

© Д. чл. Д. А. ВАРЛАМОВ,*,** Д. чл. В. Н. ЕРМОЛАЕВА,**,****
 Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,*,*** С. ЯНЧЕВ,***** М. Ф. ВИГАСИНА,***
 Д. чл. П. Ю. ПЛЕЧОВ***,*****

НОВОЕ В МИНЕРАЛОГИИ НАДГРУППЫ ЭПИДОТА: НЕОБЫЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ, ТИПОХИМИЗМ, КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

* *Институт проблем химической физики РАН,
 142432, Черноголовка, пр. Семенова, 1;
 e-mail: dima@iem.ac.ru, chukanov@icp.ac.ru*

** *Институт экспериментальной минералогии РАН,
 142432, Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 4;
 e-mail: cvera@mail.ru*

*** *Московский государственный университет, геологический факультет,
 119991, Москва, Воробьевы горы*

**** *Институт геохимии и аналитической химии РАН,
 119991, Москва, ул. Косыгина, 19*

***** *Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия,
 1000, Македония, Скопье, ул. Ругера Босковица, 16*

***** *Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН,
 119071, Москва, Ленинский пр., 18-2*

Изучены вариации химического состава минералов надгруппы эпидота (МНЭ) из различных магматических, метасоматических и метаморфических формаций Пелагонийского массива (Македония), Урала и Айфеля (Германия) и получены новые данные о закономерностях изоморфных замещений в этих минералах. Выявлены девять потенциально новых минеральных видов, относящихся к надгруппе эпидота, включая минералы, в которых видообразующими компонентами являются Cr, Ga, La, Ce, Nd и Pb, а также ряд разновидностей с необычно высоким содержанием Zn и Cu. Обсуждается связь химического состава МНЭ с их КР-спектрами.

Ключевые слова: минералы надгруппы эпидота, типохимизм, КР-спектроскопия, Пелагонийский массив, Македония.

D. A. VARLAMOV,,** V. N. ERMOLAEVA,**,**** N. V. CHUKANOV,*,***
 S. JANČEV,***** M. F. VIGASINA,*** P. Yu. PLECHOV***,******
 NEW DATA ON CHEMICAL COMPOSITION AND RAMAN SPECTRA
 OF EPIDOTE-SUPERGROUP MINERALS

* *Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia*

** *Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia*

*** *Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia*

**** *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
 Moscow, Russia*

***** *Faculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University,
 Skopje, Macedonia*

***** *Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia*

Compositional variations of the epidote-supergroup minerals from various magmatic, metasomatic and metamorphic formations of the Pelagonian Massif (Republic of Macedonia), the Urals (Russia) and the Eifel Mountains (Germany) have been studied and new data on isomorphism in these minerals have been obtained. Nine potentially new mineral species belonging to the epidote supergroup were identified, including minerals in which Cr, Ga, La, Ce, Nd and Pb are the species-defining components, as well as a number of varieties with unusually high Zn and Cu contents.

Relationship between the chemical composition of epidote-supergroup minerals and their Raman spectra is discussed.

Key words: minerals of epidote-supergroup, typomorphism, Raman spectra, Pelagonian massif, Republic of Macedonia.

ВВЕДЕНИЕ

К минералам надгруппы эпидота (МНЭ) относятся моноклинные ортодиортосиликаты с общей формулой $A1A2M1M2M3(Si_2O_7)(SiO_4)O4O10$, где $A1 = Ca, Mn^{2+}$; $A2 = Ca, REE, Sr, Pb, Th$; $M1 = Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}$; $M2 = Al, Fe^{3+}$; $M3 = Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$; $O4 = O, F$; $O10 = O, OH$ (компоненты, играющие видообразующую роль в известных МНЭ, выделены полужирным шрифтом). Основываясь на зарядах катионов и анионов, доминирующих в разных позициях кристаллической структуры, в надгруппе эпидота выделяют четыре минеральные группы (Armbruster et al., 2006; Mills et al., 2009; Чуканов и др., 2010), которым соответствуют следующие обобщенные формулы:

группа эпидота — $A1^{2+}A2^{2+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$,

группа алланита — $A1^{2+}A2^{3+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$,

группа долласеита — $A1^{2+}A2^{3+}M1^{2+}M2^{3+}M3^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)F(OH)$,

группа аскагенита — $A1^{2+}A2^{3+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$.

МНЭ характеризуются широким изоморфизмом, существенно затрагивающим все катионные позиции, за исключением октаэдрической позиции $M2$, которая во всех изученных образцах преимущественно заселена Al (часто с подчиненным Fe^{3+}). Гетеровалентный изоморфизм в позиции $M1$ сопровождается замещениями $O \leftrightarrow F$ в позиции $O4$, тогда как позиция $O10$ проявляет ярко выраженное сродство к OH -группе вследствие образуемой ею прочной водородной связи, что приводит к стабилизации кристаллической структуры.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют редкоземельные члены надгруппы эпидота — прежде всего как компоненты руд РЗЭ, а также как возможные прототипы синтетических материалов, пригодных для использования в качестве компонентов матриц-иммобилизаторов актиноидов и ^{90}Sr . Кроме того, с учетом широкой распространенности МНЭ в различных геологических формациях и вариативности их химического состава, можно рассматривать кристаллохимические особенности этих минералов как важный типоморфный индикатор, отражающий условия минералообразования, в первую очередь — химизм среды. В настоящей работе приведены данные по химическому составу, заметно расширяющие наши представления о химических вариациях МНЭ, и КР-спектроскопии этих силикатов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование состава образцов методом рентгеноспектрального микроанализа проводилось с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU и системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450 (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 нА). Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка при электронно-зондовых анализах был в пределах 157—180 нм. Изо-

бражения получены с увеличением от $302\times$ до $1670\times$ в сканирующем режиме, при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробное описание метода изложено в статьях (Ермолаева и др., 2016; Варламов и др., 2017).

КР-спектры произвольно ориентированных обр. 4, 14 и 15 получены в диапазоне частот от 100 до 1200 см^{-1} с помощью автоматического рамановского спектрометра XPlORA (Horiba Scientific) с многоканальным детектором, совмещенного с конфокальным микроскопом, включающим соединительную и фильтрующую оптику. Фокусное расстояние спектрометра равно 200 мм. Было использовано лазерное излучение с длиной волны 532 нм и номинальной мощностью 25 мВт. Для уменьшения влияния люминесценции на спектр часть спектров снималась несколько раз подряд в одной точке. Съемка проводилась с использованием спектральной решетки 2400Т (2400 штрихов/мм). Время накопления каждого окна спектра составляло 90 с (3 раза по 30 с) в режиме автоматической склейки окон с перекрытием 100 линий. Первичная обработка спектров производилась в программе LabSpec, вер. 5.78.24.

КР-спектры остальных образцов получены на рамановском микроскопе EpSpectr R532-20 (Россия) в диапазоне частот от 100 до 4000 см^{-1} при разрешающей способности 6 см^{-1} . Длина волны возбуждающего излучения диодного лазера составляла 532 нм, выходная мощность излучения — 15—20 мВт. Дисперсия рассеянного излучения осуществлялась голографической дифракционной решеткой, имеющей 1800 штрихов/мм. Спектры были получены при увеличении $40\times$, с экспозициями 2 или 1 с и усреднением по 100, 50 или 30 экспозициям соответственно. Диаметр фокального пятна лазерного излучения составлял около 10 мкм.

ОПИСАНИЕ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ МНЭ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ, ИЗ КОТОРЫХ ОНИ ПРОИСХОДЯТ

Объектами настоящего исследования послужили образцы МНЭ, происходящие из различных минеральных ассоциаций метасоматического, пневматолитового и регионально-метаморфического генезиса и характеризующиеся широкими вариациями химического состава.

Образцы 1—7 собраны в рудопроявлениях в Пелагонийском массиве, в районе с. Нежилова (Республика Македония). Здесь метасоматические породы с высокими содержаниями халькофильных элементов (S, As, Sb, Zn, Pb, Cu) слагают зону экзоконтакта раннепалеозойских метариолитов и апориолитовых сланцев с доломитовыми мраморами и баритовыми сланцами (см. Barić, 1960). Характерной особенностью этих пород является то, что в них в отличие от большинства полиметаллических руд эндогенного происхождения сульфиды и сульфосоли практически отсутствуют, а халькофильные элементы входят в состав кислородсодержащих соединений — преимущественно оксидов, силикатов, фосфатов и арсенатов. Минеральные парагенезисы рудоносных метасоматитов Нежилова подробно описаны нами ранее (Chukanov et al., 2015, 2016, 2018; Ермолаева и др., 2016, 2018; Jančev et al., 2016; Варламов и др., 2017а). Предполагается, что отсутствие в этих ассоциациях сульфидов связано с высокой активностью бария, а также с окислительной обстановкой, в которой происходило формирование руд.

МНЭ из рудопоявлений Пелагонийского массива образуют ксеноморфные или, реже, субидиоморфные индивиды размерами до нескольких сантиметров (но обычно не более 1 мм), нередко проявляющие сложную внутреннюю зональность. Они находятся в полиминеральных агрегатах, преимущественно сложенных баритом или тилазитом с подчиненными содержаниями доломита и кварца. Здесь МНЭ тесно ассоциируют с минералами надгруппы хёгбомита, цинковыми членами группы шпинели, гематитом, альбитом, калиевым полевым шпатом, кварцем, доломитом, кальцитом, гематитом, Zn-содержащими клинопироксенами, амфиболами, флогопитом, хлоритом и тальком. В качестве аксессуарных минералов в этих ассоциациях отмечены Sb^{5+} - и Ti-доминантные минералы надгруппы пирохлора, циркон, As-содержащий апатит, гидроксилгедифан, альмейдаит, нежиловит, трипугиит, моттрамит и различные оксиды марганца. В некоторых образцах наблюдаются повышенные содержания Cu [до ~0.1 атомов на формулу (а. ф.) в обр. 1, 6 и 7] и Zn (до ~0.2—0.3 а. ф. в обр. 1, 6 и 7).

В **обр. 1** (рис. 1, а), сложенном преимущественно агрегатом барита и магнезиорибекита, МНЭ образуют индивиды двух типов — мелкие (около 10 мкм), не содержащие РЗЭ, и более крупные (около 100 мкм). В центральных и периферических зонах последних, в основном представленных пьомонтитом, содержание РЗЭ может достигать 0.2—0.4 а. ф., а содержание Pb варьирует от 0.13 до 0.85 а. ф.

В **обр. 2** (рис. 1, б) зональные зерна пьомонтита (с содержанием Pb от 0.03 до 0.17 а. ф., размером 0.2—0.3 мм) и их агрегаты ассоциируют с баритом и тилазитом и практически не содержат РЗЭ.

В **обр. 3** пьомонтит и пьомонтит-(Pb) образуют мелкие (около 10 мкм) обособления в ассоциации с эгирин-авгитом, магнезиорибекитом, феррибаруазитом, альбитом, тилазитом, гидроксикальциоромеитом и фторкальциоромеитом. Эти МНЭ также практически не содержат РЗЭ.

Обр. 4а и 4б представляют собой фрагменты голотипа пьомонтита-(Pb), описанного нами ранее (Chukanov et al., 2012). В них наряду с призматическими кристаллами пьомонтита-(Pb) состава $Ca(Pb_{0.73}Ca_{0.30})(Al_{0.65}Fe^{3+}_{0.34}) \cdot Al(Mn^{3+}_{0.67}Fe^{3+}_{0.33})(Si_{2.96}Al_{0.04})O_{12}(OH)$, длиной до 1 мм, подвергшимися дроблению при тектонических подвижках, присутствуют мелкие (до 20 мкм) ксеноморфные (иногда округлые) зерна пьомонтита-(Pb) и La-доминантного МНЭ, содержащие 0.3—0.5 а. ф. РЗЭ. Главные минералы этих образцов представлены ячеистым зональным баритом, тальком и клинопироксеном.

В **обр. 5** пьомонтит, «феррипьомонтит» и эпидот, содержащие до 0.27 а. ф. Pb, формируют мелкие (около 5 мкм) включения в гидроксилпюмборомеите, практически не содержащие РЗЭ, и мелкие (около 5 мкм) неправильной формы зерна в кальците в ассоциации с гематитом, кварцем, тилазитом и минералами надгруппы пирохлора (гидроксикальциоромеитом, фторкальциоромеитом, гидроксилпюмборомеитом), содержащие до 0.2 а. ф. РЗЭ.

В **обр. 6** МНЭ формируют зональные [с зонами пьомонтита, пьомонтита-(Pb), «феррипьомонтита-Pb» и эпидота] индивиды размером до 1 мм, иногда с участками, обогащенными РЗЭ (до 0.4 а. ф.), а также мелкие зерна около 10 мкм практически без РЗЭ в ассоциации с баритом, альбитом, кварцем, ганитом, франклинитом, цинкохёгбомитом, цинковелеситом и гидроксилпюмборомеитом. В крупных зернах МНЭ присутствуют обильные включения барита и цинкохёгбомита (рис. 1, в, г, 2, а).

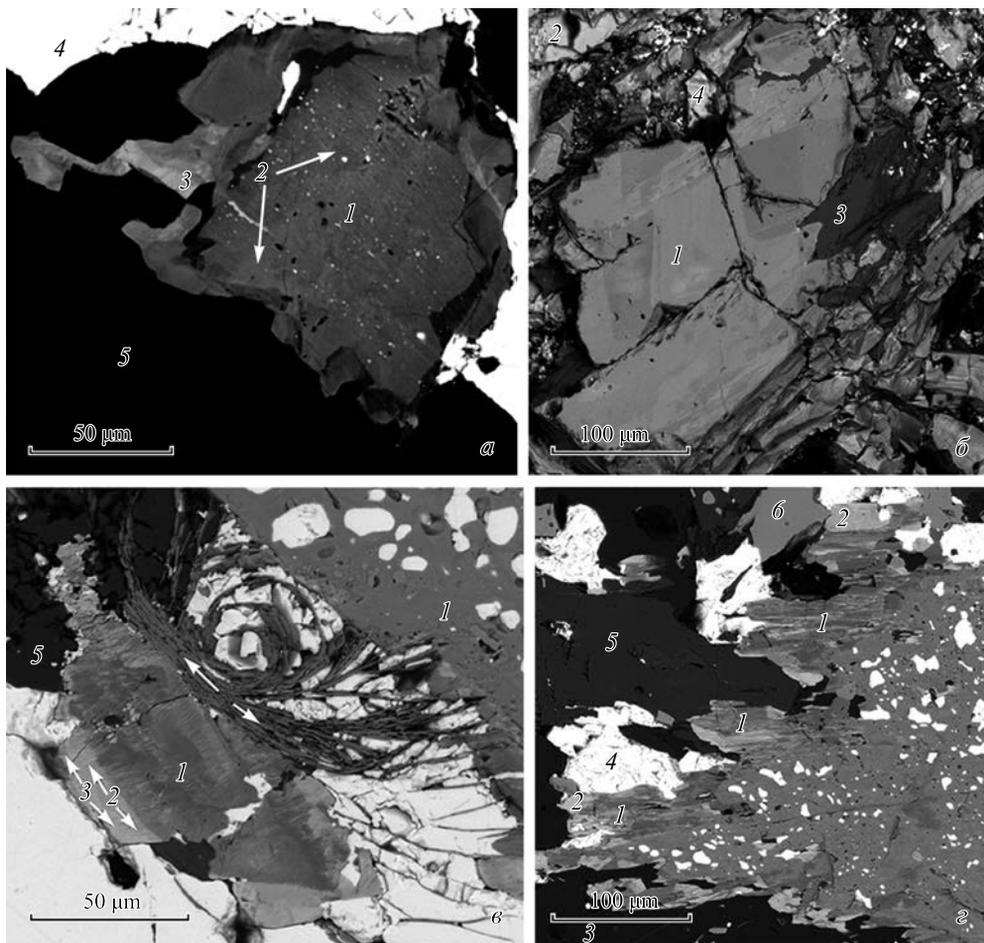


Рис. 1, а: зерно МНЭ с зонами пьомонтита (1), алланита-(Ce) (2), «феррипьомонтита-(Pb)» (3) в ассоциации с баритом (4) и магнизиорибекитом (5) (обр. 1); б: пьомонтит (1) с зонами, содержащими до 3—4 мас. % PbO (светлые участки) в зернистом агрегате тилазита (2), в ассоциации с кварцем (3) и баритом (4) (обр. 2); в: зерна пьомонтита (1) с внешними зонами пьомонтита-(Pb) (2) и «феррипьомонтита-(Pb)» (3) в барите (4) в ассоциации с альбитом (5) и цинкохёгбомитом (6) (обр. 6); г: фрагмент зонального пьомонтита — пьомонтита-(Pb) (1) с участками «феррипьомонтита-(Pb)» (2) в ассоциации с кварцем (3), баритом (4), магнизиорибекитом (5) и гематитом (6) (обр. 6).

Аншлифы. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 1, а: grain of epidote-supergroup minerals with zones of piemontite (1), allanite-(Ce) (2), «ferripiemontite-(Pb)» (3) in association with baryte (4) and magnesio-riebeckite (5) (sample 1); б: piemontite (1) with zones containing up to 3—4 wt % of PbO (light areas) in granular aggregate of tilasite (2) in association with quartz (3) and baryte (4) (sample 2); в: piemontite grains (1) with outer zones of piemontite-(Pb) (2) and «ferripiemontite-(Pb)» (3) in baryte (4), in association with albite (5) and zincohögbomite (6) (sample 6); г: fragment of zoned piemontite — piemontite-(Pb) (1) with areas of «ferripiemontite-(Pb)» (2) in association with quartz (3), baryte (4), magnesio-riebeckite (5) and hematite (6) (sample 6).

Polished sections. BSE images.

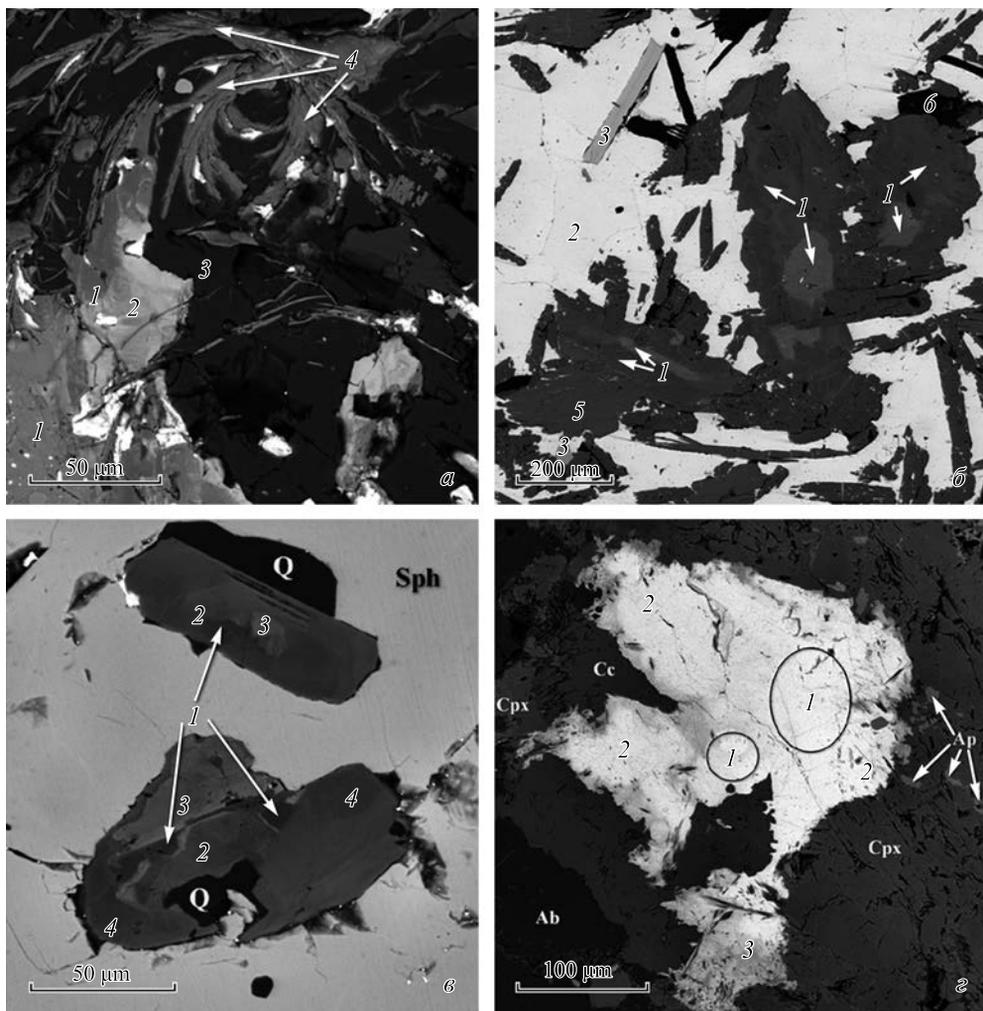


Рис. 2. *а*: индивид МНЭ с зонами пьемонтита (1) и пьемонтита-(Pb) (2) в ассоциации с магнизио-рибекитом (3) и Mn^{4+} -аналогом цинкохёгбомита (4) (обр. 6); *б*: зональные индивиды эпидота (1) в агрегате барита (2) в ассоциации с нежиловитом (3), альмейдаитом (4), цинкохёгбомитом (5) и Zn-содержащим тальком (6) (обр. 7); *в*: зональные зерна МНЭ в сфалерите: 1 — галлиевый аналог эпидота, 2 — высокогаллиевый алланит, 3 — низкогаллиевый алланит, 4 — эпидот (обр. 14); *г*: зерно МНЭ с зонами хромового минерала группы алланита (1, см. ан. № 9, 10 в табл. 2), алланита-(Ce) (2) и эпидота (3) (обр. 15).

Аншлифы. Изображения в отраженных электронах.

Fig. 2. *a*: individual of epidote-supergrupp minerals with piemontite (1) and piemontite-(Pb) (2) zones in association with magnesio-riebeckite (3) and Mn^{4+} -analogue of zincohögbomite (4) (sample 6); *б*: zoned individuals of epidote (1) in baryte aggregate (2), in association with nežilovite (3), almeidaite (4), zincohögbomite (5) and Zn-bearing talk (6) (sample 7); *в*: grains of epidote-supergrupp minerals in sphalerite with zones of Ga analogue of epidote (1), 2 — Ga-rich allanite, 3 — low-Ga allanite, 4 — epidote (sample 4); *г*: grain of epidote-supergrupp minerals with zones of Cr-dominant allanite-group mineral (1, see analyses 9—10 in Table 2), allanite-(Ce) (2) and epidote (3) (sample 15).

Polished sections. BSE images.

В **обр. 7** (рис. 2, б) крупные (0.5—1 мм) обособления эпидота с содержанием Pb от 0.11 до 0.48 а. ф. расположены в барите и ассоциируют с Zn-содержащим тальком, цинкохёгбмитом, ганитом, трипугиитом, альмейдаитом и нежиловитом. Эпидот зональный, центральные части зерен обогащены PЗЭ (от 0.14 до 0.36 а. ф.), Zn (0.18—0.31 а. ф.) и Cu (0.05—0.09 а. ф.), тогда как внешние зоны практически не содержат PЗЭ (0.04—0.06 а. ф.), Zn (от 0 до 0.07 а. ф.) и Cu (0.02—0.04 а. ф.).

Обр. 8 происходит из сложного комплекса апориолитовых сланцев, обнажающегося в районе кара оз. Грубепендиты в зоне межформационного контакта (МФК) между докембрийским тектоническим комплексом доуралид и палеозойским комплексом уралид на хр. Малдынырд (Приполярный Урал). Эта формация подробно описана в работе (Юдович и др., 2001). Здесь в зоне Малдинского разлома видны как минимум две разновозрастные тектонические зоны, в которых можно наблюдать слюдисто-хлоритоидные сланцы, апориолитовые пиррофиллитовые сланцы, конгломераты, диабазы и прорывающие их риолиты с полиметаллической минерализацией на контактах. Грейзенизированные апориолитовые образования отличаются высокими концентрациями PЗЭ. Микрозондовые исследования минеральных форм PЗЭ показали присутствие фосфатов, арсенатов, силикатов, молибдатов-вольфраматов, среди которых многие являются, по всей вероятности, новыми минералами. Главными минералами-концентраторами PЗЭ в апориолитовых сланцах выступают фосфаты и арсенаты, а из силикатов — минералы группы алланита. Экзотическими акцессорными фазами являются редкоземельные арсенаты (Юдович и др., 2001).

В сложном комплексе апориолитовых сланцев района кара оз. Грубепендиты широко развиты конкреционные обособления, представленные спессартин-эпидот-кварцевыми образованиями, геохимической особенностью которых является аномально высокое содержание Mn (до 3.4 % MnO, в среднем — 2.72 %) и As (до 1 %), а также повышенные содержания PЗЭ (в среднем в 10 раз больше, чем в риолитах). В составе спессартин-эпидот-кварцевых конкреций Я. Э. Юдович и соавторы (2001) отмечают отдельные кристаллы и агрегатные скопления Mn- и PЗЭ-содержащих МНЭ по меньшей мере двух генераций. Обр. 8 представляет собой фрагмент подобного обособления, сложенный мелкозернистым агрегатом, преимущественно состоящим из кварца, спессартина и мусковита и содержащим в качестве акцессорных компонентов ксенотим-(Y), черновит-(Y), гаспарит-(Nd), арденнит и различные минералы надгруппы эпидота. Последние образуют ксеноморфные зерна размером не более 20 микрон.

Обр. 9 и 10 представлены фрагментами эруптивных обломков нозеанового санидинита, собранных в карьере Ин ден Деллен (In den Dellen), расположенном вблизи Лаахерского озера (горы Айфель, Рейнланд-Пфальц, Германия), являющегося кальдерой палеовулкана. Генезис этой породы подробно обсуждается в ряде работ (Frechen, 1947; Schmitt, 2006; Schmitt et al., 2010; Chukanov et al., 2014). Нозеановый сиенит Лаахерского вулкана рассматривается как порода, комагматическая с нозеан-канкринит-нефелиновыми сиенитами и вмещающим фонолитом. Кристаллизация нозеанового сиенита происходила в верхней части магматической камеры при температурах ниже 700 °С за 5000—20 000 лет до последнего извержения, произошедшего около 12 900 лет назад. Характерной особенностью этой породы является присутствие раз-

нообразных аксессуарных минералов редких элементов (Nb, Zr, REE, U, Th), предположительно имеющих пневматолитовое происхождение и кристаллизовавшихся на стенках полостей в санидините. Вследствие молодого геологического возраста пород Лаахерского вулкана минералы, содержащие примеси радиоактивных элементов, не метамиктны и обладают совершенными кристаллическими структурами. Обр. 10 содержит ферриакасакаит-(La) и подробно описан нами ранее (Chukanov et al., 2018).

Обр. 11 происходит из редкоземельного проявления Мочалин Лог, находящегося в экзоконтактовой зоне щелочной интрузии Потаниных гор (Южный Урал) и представляет собой овоид размерами 2×4 см, сложенный преимущественно ферриалланитом-(La), бастнезитом-(La), бастнезитом-(Ce), тёрнебомитом-(La), фторбритолитом-(La) и минералами группы гателита. Здесь образование редкоземельных минералов, скорее всего, связано с процессом фенитизации гранитных пегматитов. Подробное описание минералогии месторождения Мочалин Лог дано в работах (Зильберминц, 1930; Кузнецов, 1930; Свяжин, 1956; Пеков и др., 2002). В обр. 11 ферриалланит-(La) образует мономинеральные мелкозернистые агрегаты черного цвета размерами до 5×7 мм и сростки с недостаточно изученным лантановым минералом группы гателита.

Обр. 12 представлен изометричными кристаллами пьомонтита темно-красного цвета размером до 5 мм из ассоциации со спессартином и свабитом. Он происходит из марганцевого рудопроявления Рактен (Rakten) близ г. Йокмокк (Jokkmokk, Северная Швеция), относящегося к метаморфической формации низкой степени (Ödman, 1950). Эмпирическая формула этого пьомонтита: $(\text{Ca}_{1.96}\text{Na}_{0.06})_{\Sigma 1.02}(\text{Al}_{0.78}\text{Fe}^{3+}_{0.21}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{Al}(\text{Mn}^{3+}_{0.68}\text{Fe}^{3+}_{0.32})_{\Sigma 1.00}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$.

Обр. 13 происходит из месторождения талька Тримун (Trimouns), находящегося близ пос. Люзенак (Luzenac) во Французских Пиренеях, и представлен черными призматическими кристаллами диссакисита-(Ce) длиной до 5 мм из ассоциации с тальком и доломитом. Месторождение Тримун имеет метасоматическое происхождение и подробно описано в работах (Moine et al., 1989; Piret et al., 1990). Эмпирическая формула МНЭ из об. 13: $(\text{Ca}_{0.93}\text{Na}_{0.07})_{\Sigma 1.00}(\text{Ce}_{0.43}\text{Nd}_{0.19}\text{La}_{0.17}\text{Ca}_{0.11}\text{Pr}_{0.05}\text{Y}_{0.01})_{\Sigma 0.96}(\text{Al}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mg}_{0.55}\text{Fe}_{0.43} \cdot \text{Ti}_{0.02})_{\Sigma 1.00}[\text{Si}_{3.04}\text{O}_{11}](\text{OH},\text{O})_2$.

Обр. 14 (Varlamov et al., 2010; Майорова и др., 2017) происходит из руд Тыкотловского золото-сульфидного рудопроявления, расположенного в северной части Приполярного Урала (г. Народная, Лемвинский аллохтон). В зоне переслаивания серых и светло-серых риолитов (фельзитов) с лавобрекчиями и флюидалными лавами кислых вулканитов отмечаются локальные зоны рассланцевания и вторичного окварцевания, сопровождающиеся рудной (золото-пиритовой и золото-сульфидной) минерализацией. Руды представлены прожилками существенно пиритового или полиметаллического состава (ассоциация сфалерит + галенит + халькопирит ± пирит). Наиболее типична сфалерит-пиритовая ассоциация с галенитовым цементом и подчиненным количеством халькопирита. Нерудные минералы представлены кварцем и подчиненными карбонатами (кальцит и Zn-Mn карбонаты). Размеры зерен аксессуарных высокогаллиевых минералов групп эпидота и алланита обычно составляют 20—50 мкм, редко достигая 100 мкм по длинной оси. Все они характеризуются неоднородным составом и содержат от 3 до 5 ярко выраженных по химизму зон. Основная последовательность зон от центра: 1) минералы группы эпи-

дота с высоким и ультравысоким содержанием галлия (8—20 мас. % Ga_2O_3) при отсутствии редких земель; 2) высокогаллиевые МНЭ со средним и высоким содержанием Ga (3—11 мас. % Ga_2O_3) и средними и высокими концентрациями РЗЭ (3—20 мас. % REE_2O_3); 3) алланит-(Ce) и эпидот с низким содержанием галлия (менее 2 мас. % Ga_2O_3) и средними и высокими концентрациями РЗЭ (4—19 мас. % REE_2O_3); 4) эпидот-алланитовые каймы (часто отсутствуют) без Ga и с невысокими или практически нулевыми концентрациями РЗЭ (менее 6 мас. % REE_2O_3). Иногда центральная зона 1 в сечениях зерен отсутствует или представлена мелкими отдельными «пятнами» (рис. 2, в). В данном исследовании методом КР-спектроскопии изучалась высокогаллиевая центральная зона, представленная потенциально новым минералом — Ga-доминантным аналогом эпидота, первым галлиевым силикатом, найденным в природе.

Обр. 15 отобран из пород дайкового комплекса Косьюского рудного поля (Четласский Камень, Средний Тиман), относящегося к рифейскому четласскому гипабиссальному комплексу щелочных пикритов и карбонатитов. Он представлен брекчией обломков щелочных пикритов и вмещающих фенитизированных пород, сцементированных альбитом с обильным игольчатым апатитом, одиночными зональными клинопироксенами эгирин-авгитового ряда с оторочками амфибола, сульфидами (халькопирит и пирит), магнетитом, титанитом. Обломки имеют существенно альбитовые ядра (часто с кварцем и кальцитом) и пироксен-амфиболовые оболочки в виде агрегата пластинчатых эгирин-авгитов, щелочных амфиболов, кальцита, апатита, титанита (с 3.5 % Nb_2O_5), одиночных реликтовых хромшпинелидов. Изученные МНЭ из этой ассоциации (Варламов и др., 2017б) представлены зональными индивидами размером до 0.3 мм, в которых встречены центральные зоны, значительно обогащенные хромом (до 13 мас. % Cr_2O_3) и РЗЭ (до 24—26 мас. % REE_2O_3) при аномально низких содержаниях Al (рис. 2, з).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные химические составы МНЭ из изученных образцов представлены в табл. 1 и 2, а их эмпирические и идеализированные формулы — в табл. 3. Формульные коэффициенты и распределение компонентов по позициям кристаллической структуры определялись согласно принятым для надгруппы эпидота правилам (Armbruster et al., 2006). Как видно из этих данных, ряд составов соответствует девяти потенциально новым минеральным видам. К сожалению, из-за малых размеров мономинеральных обособлений определить валентное состояние железа и марганца в этих минералах не удалось, из-за чего возникает неопределенность в отнесении редкоземельных МНЭ к конкретной группе (алланита или аскагенита). Учитывая высокую активность кислорода в процессах формирования рудных тел в районе Нежилова (Chukanov et al., 2015, 2016), можно предположить, что большая часть Fe и Mn в МНЭ из этих объектов находится в трехвалентном состоянии.

Корреляционный анализ МНЭ из Нежилова подтверждает сделанный ранее вывод (Armbruster et al., 2006) о практически полном упорядочении крупных катионов (Pb, REE) в позиции A2: корреляция между Ca и Pb + REE выполняется с $R = -0.95$. Незначительный разброс точек на графике этой

Представительные химические составы МНЭ из Пелагонийского массива
 Representative chemical compositions of epidote-supergroup minerals from the Pelagonian massif

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8
№ обр.	1	4	1	1	1	6	7	4
Компонент	Содержание, мас. %							
CaO	14.13	11.86	13.75	9.70	12.70	12.84	13.52	6.82
PbO	7.03	26.34	5.61	29.90	8.94	7.31	10.36	15.63
CuO	1.81	Н. п. о.	1.57	Н. п. о.	1.93	0.77	Н. п. о.	Н. п. о.
ZnO	3.14	То же	1.71	0.49	3.28	3.90	3.46	0.87
MgO	Н. п. о.	» »	1.23	0.73	Н. п. о.	0.32	0.64	0.43
Mn ₂ O ₃	10.82	8.61	9.44	7.69	4.67	6.93	1.59	13.67
Fe ₂ O ₃	5.76	8.75	6.48	11.23	9.35	7.15	10.61	8.32
La ₂ O ₃	4.63	Н. п. о.	7.73	Н. п. о.	3.25	5.11	1.65	4.87
Ce ₂ O ₃	1.23	То же	0.50	То же	3.91	3.38	3.88	4.49
Pr ₂ O ₃	1.34	» »	0.90	» »	0.63	1.13	1.14	1.39
Nd ₂ O ₃	3.63	» »	3.36	» »	2.72	2.18	2.25	2.40
Sm ₂ O ₃	Н. п. о.	» »	Н. п. о.	» »	0.96	0.06	Н. п. о.	Н. п. о.
Eu ₂ O ₃	То же	» »	То же	» »	0.48	Н. п. о.	То же	То же
Gd ₂ O ₃	» »	» »	0.19	» »	Н. п. о.	0.13	» »	» »
Tb ₂ O ₃	» »	» »	0.11	» »	То же	Н. п. о.	» »	» »
Dy ₂ O ₃	» »	» »	0.53	» »	» »	То же	» »	» »
Yb ₂ O ₃	» »	» »	0.10	» »	0.33	» »	» »	» »
Al ₂ O ₃	14.17	14.04	13.02	10.86	15.48	13.72	17.27	10.34
SiO ₂	31.79	28.90	32.48	28.06	30.86	30.66	31.66	28.89
Сумма	99.49	99.97	98.71	98.66	99.49	95.59*	98.03	98.12
Формульные коэффициенты (расчет на 8 катионов)								
Ca	1.48	1.30	1.45	1.16	1.36	1.35	1.36	0.77
Pb	0.17	0.73	0.14	0.85	0.23	0.19	0.26	0.45
Cu	0.13	0	0.11	0	0.14	0.06	0	0
Zn	0.21	0	0.12	0.04	0.23	0.28	0.24	0.07
Mg	0	0	0.17	0.11	0	0.05	0.09	0.07
Mn	0.76	0.67	0.68	0.62	0.33	0.52	0.11	1.10
Fe	0.40	0.67	0.45	0.89	0.66	0.53	0.75	0.66
La	0.16	0	0.27	0	0.11	0.18	0.06	0.19
Ce	0.04	0	0	0	0.14	0.12	0.13	0.18
Pr	0.04	0	0	0	0.02	0.04	0.04	0.05
Nd	0.12	0	0.11	0	0.09	0.08	0.08	0.09
Sm	0	0	0	0	0.03	0	0	0
Eu	0	0	0	0	0.02	0	0	0
Gd	0	0	0	0	0	0	0	0
Tb	0	0	0	0	0	0	0	0
Dy	0	0	0	0	0	0	0	0
Yb	0	0	0	0	0.01	0	0	0
Al	1.54	1.69	1.43	1.35	1.71	1.59	1.91	1.29
Si	2.94	2.95	3.05	2.97	2.91	3.01	2.97	3.07

Примечание. * — низкая сумма обусловлена малым размером проанализированного однородного участка зерна.

Представительные химические составы МНЭ из местонахождений Урала и Айфеля
Representative chemical compositions of epidote-supergroup minerals from the Urals and Eifel

№ ан.	9	10	11	12	13	14	15	16	17
№ обр.	15	15	14	14	8	8	9	11	10
Компонент	Содержание, мас. %								
Na ₂ O	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.
CaO	9.63	9.38	21.51	20.91	6.07	5.83	10.65	8.02	6.74
PbO	0.22	Н. п. о.							
ZnO	Н. п. о.	То же	0.85	0.45	То же				
MgO	0.93	1.01	0.07	Н. п. о.	0.96	1.22	1.47	1.12	0.89
MnO	0.48	0.63	0.28	0.43	13.19	13.62	2.39	3.46	9.98
FeO	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	4.04
Fe ₂ O ₃	17.44	16.65	4.15	4.43	7.47	7.79	15.92	20.03	7.39
Cr ₂ O ₃	10.73	12.74	Н. п. о.						
La ₂ O ₃	10.44	10.41	0.09	0.16	5.39	6.75	10.73	11.58	13.35
Ce ₂ O ₃	11.58	11.38	0.38	0.66	8.04	6.98	10.83	11.28	10.58
Pr ₂ O ₃	0.77	0.09	0.24	0.34	1.77	2.05	Н. п. о.	0.63	0.42
Nd ₂ O ₃	1.62	1.80	0.13	0.55	6.85	7.20	1.10	1.21	0.49
Sm ₂ O ₃	0.20	Н. п. о.	0.01	Н. п. о.	Н. п. о.	0.66	Н. п. о.	Н. п. о.	0.34
Eu ₂ O ₃	0.25	То же	0.16	0.06	То же	Н. п. о.	То же	То же	0.18
Gd ₂ O ₃	0.52	» »	0.16	Н. п. о.	» »	0.66	» »	» »	0.20
Dy ₂ O ₃	0.21	» »	Н. п. о.	То же	» »	Н. п. о.	» »	» »	Н. п. о.
Ho ₂ O ₃	Н. п. о.	» »	То же	» »	0.69	Н. п. о.	» »	» »	То же
Y ₂ O ₃	То же	» »	» »	» »	Н. п. о.	Н. п. о.	» »	» »	» »
Al ₂ O ₃	2.96	2.87	19.20	17.44	14.76	15.22	12.81	10.31	11.47
Ga ₂ O ₃	Н. п. о.	Н. п. о.	14.98	17.20	Н. п. о.				
SiO ₂	27.92	28.11	36.05	35.42	34.23	31.42	31.19	29.99	29.80
TiO ₂	3.04	3.08	0.09	Н. п. о.	0.31	Н. п. о.	0.99	Н. п. о.	1.32
ThO ₂	Н. п. о.	Н. п. о.	Н. п. о.	То же	Н. п. о.	То же	1.47	0.96	0.43
UO ₂	То же	То же	То же	» »	То же	» »	Н. п. о.	Н. п. о.	0.10
Сумма	98.94	98.15	98.36	98.05	99.73	99.40	99.55	98.59	99.22
Формульные коэффициенты (расчет на 8 катионов)									
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	1.08	1.04	1.92	1.90	0.64	0.60	1.10	0.86	0.72
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	0	0	0.05	0.03	0	0	0	0	0
Mg	0.14	0.16	0.01	0	0.14	0.17	0.21	0.17	0.13
Mn	0.05	0.06	0.02	0.03	1.10	1.10	0.19	0.29	0.85
Fe	1.38	1.30	0.26	0.28	0.56	0.56	1.15	1.51	0.90
Cr	0.89	1.04	0	0	0	0	0	0	0
La	0.40	0.40	0	0	0.20	0.24	0.38	0.43	0.49
Ce	0.43	0.43	0.01	0.02	0.29	0.24	0.38	0.41	0.39
Pr	0.03	0	0.01	0.01	0.06	0.07	0	0.02	0.02
Nd	0.06	0.07	0	0.02	0.24	0.25	0.04	0.04	0.02
Sm	0.01	0	0	0	0	0.02	0	0	0.01
Eu	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0.01

Таблица 2 (продолжение)

№ ан.	9	10	11	12	13	14	15	16	17
№ обр.	15	15	14	14	8	8	9	11	10
Компонент	Содержание, мас. %								
Gd	0.02	0	0	0	0	0.02	0	0	0.01
Dy	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
Ho	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0
Y	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al	0.36	0.35	1.89	1.75	1.72	1.72	1.45	1.22	1.36
Ga	0	0	0.80	0.94	0	0	0	0	0
Si	2.94	2.91	3.01	3.01	3.00	3.01	3.00	3.01	2.98
Ti	0.24	0.24	0.01	0	0.02	0	0.07	0	0.10
Th	0	0	0	0	0	0	0.03	0.02	0.01

Таблица 3

Типичные эмпирические и идеализированные формулы изученных МНЭ
 Typical empirical and idealized formulae of studied epidote-supergroup minerals

№ обр.	Минерал	Эмпирическая формула. Идеализированная формула
1	Пьемонтит	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Ca}_{0.48}\text{Pb}_{0.17}\text{La}_{0.16}\text{Nd}_{0.12}\text{Ce}_{0.04}\text{Pr}_{0.04})_{\Sigma 1.01}(\text{Al}_{0.48}\text{Fe}_{0.40}\text{Mn}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00} \cdot (\text{Mn}_{0.64}\text{Zn}_{0.21}\text{Cu}_{0.13})_{\Sigma 0.98}[(\text{Si}_{2.94}\text{Al}_{0.06})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}](\text{OH},\text{O})_2$ $\text{CaCaAlAlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
4	Пьемонтит-(Pb)*	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Pb}_{0.73}\text{Ca}_{0.30})_{\Sigma 1.03}(\text{Al}_{0.64}\text{Fe}_{0.36})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.31})_{\Sigma 0.98} \cdot [(\text{Si}_{2.95}\text{Al}_{0.05})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}](\text{OH},\text{O})_2$ $\text{CaPbAlAlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
1	«Феррипьемонтит»	$(\text{Ca}_{0.92}\text{Mn}_{0.08})_{\Sigma 1.00}(\text{Ca}_{0.53}\text{La}_{0.27}\text{Pb}_{0.14}\text{Nd}_{0.11})_{\Sigma 1.05}(\text{Fe}_{0.45}\text{Al}_{0.43})_{\Sigma 0.88}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.60} \cdot \text{Mg}_{0.17}\text{Zn}_{0.12}\text{Cu}_{0.11})_{\Sigma 1.00}[(\text{Si}_{3.05}\text{O}_{11})](\text{OH},\text{O})_2$ $\text{CaCaFe}^{3+}\text{AlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
1	«Феррипьемонтит-(Pb)»	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Pb}_{0.85}\text{Ca}_{0.16})_{\Sigma 1.01}(\text{Fe}_{0.68}\text{Al}_{0.32})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.62}\text{Fe}_{0.21}\text{Mg}_{0.11}\text{Zn}_{0.04})_{\Sigma 0.98} \cdot [(\text{Si}_{2.97}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}](\text{OH},\text{O})_2$ $\text{CaPbFe}^{3+}\text{AlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
1	Минерал группы аскагени- та или Са-аналог (в пози- ции A1) андросита-(Ce)	$\text{Ca}_{1.00}[(\text{Ce}_{0.14}\text{La}_{0.11}\text{Nd}_{0.09}\text{Sm}_{0.03}\text{Pr}_{0.02}\text{Eu}_{0.02}\text{Yb}_{0.01})_{\Sigma 0.42}\text{Ca}_{0.36}\text{Pb}_{0.23}]_{\Sigma 1.01} \cdot (\text{Al}_{0.62}\text{Fe}_{0.38})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.28}\text{Zn}_{0.23}\text{Cu}_{0.14})_{\Sigma 0.98}[(\text{Si}_{2.91}\text{Al}_{0.09})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}] \cdot (\text{O},\text{OH})_2$ $\text{CaCeAlAlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{O}$ или $\text{CaCeAlAlMn}^{2+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
6	Минерал группы аскагени- та или Са-аналог (в пози- ции A1) андросита-(La)	$(\text{Ca}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})_{\Sigma 1.00}[(\text{La}_{0.18}\text{Ce}_{0.12}\text{Nd}_{0.08}\text{Pr}_{0.04})_{\Sigma 0.42}\text{Ca}_{0.38}\text{Pb}_{0.19}]_{\Sigma 0.99}(\text{Al}_{0.59} \cdot \text{Fe}_{0.41})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.49}\text{Zn}_{0.28}\text{Fe}_{0.12}\text{Cu}_{0.06}\text{Mg}_{0.05})_{\Sigma 1.00}[(\text{Si}_{3.01}\text{O}_{11})](\text{O},\text{OH})_2$ $\text{CaLaAlAlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{O}$ или $\text{CaLaAlAlMn}^{2+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
7	Эпидот	$(\text{Ca}_{0.93}\text{Mn}_{0.07})_{\Sigma 1.00}(\text{Ca}_{0.43}\text{Pb}_{0.26}\text{Ce}_{0.13}\text{Nd}_{0.08}\text{La}_{0.06}\text{Pr}_{0.04})_{\Sigma 1.00}(\text{Al}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_{\Sigma 1.00} \cdot \text{Al}_{1.00}(\text{Fe}_{0.63}\text{Zn}_{0.24}\text{Mg}_{0.09}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma 1.00}[(\text{Si}_{2.97}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}](\text{OH},\text{O})_2$ $\text{CaCaAlAlFe}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
4	Минерал группы аскагени- та или Mn ²⁺ -аналог «ферри- диссакисита-(La)»	$(\text{Ca}_{0.77}\text{Mn}_{0.19})_{\Sigma 0.96}[(\text{La}_{0.19}\text{Ce}_{0.18}\text{Nd}_{0.09}\text{Pr}_{0.05})_{\Sigma 0.51}\text{Pb}_{0.45}]_{\Sigma 0.96}(\text{Fe}_{0.66}\text{Al}_{0.29} \cdot \text{Mg}_{0.05})_{\Sigma 1.00}\text{Al}_{1.00}(\text{Mn}_{0.91}\text{Zn}_{0.07}\text{Mg}_{0.02})_{\Sigma 1.00}[(\text{Si}_{3.07}\text{O}_{11})](\text{O},\text{OH})_2$ $\text{CaLaFe}^{3+}\text{AlMn}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{O}$ или $\text{CaLaFe}^{3+}\text{AlMn}^{2+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$
15	Минерал группы аскаге- нита или Cr-аналог (в пози- ции M2) ферриаллани- та-(Ce)**	$\text{Ca}_{1.00}(\text{Ce}_{0.43}\text{La}_{0.40}\text{Ca}_{0.08}\text{Nd}_{0.06}\text{Pr}_{0.03})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}_{0.81}\text{Cr}_{0.19})_{\Sigma 1.00}(\text{Cr}_{0.70}\text{Al}_{0.30})_{\Sigma 1.00} \cdot (\text{Fe}_{0.57}\text{Ti}_{0.24}\text{Mg}_{0.14}\text{Mn}_{0.05})_{\Sigma 1.00}[(\text{Si}_{2.94}\text{Al}_{0.06})_{\Sigma 3.00}\text{O}_{11}](\text{O},\text{OH})_2$ $\text{CaCeFeCrFe}^{3+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{O}$ или $\text{CaCeFeCrFe}^{2+}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$

Таблица 3 (продолжение)

№ обр.	Минерал	Эмпирическая формула. Идеализированная формула
15	Минерал группы аскагени- та или Ст-аналог (в по- зиции M2) ферриаллани- та-(Ce)	$(Ca_{0.94}Mn_{0.06})_{\Sigma 1.00}(Ce_{0.43}La_{0.40}Ca_{0.10}Nd_{0.07})_{\Sigma 1.00}(Fe_{0.70}Cr_{0.30})_{\Sigma 1.00}(Cr_{0.74}Al_{0.26})_{\Sigma 1.00}(Fe_{0.60}Ti_{0.24}Mg_{0.16})_{\Sigma 1.00}[(Si_{2.91}Al_{0.09})_{\Sigma 3.00}O_{11}](O,OH)_2$ CaCeFe³⁺CrFe³⁺(Si₃O₁₂)O или CaCeFe³⁺CrFe²⁺(Si₃O₁₂)(OH)
14	Галлиевый аналог (в пози- ции M3) эпидота**	$(Ca_{0.98}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.00}(Ca_{0.94}Ce_{0.01}Pr_{0.01})_{\Sigma 0.96}(Al_{0.89}Fe_{0.11})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Ga_{0.80}Fe_{0.15}Zn_{0.05}Ti_{0.01}Mg_{0.01})_{\Sigma 1.02}[Si_{3.01}O_{11}](OH,O)_2$ CaCaAlAlGa(Si₃O₁₂)(OH)
14	Галлиевый аналог (в пози- ции M3) эпидота	$(Ca_{0.97}Mn_{0.03})_{\Sigma 1.00}(Ca_{0.93}Ce_{0.02}Nd_{0.02}Pr_{0.01})_{\Sigma 0.98}(Al_{0.75}Fe_{0.25})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Ga_{0.94}Fe_{0.03}Zn_{0.03})_{\Sigma 1.00}[Si_{3.01}O_{11}](OH,O)_2$ CaCaAlAlGa(Si₃O₁₂)(OH)
8	Минерал группы аскагени- та или Mn ²⁺ -аналог (в пози- ции M3) удаита-(Ce)	$(Mn_{0.54}Ca_{0.46})_{\Sigma 1.00}(Ce_{0.29}Nd_{0.24}La_{0.20}Ca_{0.18}Pr_{0.06}Ho_{0.02})_{\Sigma 0.99}(Al_{0.72}Fe_{0.28})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Mn_{0.56}Fe_{0.28}Mg_{0.14}Ti_{0.02})_{\Sigma 1.00}[Si_{3.00}O_{11}](O,OH)_2$ Mn²⁺CeAlAlMn³⁺(Si₃O₁₂)O или Mn²⁺CeAlAlMn²⁺(Si₃O₁₂)(OH)
8	Минерал группы аскагени- та или Mn ²⁺ -аналог (в пози- ции M3) удаита-(Nd)	$(Mn_{0.55}Ca_{0.45})_{\Sigma 1.00}(Nd_{0.25}Ce_{0.24}La_{0.24}Ca_{0.15}Pr_{0.07}Sm_{0.02}Gd_{0.02})_{\Sigma 0.99}(Al_{0.72}Fe_{0.28})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Mn_{0.53}Fe_{0.28}Mg_{0.17}Ti_{0.01})_{\Sigma 1.00}[Si_{3.01}O_{11}](O,OH)$ Mn²⁺NdAlAlMn³⁺(Si₃O₁₂)O или Mn²⁺NdAlAlMn²⁺(Si₃O₁₂)(OH)
9	Ферриалланит-(Ce/La)	$(Ca_{0.93}Mn_{0.07})_{\Sigma 1.00}(Ce_{0.38}La_{0.38}Ca_{0.17}Nd_{0.04}Th_{0.03})_{\Sigma 1.00}(Fe_{0.55}Al_{0.45})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Fe_{0.60}Mg_{0.21}Mn_{0.12}Ti_{0.07})_{\Sigma 1.00}[Si_{3.00}O_{11}](OH,O)_2$ CaCeFe³⁺AlFe²⁺(Si₃O₁₂)OH или CaLaFe³⁺AlFe²⁺(Si₃O₁₂)OH
11	Ферриалланит-(La)	$(Ca_{0.81}Mn_{0.19})_{\Sigma 1.00}(La_{0.43}Ce_{0.41}Ca_{0.05}Nd_{0.04}Pr_{0.02}Th_{0.02})_{\Sigma 0.97}(Fe_{0.78}Al_{0.22})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Fe_{0.73}Mg_{0.17}Mn_{0.10})_{\Sigma 1.00}[Si_{3.01}O_{11}](O,OH)_2$ CaLaFe³⁺AlFe²⁺(Si₃O₁₂)OH
10	Феррикасакаит-(La)	$(Ca_{0.68}Mn^{2+}_{0.32})_{\Sigma 1.00}(La_{0.49}Ce_{0.39}Ca_{0.04}Pr_{0.02}Nd_{0.02}Sm_{0.01}Eu_{0.01}Gd_{0.01}Th_{0.01})_{\Sigma 1.00}(Fe^{3+}_{0.52}Al_{0.34}Ti^{4+}_{0.10}Fe^{2+}_{0.04})_{\Sigma 1.00}Al_{1.00}(Mn^{2+}_{0.53}Fe^{2+}_{0.34}Mg_{0.13})_{\Sigma 1.00}[(Si_{2.98}Al_{0.02})_{\Sigma 3.00}O_{11}](OH,O)_2$ CaLaFe³⁺AlMn²⁺(Si₃O₁₂)OH

Примечание. * — средний состав — по данным работы (Chukanov et al., 2012); ** — средний состав. Остальные формулы соответствуют локальным составам. Формулы предполагаемых конечных членов, соответствующих потенциально новым минеральным видам, выделены полужирным шрифтом.

корреляции (рис. 3) в основном связан с вхождением небольших количеств Mn²⁺ в позицию A1. В первую очередь это относится к составам с содержаниями Ca ниже 1 а. ф. (обр. 4). В то же время на треугольной диаграмме для главных катионов, заселяющих позицию A2 (Ca, Pb и REE) (рис. 4), отчетливо видны три тренда, на основании которых можно предположить существование трех типов минералообразующих сред. Первый тренд, к которому относится большая часть экспериментальных точек, прилегающих к линии (Ca-1)—Pb, связан с кристаллизацией в условиях относительно низкой активности РЗЭ, в условиях переменной активности Pb. Второй и третий тренды (точки на линии Pb— Σ REE и в нижней части треугольной диаграммы) относятся к МНЭ, кристаллизация которых происходила при высокой активности РЗЭ, но при этом в условиях низкой и высокой активности Ca соответственно.

Как видно на диаграмме рис. 5, совокупные составы позиций A1 и A3, концентрирующих Fe и Mn, в образцах из Нежилова варьируют в относительно узких пределах. Представляется интересным довольно высокое (до 0.45 а. ф.) содержание в этих образцах заведомо двухвалентных октаэдрических катионов (Cu²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺) (рис. 6). Согласно имеющимся данным (Armbruster et al., 2006), двухвалентные M-катионы проявляют сильную тенденцию к концен-

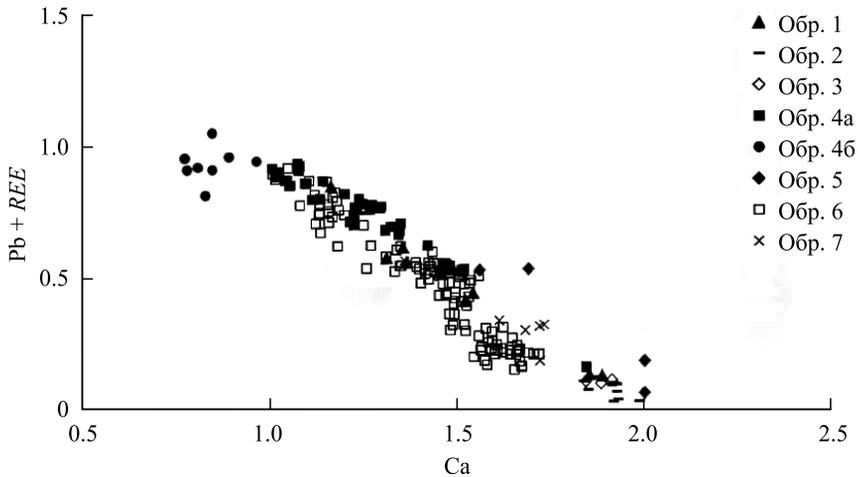


Рис. 3. Корреляция между общими содержаниями (а. ф.) крупных катионов (Pb, REE) и кальция в МНЭ из Пелагонийского массива.

Fig. 3. Correlations between total amounts (apfu) of large cations (Pb, REE) and Ca in epidote-supergroup minerals from the Pelagonian massif.

трированию в позиции $M3$. Судя по положительной (с $R = 0.91$) корреляции суммарного содержания этих элементов с суммой РЗЭ (рис. 7), можно предположить наличие гетеровалентного изоморфизма по схеме $^{A2}Ca^{2+} + ^{M3}(Fe, Mn)^{3+} = ^{A2}REE^{3+} + ^{M3}(Zn, Cu, Mg)^{2+}$. Наличие этой корреляции является дополнительным свидетельством в пользу преобладающего трехвалентного состояния железа и марганца в МНЭ из Нежилова.

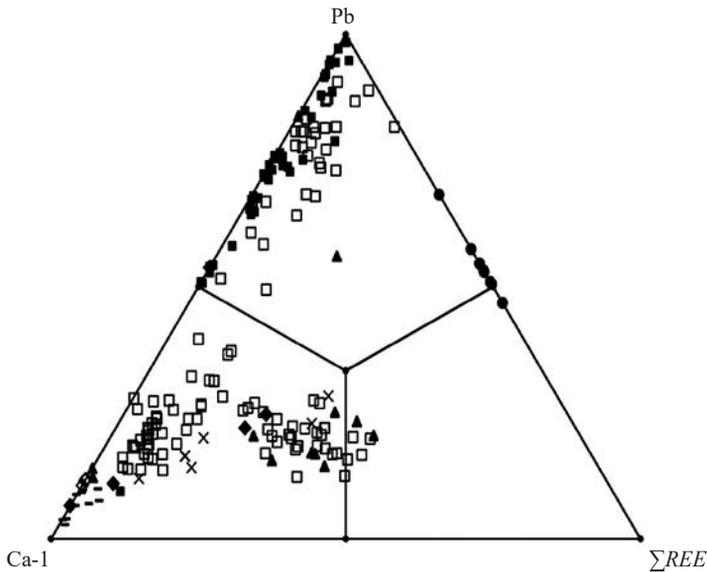


Рис. 4. Соотношения элементов в позиции $A2$ (Ca, Pb и ΣREE , а. ф.) в МНЭ из Пелагонийского массива в предположении о том, что позиция $A1$ содержит только кальций.

Обозначения те же, что на рис. 3.

Fig. 4. Relationship between elements in the $A2$ site (Ca, Pb and ΣREE , apfu) in epidote-supergroup minerals from the Pelagonian massif, provided that the $A1$ site contains only Ca.

For legend see Fig. 3.

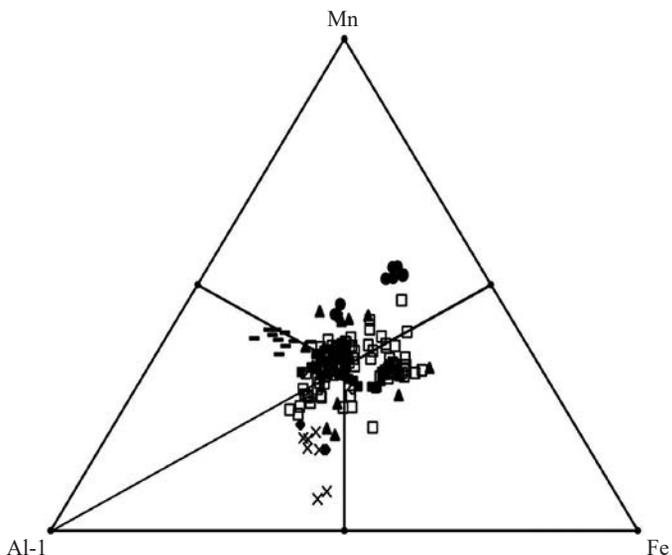


Рис. 5. Соотношения основных элементов (Al, Mn и Fe, а. ф.) в позициях *M1* и *M3* для МНЭ из Пелагонийского массива в предположении о том, что позиция *M2* содержит только алюминий.

Обозначения те же, что на рис. 3.

Fig. 5. Relationship between major elements (Al, Mn and Fe, apfu) in the *M1* and *M3* sites of epidote-supergr group minerals from the Pelagonian massif, provided that the *M2* site contains only Al.

For legend see Fig. 3.

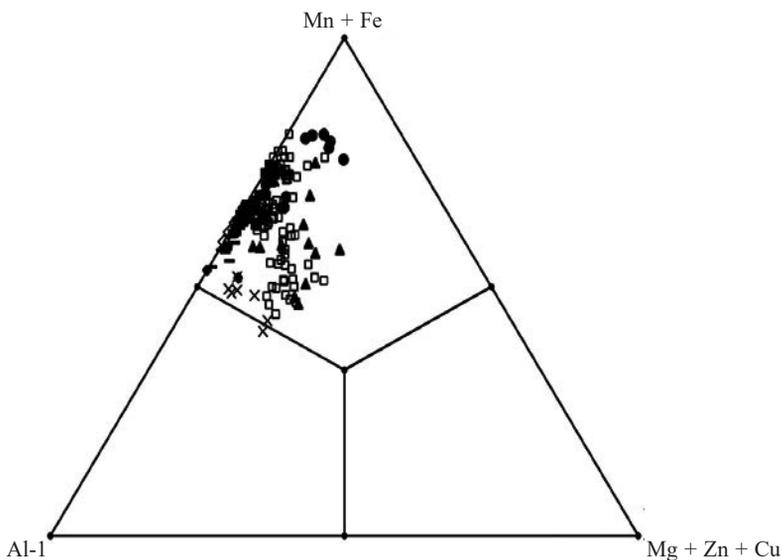


Рис. 6. Соотношения Al, Mn + Fe и Mg + Zn + Cu (а. ф.) в позициях *M1* и *M3* для МНЭ из Пелагонийского массива в предположении о том, что позиция *M2* содержит только алюминий.

Обозначения те же, что на рис. 3.

Fig. 6. Relationship between Al, Mn + Fe and Mg + Zn + Cu (apfu) in the *M1* and *M3* sites of epidote-supergr group minerals from the Pelagonian massif, provided that the *M2* site contains only Al.

For legend see Fig. 3.

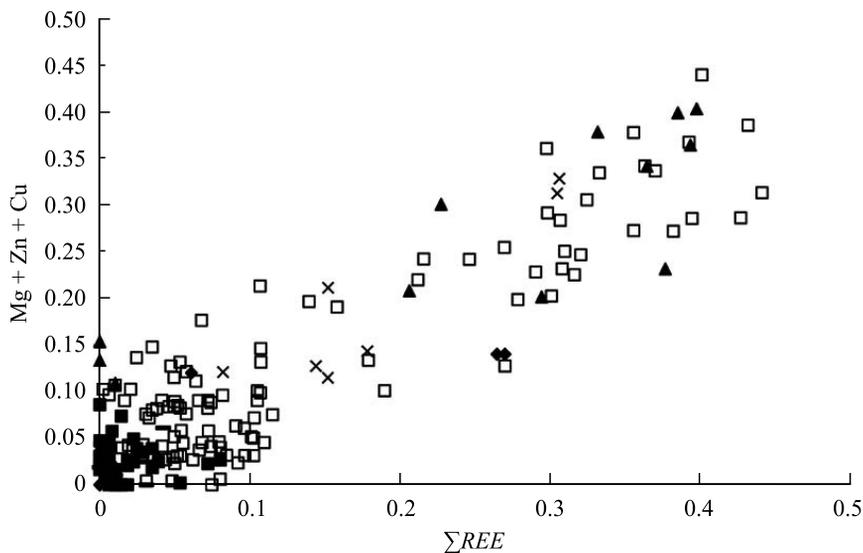


Рис. 7. Корреляция между *REE* и *Mg + Zn + Cu* (а. ф.) в МНЭ (Пелагонийский массив, Македония).

Обозначения те же, что на рис. 3.

Fig. 7. Correlation between *REE* and *Mg + Zn + Cu* (apfu) in epidote-supergroup minerals from the Pelagonian massif.

For legend see Fig. 3.

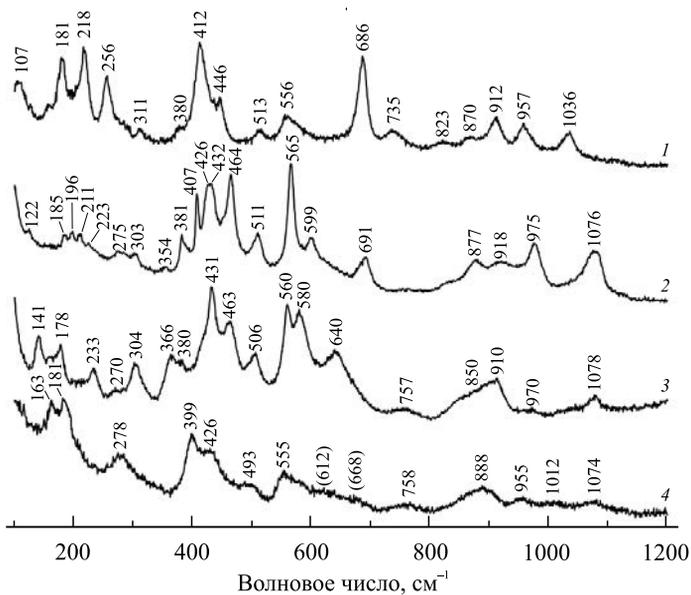


Рис. 8. КР-спектры хромового минерала группы алланита, обр. 15 (1), галлиевого МНЭ из обр. 14 (2), пьомонтита из обр. 12 (3) и голотипного образца пьомонтита-(Pb), обр. 4 (4).

Fig. 8. Raman spectra of the chromium allanite-group mineral from the sample 15 (1), gallium epidote-supergroup mineral from the sample 14 (2), piemontite, sample 12 (3), and the holotype of piemontite-(Pb), sample 4 (4).

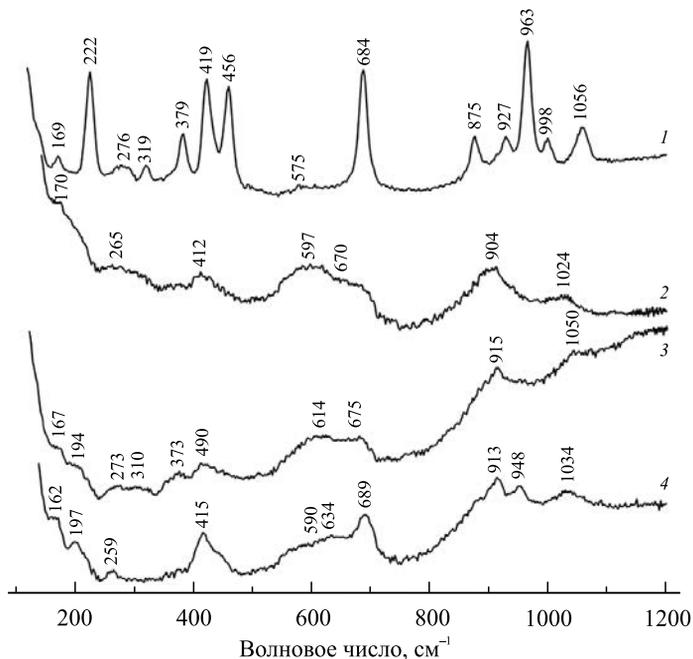


Рис. 9. КР-спектры диссакисита-(Ce) из обр. 13 (1), ферриалланита-(La) из обр. 11 (2), ферриалланита-(La/Ce) из обр. 9 (3) и ферриакасакаита-(La) из обр. 10 (4).

Fig. 9. Raman spectra of dissakisite-(Ce) from the sample 13 (1), ferriallanite-(La) from the sample 11 (2), ferriallanite-(La/Ce) from the sample 9 (3), and ferriakasakaite-(La) from the sample 10 (4).

Зоны с наиболее высоким содержанием хрома в обр. 15 представляют собой первый пример Cr-доминантного МНЭ. Ранее высокохромистые МНЭ были найдены в Оутокумпу, Финляндия (Treloar, 1987; Treloar, Charnley, 1987), новозеландских Южных Альпах (Grapes, 1981) и Танзании (Erppler, 1984), однако эти находки представлены минералами с низким содержанием РЗЭ. В изученном нами минерале хром замещает в основном алюминий (коэффициент корреляции -0.92), в меньшей степени железо.

К сожалению, КР-спектры изученных образцов МНЭ не позволяют оценить содержание в них ОН-групп из-за сильной люминесценции и шумов в области волновых чисел выше 2000 см^{-1} . Однако и сравнение КР-спектров в диапазоне $100\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 8, 9) позволяет сделать ряд важных выводов.

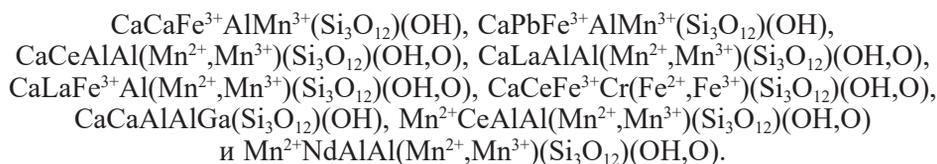
Известно, что положение полосы в интервале $1020\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям мостика Si—O—Si, зависит от величины угла Si—O—Si: чем больше этот угол, тем выше частота соответствующих колебаний (Chukanov, 2014). Как видно на рис. 8 и 9, для редкоземельных МНЭ волновое число этой полосы находится в пределах $1024\text{—}1056 \text{ см}^{-1}$, тогда как для образцов без РЗЭ, в том числе для пьемонтита-(Pb), содержащего крупный катион Pb^{2+} , соответствующие волновые числа лежат в пределах $1074\text{—}1078 \text{ см}^{-1}$. Отсюда можно заключить, что величина угла Si—O—Si в группе $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ определяется не размером катиона в позиции A2, а его силовыми характеристиками. Этот вывод согласуется с данными рентгеноструктурного анализа для МНЭ. Например, угол Si—O—Si в структуре ферриалланита-(La) равен 143.61° (Kolitsch et al., 2012), а для эпидота он составляет 154.59° (Gatta et al., 2010).

Сравнение КР-спектров пьомонтита и пьомонтита-(Pb) показывает, что в последнем полосы уширены и бóльшая их часть сдвинута в низкочастотную область, что может быть объяснено вовлечением тяжелого катиона Pb^{2+} в соответствующие типы колебаний. Плохая разрешенность полос в КР-спектрах образцов из Айфеля и Мочалина Лога связана с присутствием в их составе небольших количеств тория, радиоактивный распад которого приводит к накоплению структурных дефектов в этих минералах. На ранней стадии метамиктизации МНЭ присутствие структурных дефектов незначительно сказывается на рентгеновских дифракционных характеристиках этих минералов, о чем, например, говорят данные рентгеноструктурного анализа МНЭ из Айфеля (Kollitsch et al., 2012; Chukanov et al., 2018). Таким образом, КР-спектры МНЭ, как и их ИК-спектры (Chukanov, 2014), чувствительны к радиационным повреждениям, что может быть использовано как метод контроля радиационной стойкости аналогичных материалов при их использовании для иммобилизации актиноидов.

В спектральной области 300—600 cm^{-1} проявляются $M-O$ -валентные колебания, где M — октаэдрически координированные катионы. Вследствие коллективного характера этих колебаний и их резонанса с деформационными колебаниями силикатных анионов установить связь тех или иных спектральных полос в этом диапазоне с конкретными M -катионами не представляется возможным.

ВЫВОДЫ

Полученные в настоящей работе данные существенно расширяют представления о химическом составе МНЭ. В частности, впервые описаны галлийсодержащие минералы этой надгруппы, включая Ga-доминантный член группы эпидота (он является первым галлиевым силикатом, установленным в природе), первый Cr-доминантный член группы алланита, необычные Al-дефицитные минералы группы эпидота с высоким содержанием халькофильных элементов (Pb, Zn, Cu). Полученные корреляции позволяют сделать обоснованные предположения о распределении катионов по различным позициям в кристаллических структурах изученных минералов. На основании этих данных можно говорить о существовании в надгруппе эпидота девяти потенциально новых минеральных видов с упрощенными формулами



Полученные данные позволяют также сделать вывод о возможности использования КР-спектроскопии для оценки степени дефектности МНЭ, содержащих примеси радиоактивных элементов, на ранних стадиях их метамиктизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 18-05-00051-а (исследование образцов из Нежилова) и 18-29-12007_мк (исследование остальных образцов).

Список литературы

Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Янчев С., Чуканов Н. В. Минералы надгруппы пирохлора из несурьфидной эндогенной ассоциации Pb-Zn-Sb-As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2017а.** № 4. С. 65—78.

Варламов Д. А., Удоратина О. В., Бураков Н. Н. Высокохромистый ферриалланит — новый минерал надгруппы эпидота? // Мат. Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». Санкт-Петербург, 10—13 октября 2017. СПб.: ЛЕМА, **2017.** Т. 2. С. 195—197.

Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Янчев С., Ван К. В. Эндогенный парагенезис несурьфидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. **2016.** Вып. 51. С. 12—19.

Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Янчев С., Чуканов Н. В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бесурьфидных эндогенных Pb-Zn-Sb-As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2018.** Т. 147. № 3. С. 27—43.

Зильбермиц В. А. Месторождение церита в Кыштымском округе // Тр. ИПМ. **1930.** Вып. 44. С. 5—42.

Кузнецов Е. А. Петрографический очерк Мочалина лога // Тр. ИПМ. **1930.** Вып. 44. С. 58—72.

Майорова Т. П., Варламов Д. А., Соболева А. А. Минералогия и геохимия Тыктотловского золоторудного проявления с галлиевой минерализацией (Приполярный Урал) // «Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты». Мат. Всеросс. конф., посв. 120-летию А. Г. Бетехтина. Москва, 20—22 ноября 2017 г. М.: ИГЕМ РАН, **2017.** С. 99—103.

Пеков И. В., Алимова А. Н., Кононкова Н. Н., Канонеров А. А. К минералогии Мочалина Лога на Южном Урале. I. Минералы семейства бастнезита: история изучения и новые данные // Уральский геол. журн. **2002.** Т. 4. № 28. С. 127—144.

Свяжин Н. В. Коренные месторождения редкометалльных и редкоземельных минералов Мочалина лога // Тр. СГИ. **1956.** Вып. 28. С. 88—98.

Чуканов Н. В., Гёттлихер Й., Мёккель Ш., Софер З., Белаковский Д. И. Аскагенит-(Nd), $Mn^{2+}NdAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$ — новый минерал надгруппы эпидота // Новые данные о минералах. **2010.** Вып. 45. С. 17—22.

Юдович Я. Э., Ефанова Л. И., Швецова И. В., Козырева И. В., Котельникова Е. А. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты. Сыктывкар: Геопринт, **1998.** 98 с.

Юдович Я. Э., Козырева И. В., Кетрис М. П., Швецова И. В. Геохимия РЗЭ в зоне межформационного контакта на хр. Малдынырд (Приполярный Урал) // Геохимия. **2001.** № 1. С. 1—13.

References

Ambruster T. H., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Giere R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y., Pasero M. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. J. Miner.* **2006.** Vol. 18. P. 551—567.

Barič L. Piemontit, gahnit und rutil aus dem Fundort der Blei und Zinkerze bei dem Dorfe Nežilovo in Mazedonien. *Glasnik Prirodnjackog Muzeja.* Beograd. Ser. A. **1960.** Vol. 13. P. 200—204 (*in German*).

Chukanov N. V., Göttlicher J., Möckel S., Sofer Z., Belakovskiy D. I. Åskagenite-(Nd), $Mn^{2+}NdAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$, a new mineral of the epidote supergroup. *New data on minerals.* **2010.** Vol. 45. P. 17—22 (*in Russian*).

Chukanov N. V., Varlamov D. A., Nestola F., Belakovskiy D. I., Göettlicher J., Britvin S. N., Lanza A., Jančev S. Piemontite-(Pb), $CaPbAl_2Mn^{3+}[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$, a new mineral species of the epidote supergroup. *Neues Jahrbuch für Mineralogie — Abhandlungen.* **2012.** Vol. 189. N 3. P. 275—286.

Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Dordrecht; Heidelberg; New York; London: Springer-Verlag GmbH, **2014.** 1716 p.

Chukanov N. V., Krivovichev S. V., Pakhomova A. S., Pekov I. V., Schäfer Ch., Vigasina M. F., Van K. V. Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Eur. J. Miner.* **2014.** Vol. 26. P. 103—111.

Chukanov N. V., Jančev S., Pekov I. V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenic zone related to the «mixed series» complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Macedonian J. of Chem. and Chem. Engineering.* **2015.** Vol. 34. N 1. P. 115—124.

Chukanov N. V., Aksenov S. M., Jančev S., Pekov I. V., Göttlicher J., Polekhovskiy Yu. S., Ruskov V. S., Nelyubina Yu. V., Van K. V. A new mineral species ferriconradite, $\text{Pb}[\text{Mn}^{4+}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. P. 503—514.

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Schäfer C., Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Polekhovskiy Yu. S., Jančev S., Pekov I. V., Pushcharovskiy D. Yu. New data on ferriakasakaite-(La) and related minerals extending the compositional field of the epidote supergroup. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. N 2. P. 323—332.

Eppler W. F. *Praktische Gemmologie*. 2nd Ed., Stuttgart: Rühle-Diebener-Verlag, **1984**. 504 p.

Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Jančev S., Van K. V. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenic zone related to the «Mixed series» of the Pelagonian massif, republic of Macedonia. *New data on minerals*. **2016**. Vol. 51. P. 12—19 (in Russian).

Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Jančev S., Chukanov N. V. Spinel-group and hōgbomite-supergroup minerals from a nonsulfide endogeneous Pb-Zn-Sb-As association in the Pelagonian massif, Macedonia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2018**. Vol. 147. N 3. P. 27—43 (in Russian).

Frechen J. Vorgänge der Sanidinit-Bildung im Laacher Seegebiet. *Fortschritte der Mineralogie*. **1947**. Vol. 26. P. 147—166 (in German).

Gatta G. D., Meven M., Bromiley G. Effects of temperature on the crystal structure of epidote: a neutron single-crystal diffraction study at 293 and 1070 K. *Phys. Chem. Miner.* **2010**. Vol. 37. P. 475—485.

Grapes R. H. Chromian epidote and zoisite in kyanite amphibolite, Southern Alps, New Zealand. *Amer. Miner.* **1981**. Vol. 66. P. 974—975.

Jančev S., Chukanov N. V., Ermolaeva V. N. Association of oxide minerals — concentrators of chalcophile elements (Pb, Zn, Sb) from the «Mixed series» near Nežilovo village, Macedonia. *Mat. of the Third Congress of Geologists of Republic of Macedonia*. Struga, 30 September—2 October, 2016. Vol. 2. **2016**. P. 401—404.

Kolitsch U., Mills S. J., Miyawaki R., Blass G. Ferriallanite-(La), a new member of the epidote supergroup from the Eifel, Germany. *Eur. J. Mineral.* **2012**. Vol. 24. P. 741—747.

Kuznetsov E. A. Petrographic review of Mochalin Log. In: *Rare-earth minerals of Kyshtym area. Proc. Inst. of Applied Mineralogy*. **1930**. Vol. 44. P. 58—72 (in Russian).

Mayorova T. P., Varlamov D. A., Soboleva A. A. Mineralogy and geochemistry of Tykatlova gold-bearing occurrence with gallium mineralization (Sub-Polar Urals). In: «*The main issues in the doctrine about endogenic ore deposits: new horizons*». All-Russ. conf. devoted to the 120 anniversary of A. G. Betekhtin. Moscow, November 20—22, 2017. Moscow: IGEM RAS, **2017**. P. 99—103 (in Russian).

Mills S. J., Hatert F., Nickel E. H., Ferraris G. The standartization of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 1073—1080.

Moine B., Fortune J. P., Moreau P., Viguier F. Comparative mineralogy, geochemistry, and conditions of formation of two metasomatic talc and chlorite deposits; Trimouns (Pyrenees, France) and Rabenwald (Eastern Alps, Austria). *Econ. Geol.* **1989**. Vol. 84 (5). P. 1398—1416.

Ödman O. H. Manganese mineralization in the Ultevis district, Jokkmokk, North Sweden. Part 2: Mineralogical notes. *Sveriges Geologiska Undersökning. Serie C*. **1950**. Vol. 44. N 2. P. 1—27.

Palache C. The minerals of Franklin and Sterling Hill Sussex County, New Jersey. Washington: *United States Government Printing Office*. **1937**. 135 p.

Palache Ch. A comparison of the ore deposits of Longban, Sweden, with those of Franklin, New Jersey. *Amer. Miner.* **1929**. Vol. 14. N 2. P. 43—47.

Pekov I. V., Alimova A. N., Kononkova N. N., Kanonov A. A. To mineralogy of Mochalin Log in South Urals. I. Minerals of the bastnaesite family: history of studying and new data. *Ural Geol. Mag.* **2002**. Vol. 4. N 28. P. 127—144 (in Russian).

Piret P., Deliens M., Pinet M. La trimounsité-(Y), nouveau silicotitanate de terres rares de Trimouns, Ariège, France: $(\text{TR})_2\text{Tl}_2\text{SiO}_9$. *Eur. J. Miner.* **1990**. Vol. 2. P. 725—729.

Schmitt A. K. Laacher See revisited: High-spatial-resolution zircon dating indicates rapid formation of a zoned magma chamber. *Geology*. **2006**. Vol. 34. P. 597—600.

Schmitt A. K., Wetzel F., Cooper K. M., Zou H., Wörner G. Magmatic longevity of Laacher See volcano (Eifel, Germany) indicated by U—Th dating of intrusive carbonatites. *J. Petrol.* **2010**. Vol. 51. P. 1053—1085.

Silbermintz V. A. The cerite deposit in Kyshtym district (Urals). In: *Rare-earth minerals of Kyshtym area. Proc. Inst. of Applied Mineralogy*. **1930**. Vol. 44. P. 5—42 (in Russian).

Svyazhin N. V. Primary deposits of rare-earth and rare-metal minerals of Mochalin Log, Kyshtym district, Chelyabinsk Region. *Proc. of the Sverdlovsk Mining Instit.* **1956**. Vol. 18. P. 88—98 (in Russian).

Treloar P. J. Chromian muscovites and epidotes from Outokumpu. *Finland. Mineral. Mag.* **1987**. Vol. 51. P. 593—599.

Treloar P. J., Charnley N. R. Chromian allanite from Outokumpu, Finland. *Canad. Miner.* **1987**. Vol. 25. P. 413—418.

Varlamov D. A., Soboleva A. A., Mayorova T. P. Galloepidote — new end-member in epidote group. IMA 2010, 20th General Meeting of the International Mineralogical Association, Budapest, 21—27 August, 2017. Budapest, **2010**. P. 489.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Jančev S., Chukanov N. V. Pyrochlore-supergroup minerals from a nonsulfide endogeneous association of Pb-Zn-Sb-As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017a**. N 4. P. 65—78 (in Russian).

Varlamov D. A., Udoratina O. V., Burakov N. N. High-chromium ferriallanite — new mineral of epidote supergroup? *Proc. of Annivers. Congress of Russian Min. Soc. «200 years of RMS»*. Saint Petersburg, October 10—13, 2017. Saint Petersburg: LEMA, **2017b**. Vol. 2. P. 195—197.

Yudovich Ya. E., Efanova L. I., Shvetsova I. V., Kozyreva I. V., Kotelnikova E. A. Zone of interformational contact in the kar of Grubependity Lake. Syktyvkar: Geoprint, **1998**. 98 p. (in Russian).

Yudovjch Ya. E., Kozyreva I. V., Ketris M. P., Shvetsova I. V. Geochemistry of REE in zone of interformational contact on the Maldynyrd Ridge (Subpolar Urals). *Geochem. Int.* **2001**. N 1. P. 1—13 (in Russian).

Поступила в редакцию
15 октября 2018 г.