал из Октябрьского месторождения (Норильский район, Сибирь, Россия) // *Зап. РМО*. 2012. Ч. СХLІ. № 4. С. 1–11.

Петрология постгарцбургитовых интрузивов кемпирсайско-хабарнинской офиолитовой ассоциации (Южный Урал) / Под ред. П.А. Балькина, Э.Г. Конникова, А.П. Кривенко и др. Свердловск: УрО РАН СССР, 1991. 161 с.

*Попов В.А.* Точилинит, двойники диопсида, брусита, хабазита и гармотома из родинитов Баженовского месторождения // *Уральский минералогический сборник*. 1995. № 5. С. 139–144.

*Прибавкин С.В., Панкрушина Е.А., Михеева А.В., Готтман И.А.* Карбонатные гидротермально-метасоматические образования Косьвинского Камня (Северный Урал): продукты термохимической сульфатредукции ангидрита // *Ежегодник-2017*. Тр. ИГГ УрО РАН. 2018. Вып. 165. С. 156–161.

*Пушкарев Е.В.* Петрология Уктусского дунит-клинопироксенит-габбрового массива (Средний Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2000. 291 с.

*Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д.* Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир, 2009. 218 с.

*Чащухин И.С., Гмыра В.Г., Лагутина М.В., Пальгуева Г.В.* Троилит и точилинит сульфидоносных дунитов Кемпирсайского массива // *Региональная минералогия Урала*. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. Т. 1. С. 42–45.

*Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Панкрушина Е.А.* Первая находка метана в оливине из незатронутых серпентинизацией ультрамафитов // Тр. Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. 17. С. 543–546.

*Штейнберг Д.С., Чащухин И.С.* Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 1977. 312 с.

*Ярославцев Г.В.* Геологическое доизучение масштаба 1 : 50 000 Верхне-Макаровской площади в пределах листов О-41-109-Г, О-41-110-В-в, г; О-41-122-А-а, б; О-41-121-В; О-41-121-Г-б, г; О-41-133-Б-б и общие поиски на площади ГДП и в пределах листов О-41-121-А-б; О-41-121-Г-а. Отчет

Мраморской ГСП за 1989–1994 гг. Екатеринбург, 1995.

*Bach W., Klein F.* The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling // *Lithos*. 2009. V. 112. P. 103–117.

*Beard J.S.* Occurrence and composition of tochilinite and related minerals in Site 1068 serpentinites / Eds. M.O. Beslier, R.B. Whitmarsh., P.J. Wallace, J. Girardeau. Proc. ODP, Sci. Results. 2001. V. 173. P. 1–9.

*Beard J.S., Hopkinson L.* A fossil, serpentinization-related hydrothermal vent, Ocean Drilling Program Leg 173, Site 1068 (Iberia Abyssal Plain): Some aspects of mineral and fluid chemistry // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. № B7. P. 16,527–16,539.

*Bolney R., Grosch M., Winkler M. et al.* Facile synthesis and characterization of pure tochilinite-like materials from nanoparticulate FeS // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2022. e202200219.

*Boschi C., Dini A., Baneschi I. et al.* Brucite-driven CO<sub>2</sub> uptake in serpentinized dunites (Ligurian Ophiolites, Montecastelli, Tuscany) // *Lithos*. 2017. V. 288–289. P. 264–281.

*Browning L.B., Bourcier W.L.* Tochilinite: A sensitive indicator of alteration conditions on the CM asteroidal parent body // *Proceedings, 44th Lunar and Planet. Sci. Conf.* 1996. P. 171–172.

*Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. Vol. 1 – Springer Geochemistry/Mineralogy. Netherlands: Springer, 2014. 1726 p.

*Encheva S., Yanakieva D., Petrov P., Gospodinov N.* Tochilinite from the Yakovitsa ultramafic massif, SE Rhodopes – a new mineral for Bulgaria // *National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2016”*. Bulgarian Geol. Soc. 2016. P. 25–26.

*Etioppe G., Sherwood Lollar B.* Abiotic methane on Earth // *Rev. Geophys.* 2013. V. 51. P. 276–299.

*Farsang S., Franchi I.A., Zhao X. et al.* Carbonate assemblages in Cold Bokkeveld CM chondrite reveal complex parent body evolution // *Meteor. Planet. Sci.* 2021. V. 56. № 4. P. 723–741.

*Frost R.* On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentinite // *J. Petrol.* 1985. V. 26. Iss. 1. P. 31–63.

*Haack H., Grau T., Bischoff A. et al.* A new CM fall from Denmark // *Meteor. Planet. Sci.* 2012. V. 47. № 1. P. 30–50.

*Harris D.C., Vaughan D.J.* Two fibrous iron sulfides and valleriite from Cyprus with new data on valleriite // *Amer. Mineral.* 1972. V. 57. P. 1037–1052.

*Hewins R.H., Bourot-Denise M., Zanda B. et al.* The Paris meteorite, the least altered CM chondrite so far // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 124. P. 190–222.

*Jambor J.L.* New occurrences of the hybrid sulphide tochilinite // *Geol. Surv. Can.* 1976. Paper 76-1B. P. 65–69.

*Kelemen P.B., Leong J.A., de Obeso J.C. et al.* Initial results from the Oman Drilling Project Multi-Borehole Observatory: Petrogenesis and ongoing alteration of mantle peridotite in the weathering horizon // *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* 2021. V. 126. Iss. 12. e2021JB022729.

*Klein F., Bach W., Jöns N. et al.* Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15°N on the Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 6868–6893.

*Klein F., Bach W., Humphris S.E. et al.* Magnetite in seafloor serpentinite – Some like it hot // *Geology.* 2014. V. 42. № 2. P. 135–138.

*Kozerenko S.V., Organova N.J., Fadeev V.V. et al.* Tochilinite produced in laboratory // *Lunar and Planetary Science Conference.* 1996. V. 27. Pt. 2. P. 695–696.

*Kozerenko S.V., Fadeev V.V., Organova N.I. et al.* Synthesis, formation conditions and crystallochemistry of tochilinites – Iron, magnesium and sodium hydroxide-sulfides // *Exp. Geosci.* 2001. 10. P. 57–58.

*Lindgren P., Lee M.R., Sparkes R. et al.* Signatures of the post-hydration heating of highly aqueously altered CM carbonaceous chondrites and implications for interpreting asteroid sample returns // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2020. V. 289. P. 69–92.

*Mackinnon I.D.R., Zolensky M.E.* Proposed structures for poorly characterized phases in C2M carbonaceous chondrite meteorites // *Nature.* 1984. V. 309. P. 240–242.

*Matsubara S., Kato A.* Tochilinite in ultrabasic rock from Kurotani, Gifu Prefecture, Central Japan // *Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser. C.* 1992. V. 18. № 4. P. 117–120.

*McCollom T.M., Bach W.* Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 856–875.

*Nickel E.H., Hudson D.R.* The replacement of chrome spinel by chromian valleriite in sulphide-bearing ultramafic rocks in Western Australia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 55. P. 265–277.

*Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Bayukov O.A. et al.* Facile synthesis and selected characteristics of two-dimensional material composed of iron sulfide and magnesium-based hydroxide layers (tochilinite) // *New J. Chem.* 2023. V. 47. P. 11869–11881.

*Muramatsu Y., Nambu M.* Tochilinite and cuprian tochilinite from the Kamaishi mine, Iwate prefecture, Japan // *J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 1980. V. 76. P. 377–384.

- Nakamura T., Nakamura Y.* X-ray study of PCP from the Murchison CM carbonaceous chondrite // Proc. NIPR Symp. Antarctic Meteorites. 1996. № 9. P. 37–50.
- Page N.J.* Serpentinization at Burro Mountain, California // Contrib. Mineral. Petrol. 1967. V. 14. P. 321–342.
- Palmer E.E., Lauretta D.S.* Aqueous alteration of kamacite in CM chondrites // Meteor. Planet. Sci. 2011. V. 46. P. 1587–1607.
- Peng Y., Jing Y.* Hydrothermal preparation of analogous matrix materials of carbonaceous chondrites from metal alloy particles // Meteor. Planet. Sci. 2014. V. 408. P. 252–262.
- Peng Y., Xu L., Xi G. et al.* An experimental study on the hydrothermal preparation of tochilinite nanotubes and tochilinite–serpentine intergrowth nanotubes from metal particles // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. P. 2858–2875.
- Pignatelli I., Marrocchi Y., Mugnaioli E. et al.* Mineralogical, crystallographic and redox features of the earliest stages of fluid alteration in CM chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 209. P. 106–122.
- Schulte M., Shock E.* Coupled organic synthesis and mineral alteration on meteorite parent bodies // Meteor. Planet. Sci. 2004. V. 39. № 9. P. 1577–1590.
- Suttle M.D., King A.J., Schofield P.F. et al.* The aqueous alteration of CM chondrites, a review // Geochim. Cosmochim. Acta. 2021. V. 299. P. 219–256.
- Templeton A.S., Ellison E.T., Glombitza C. et al.* Accessing the subsurface biosphere within rocks undergoing active low-temperature serpentinization in the Samail ophiolite (Oman Drilling Project) // J. Geophys. Res. 2021. V. 126. e2021JG006315.
- Tomeoka K., Buseck P.R.* Indicators of aqueous alteration in CM carbonaceous chondrites: microtextures of a layered mineral containing Fe, S, O and Ni // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 2149–2163.
- Tonui E.K., Zolensky M., Hiroi T. et al.* Petrographic, chemical and spectroscopic evidence for thermal metamorphism in carbonaceous chondrites I. Cl and CM chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 126. P. 284–306.
- Van de Vusse R., Powell R.* The interpretation of pyrrhotine-pentlandite-tochilinite-magnetite-magnesite textures in serpentinites from Mount Keith, Western Australia // Mineral. Mag. 1983. V. 47. P. 501–505.
- Vacher L.G., Truche L., Faure F. et al.* Deciphering the conditions of tochilinite and cronstedtite formation in CM chondrites from low temperature hydrothermal experiments // Meteor. Planet. Sci. 2019. V. 54. № 8. P. 1870–1889.
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // Mineral. Mag. 2021. V. 85. P. 291–320.
- Zolensky M.E.* Hydrothermal alteration of CM carbonaceous chondrites: implications of the identification of tochilinite as one type of meteoritic PCP // Meteoritics. 1984. V. 19. P. 346–347.
- Zolensky M., Barrett R., Browning L.* Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrites // Geochim. Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 3123–3148.
- Zolensky M.E., Mackinnon I.D.R.* Microstructures of cylindrical tochilinites // Amer. Mineral. 1986. V. 71. P. 1201–1209.
- Zolensky M.E., Bourcier W.L., Gooding J.L.* Aqueous alteration on the hydrated asteroids: Results of EQ3/6 computer simulations // Icarus. 1989. V. 78. P. 411–425.
- Zolensky M.E., Mittlefehldt D.W., Lipschutz M.E. et al.* CM chondrites exhibit the complete petrologic range from type 2 to 1 // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 5099–5115.

## Minerals of the Tochilinite-Ferrotchilinite Series from Rocks of the Urals and Trans-Urals: Mineral Associations, Chemical Composition, Genesis

S. V. Pribavkin<sup>1</sup>, E. V. Pushkarev<sup>1</sup>, I. S. Chashchukhin<sup>1</sup>, Yu. V. Erokhin<sup>1</sup>, A. V. Korovko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The paper presents the results of studying the scarce iron–magnesium sulfide-hydroxides of the tochilinite-ferrotchilinite series with the ideal formula  $6\text{FeS}\cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2$ . These minerals are formed during serpentinization of ultrabasites of different nature and were described in peridotites of the Kempirsai, Khabarny, Kytlym and Uktus massifs in the Urals and the Verkhne-Iusskaya area of the Shaim petroleum region of Western Siberia. The aim of this work is to examine the poorly studied chemical composition of tochilinite, to determine its mineral associations and conditions of formation. The minerals were analyzed by optical and electron scanning microscopy, Raman and IR spectroscopy. Based on the magnesium number ( $X_{\text{Mg}}$ ), the minerals could be divided into tochilinite and ferrotchilinite. High-Mg minerals ( $X_{\text{Mg}} = 0.73\text{--}0.79$ ) are found in the Uktus massif and in the Verkhne-Iusskaya area, and low-Mg varieties ( $X_{\text{Mg}} = 0.15\text{--}0.38$ ) occur in the Khabarny and Kytlym massifs. The presence of mixed-layer phases represented by the alternation of nano-scale layers of tochilinite or ferrotchilinite with serpentine is assumed. The chromium-bearing varieties of tochilinite are noted. Mechanisms and chemical reactions leading to the formation of tochilinites during the low-temperature transformation of peridotite in the presence of water are discussed. In most cases, this is the interaction of metamorphic water with magmatic sulfides during the serpentinization of peridotite, or the influence of sedimentary or another waters containing dissolved sulfur on them. It is concluded that tochilinite served as a sulfur absorbent during early reticulate serpentinization of ultramafic rocks. Tochilinite could be used as a promising geothermometer for low-temperature ultramafic mineral assemblages.

*Keywords:* dunite, peridotite, tochilinite, ferrotchilinite, brucite, serpentine, genesis