
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЕЗУВИАНА**

© 2023 г. Д. члены Т. Л. Паниковский^{1, 2, *}, В. Н. Яковенчук¹, С. В. Кривовичев^{1, 2}

¹Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Мурманская обл., Апатиты, 184200 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: taras.panikorovskii@ksc.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

В статье рассмотрен эмпирический метод использования числа рефлексов, нарушающих правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$, для оценки температуры формирования различных структурных модификаций ($P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$) минералов группы везувиана. Для этого использован статистический подход, основанный на инструментально исследованной выборке (197 образцов) минералов группы везувиана. В качестве примера рассмотрены результаты исследования ряда образцов минералов группы везувиана из скарноидов Ковдорского щелочного массива. Обсуждаются кристаллохимические ограничения предложенного подхода, связанные как с химическим составом, так и с кинетикой кристаллизации минералов.

Ключевые слова: везувиан, кристаллическая структура, геотермометр, Ковдорский массив, температура образования

DOI: 10.31857/S0869605523020041, **EDN:** ТВКЕУС

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с классическими методами, основанными на зависимости коэффициентов распределения элементов в сосуществующих минералах от температуры или на изменении содержания изоморфных примесей в минералах при различных температурах образования (Перчук и др., 1983; Krogh, 1988; Brey, Köhler, 1990; Wark et al., 2006; Sudholz et al., 2022; Гульбин и др., 2023, и др.), все более актуальным становится использование дифракционных методов оценки температурного режима минералообразования (Каменцев, 1985; Allen, Burnham, 1992; Gnos, Armbruster, 2006; Gorelova et al., 2023). Для значительного числа минералов при различных температурах кристаллизуются различные полиморфные разновидности. Например, полиморфные модификации анортита, дмиштейнбергита и святославита ($CaAl_2Si_2O_8$) стабильны в различных температурных интервалах, что может быть использовано для исследования температурных и кинетических условий кристаллизации (Gorelova et al., 2023).

Интерес к минералам группы везувиана связан с широкой распространенностью, а также разнообразием минеральных парагенезисов и условий их образования. Наиболее характерными для минералов группы везувиана (МГВ) являются кальций-силикатные контактово-метасоматические и регионально-метаморфические породы: скарны, родиниты, метагабброиды (Chatterjee, 1962; Батиева, Бельков, 1984; Groat et al., 1992a).

Благодаря особенностям кристаллической структуры МГВ (рис. 1, *a*), в различных геологических условиях реализуются разнообразные политипные модификации (стержневой политипизм), в результате чего эти минералы рассматриваются в роли своеобразных кристаллохимических геотермометров (Allen, Burnham, 1992; Armbruster, Gnos, 2000). Основу структуры везувиана слагают одномерные бесконечные модули – “вырезки” из структуры гроссуляра (рис. 1, *b*), вытянутые вдоль [001] (параметр *c* везувиана совпадает с параметром кубической ячейки гроссуляра $\sim 11.80 \text{ \AA}$) и объединенные Si_2O_7 -диортогруппами в гетерополиэдрический каркас, в каналах которого располагаются заселенные наполовину (в структурной модели $P4/nnc$) Y1 и X4 позиции (рис. 1, *в*). Данные позиции располагаются в последовательности Y1–X4–X4–Y1 (рис. 1, *д*). Ввиду коротких расстояний между соседними X4 и Y1 позициями, составляющих величину порядка 1.3 \AA , заселенность каждой из этих позиций для разновидности $P4/nnc$ равна 50%. В низкосимметричных разновидностях реализуются различные схемы упорядочения, благодаря которым одновременно может быть заполнена только одна из позиций пятивершинной пирамиды Y1A или Y1B, а также только одна из позиций антипризмы X4A или X4B.

Высокотемпературные МГВ кристаллизуются в пространственной группе $P4/nnc$ и температурном интервале $450\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$ (Groat et al., 1992; Паниковровский и др., 2016а). Среднетемпературные МГВ кристаллизуются в температурном диапазоне $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ и соответствуют $P4/n$ модификации (Giuseppetti, Mazzi, 1983). Наиболее низкотемпературные МГВ соответствуют пространственным группам $P4/n$ (аномально двусные мероздрические двойники) и $P4nc$ (Armbruster, Gnos, 2000b; Паниковровский и др., 2016б; Паниковровский и др., 2016в).

В природе, как правило, не наблюдается чистых политипов: в зернах везувиана часто присутствуют домены с той или иной схемой упорядочения. В том случае, когда кристалл состоит из доменов с низкой симметрией (ниже $P4/nnc$), на дифракционных картинах появляются максимумы, нарушающие правила погасания для плоскостей скользящего отражения (Кривовичев и др., 2013). Чем больше домены по размеру, тем интенсивнее дополнительные рефлексы и тем выше их количество.

В данной работе мы предлагаем методику оценки температуры образования везувиана, основанную на числе рефлексов, нарушающих правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$ на основе 197 образцов везувиана. В качестве одного из примеров детально рассмотрены результаты исследования ряда образцов МГВ из комплекса скарноидов Ковдорского щелочного массива. Для предложенного подхода также обсуждаются кристаллохимические ограничения, связанные как с химическим составом, так и с кинетикой кристаллизации МГВ.

СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ МГВ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ ПОГАСАНИЯ

По данным американских исследователей (Allen, Burnham, 1992), симметрия везувиана определяется его доменным строением. Отдельный домен представляет собой группу элементарных ячеек с одинаковой симметрией $P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$ или $P4nc(-)$ (рис. 2). Общая симметрия кристалла определяется размером доменов и их количественным соотношением. В табл. 1 приведены возможные случаи сочетания размера доменов и их симметрии в природе по опубликованным данным (Giuseppetti, Mazzi, 1983; Allen, Burnham, 1992; Ohkawa et al., 1992; Armbruster, Gnos, 2000a, 2000b; Паниковровский и др., 2016а).

Если кристалл состоит из доменов малых размеров, неупорядоченно расположенных друг относительно друга (кристалл с низкой степенью порядка), он имеет пространственную группу $P4/nnc$, и дополнительные рефлексы на дифрактограмме отсутствуют (рис. 3, *a*). Кристаллы с высокой степенью упорядочения можно описать про-

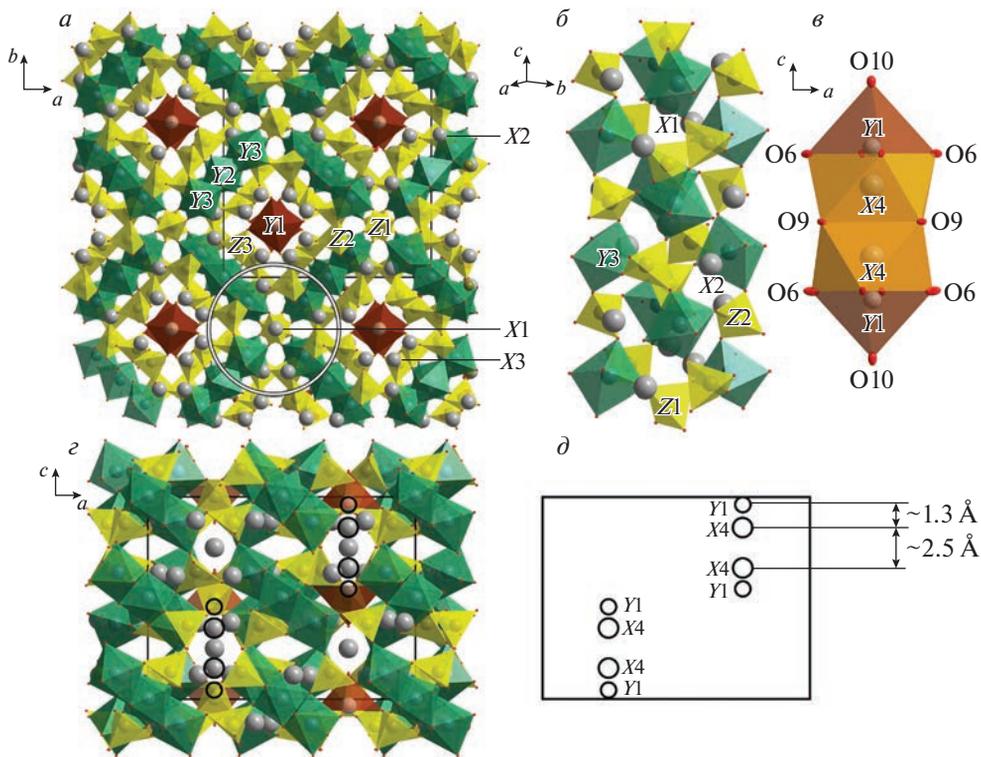


Рис. 1. Кристаллическая структура везувияна: общая проекция вдоль оси c (a); гроссуляровый модуль (b); последовательность позиций с неполной заселенностью $Y1-X4-X4-Y1$ (θ); проекция вдоль оси a с неполнозаселенными позициями $Y1$ и $X4$ (z); расположение позиций с неполной заселенностью в элементарной ячейке (d).

Fig. 1. Crystal structure of vesuvianite: general projection along the c -axis (a); the grossular module (b); the sequence of half-populated $Y1-X4-X4-Y1$ sites (θ); projection along the a -axis with half-populated $Y1$ and $X4$ sites (z); location of half-populated sites in the unit cell (d).

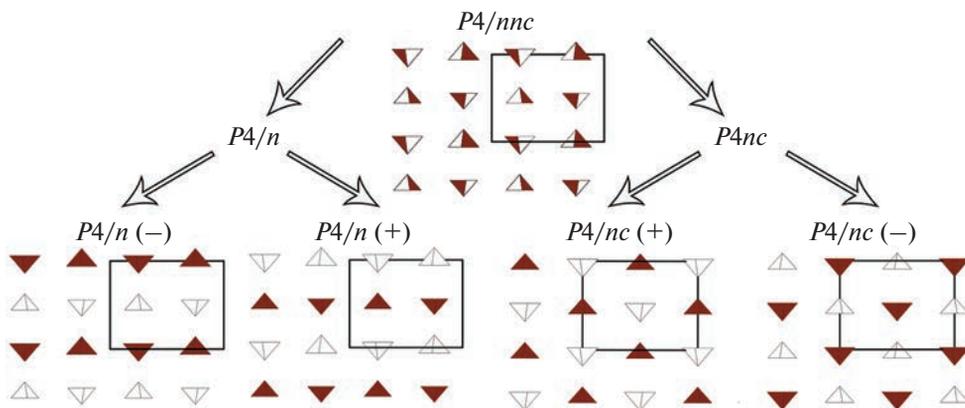


Рис. 2. Схема заселенности $Y1(a, \theta)$ позиций в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$.

Fig. 2. Occupancy scheme of $Y1(a, \theta)$ sites in space groups $P4/nnc$, $P4/n$ and $P4nc$.

Таблица 1. Общая симметрия везувиана в зависимости от размеров и симметрии доменов, встречающихся в природе

Table 1. General symmetry of vesuvianite depending on the size and symmetry of domains encountered in nature

Размер доменов	Симметрия	Количественное соотношение	Пространственная группа
Большой	$P4/n(+), P4/n(-),$	Любое	$P4/n$
Большой	$P4nc(+), P4nc(-)$	Любое	$P4nc$
Большой	$P4/n(+), P4/n(-),$ $P4nc(+), P4nc(-)$	$P4/n = P4nc$	$P4/nnc^*$
Большой	$P4/n(+), P4/n(-),$ $P4nc(+), P4nc(-)$	$P4/n < P4nc$	$P4nc$
Большой	$P4/n(+), P4/n(-),$ $P4nc(+), P4nc(-)$	$P4nc < P4/n$	$P4/n$
Малый	$P4/n(+), P4/n(-),$ $P4nc(+), P4nc(-)$	$P4/n \approx P4nc$	$P4/nnc$

Примечание. * Общая симметрия $P4/nnc$ наблюдается вместо ожидаемой симметрии $P\bar{4}$ (Allen, 1985; Ohkawa, 1994), поскольку симметрия $P4$ не реализуется на уровне элементарной ячейки (Galuskin, 2005).

пространственными группами $P4/n$ или $P4nc$ (Паниковский и др., 2016а), на дифрактограммах которых присутствуют дополнительные рефлексы (рис. 3, б, в).

Дополнительные рефлексы, нарушающие правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$, бывают трех видов: 1) дифракционные максимумы $hk0$ -типа, где $h + k \neq 2n$; 2а) дифракционные максимумы $0kl$ -типа, где $k + l \neq 2n$; 2б) дифракционные максимумы hhl -типа, где $l \neq 2n$. Первый тип рефлексов относится к плоскости n , перпендикулярной оси 4 порядка, тип (2а) относится к плоскости n , лежащей в (100), тогда как тип (2б) относится к плоскости c , лежащей в (110). Присутствие рефлексов

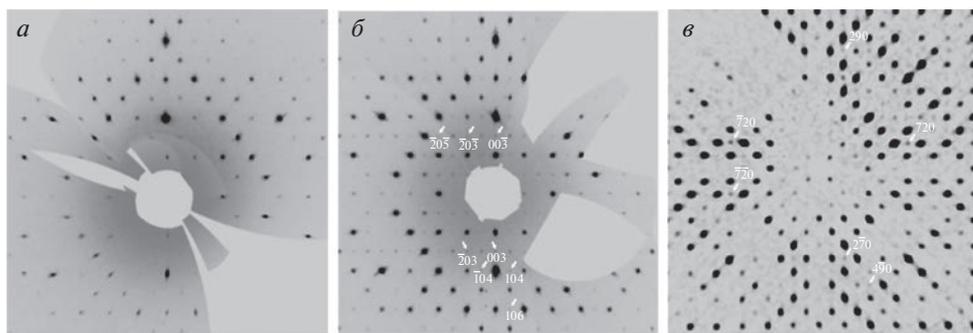


Рис. 3. Реконструкция сечений обратного пространства минералов группы везувиана с различной симметрией: а – сечение ($h0l$) для виллюита (пр. гр. $P4/nnc$, дополнительные рефлексы отсутствуют); б – сечение ($h0l$) низкосимметричного боросодержащего везувиана (пр. гр. $P4/n$, присутствуют рефлексы $h + l \neq 2n$); в – сечение ($hk0$) везувиана из Карманкульского кордона (пр. гр. $P4nc$, присутствуют рефлексы $h + k \neq 2n$). Рефлексы, нарушающие правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$, указаны белым шрифтом.

Fig. 3. Reconstruction of the reciprocal sections of vesuvianite group minerals with different symmetry: а – section ($h0l$) for wiliuite (sp. gr. $P4/nnc$, additional reflections absent); б – section ($h0l$) of low-symmetric boron-bearing vesuvianite (sp. gr. $P4/n$, $h + l \neq 2n$ reflections are present); в – section ($hk0$) of vesuvianite from the Karmankulsky cordon (sp. gr. $P4nc$, $h + k \neq 2n$ reflections are present). Violating reflections for the space group $P4/nnc$ are shown in white font.

первого типа исключает пространственные группы $P4/nnc$ и $P4/n$. Присутствие рефлексов второго типа (2а, 2б) исключает пространственные группы $P4/nnc$ и $P4nc$ (Armbruster, Gnos, 2000b).

В случае, когда в кристалле в равных долях присутствуют большие по размеру домены с симметрией $P4/n$ и $P4nc$ (табл. 1), будут наблюдаться рефлексы и первого, и второго типов. Чем больше домены по размеру, тем сильнее рефлексы, нарушающие правила погасания. В том случае, когда домены описываются нецентросимметричной группой (например, $P4nc$), кристаллы везувиана обладают нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими свойствами (Allen, Burnham 1992; Паникоровский и др., 2016в).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ВЫБОРКА И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ КОВДОРСКОГО ВЕЗУВИАНА

В работе была исследована коллекция МГВ разнообразного генезиса, собранная из фондов минералогического музея СПбГУ (Санкт-Петербург), минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Москва), минералогического музея Силезского университета (Катовице) и музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова ГИ КНЦ РАН (Апатиты). Также были исследованы образцы из личных коллекций С.Н. Бритвина (СПбГУ), В.Н. Яковенчука (ГИ КНЦ РАН), И.В. Пекова (МГУ), И.О. и Е.В. Галускиных (Силезский университет), В.Ю. Карпенко (минералогический музей им А.Е. Ферсмана), А.А. Антонова (СПбГУ), Г.В. Бархударовой (СПбГУ), Н.В. Чуканова (ИПХФ РАН), А.А. Агаханова (минералогический музей им А.Е. Ферсмана), Ю.В. Ерохина (ИГГ УрО РАН), М.М. Моисеева (минералогический музей им А.Е. Ферсмана), Е.В. Белогуб (ИМ УрО РАН). Рентгеноструктурный анализ был проведен для 197 образцов. Наиболее представительная выборка как по количеству образцов, так и по своему кристаллохимическому разнообразию была встречена в Ковдорском массиве; эта выборка была исследована более детально.

В породах Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (рис. 4) отмечено значительное разнообразие МГВ, связанных, в основном, со скарноидами Флогопитового комплекса. Вмещающие апомелилитовые породы включают в себя: гранат-пектолит-везувиановые, флогопит-монтichelлитовые, кальцит-диопсид-гастингситовые и волластонит-монтichelлит-мелелитовые породы. Гранат-пектолит-везувиановые породы слагают жилы и гнезда и обычно не превышают в поперечнике 30 см. В ассоциации с гранатом-андрадитом и везувианом встречены монтichelлит, пектолит, томсонит, апатит, флогопит и кальцит. Иногда в виде реликтового минерала отмечается меллитит. Жильные образования этого состава обычно имеют зональное строение: внешняя зона по отношению к вмещающим слабоизмененным апомелилитовым породам сложена скрытокристаллическим "гидровезувианом" (мощность зоны 1–2 мм); ближе к центру располагаются зоны диопсид-везувианового, диопсид-гастингситового и в самом центре — пектолитового состава. По направлению к флогопитовой залежи разнообразие апомелилитовые породы сменяются кальцит-диопсид-флогопитовыми и флогопит-форстерит-диопсидовыми породами флогопитового комплекса; последние являются более поздними образованиями, так как в них нередко наблюдаются реликты всех рассмотренных выше пород (Каверин и др., 1988).

В отдельных гнездах встречаются, как минимум, три различных типа выделений МГВ: среднезернистые агрегаты бурого везувиана (рис. 5, а) с крупными порфиробластами глаголевита (Иванюк и др., 2002; Серёдкин, 2001); мелкозернистые агрегаты яблочно-зеленого везувиана (рис. 5, б) с включениями паргасита и флогопита и реликтами натролитизированных уртитов (Иванюк и др., 2002); короткопризматические темно-коричневые кристаллы *REE*-содержащего везувиана (до 5 мм в диаметре, рис. 5, в) с темно-оранжевыми оторочками манаевита-(Ce) (1–2 мм в толщину), вкрапленные в крупнозернистый кальцит в ассоциации с андрадитом (Каверин и др., 1988).

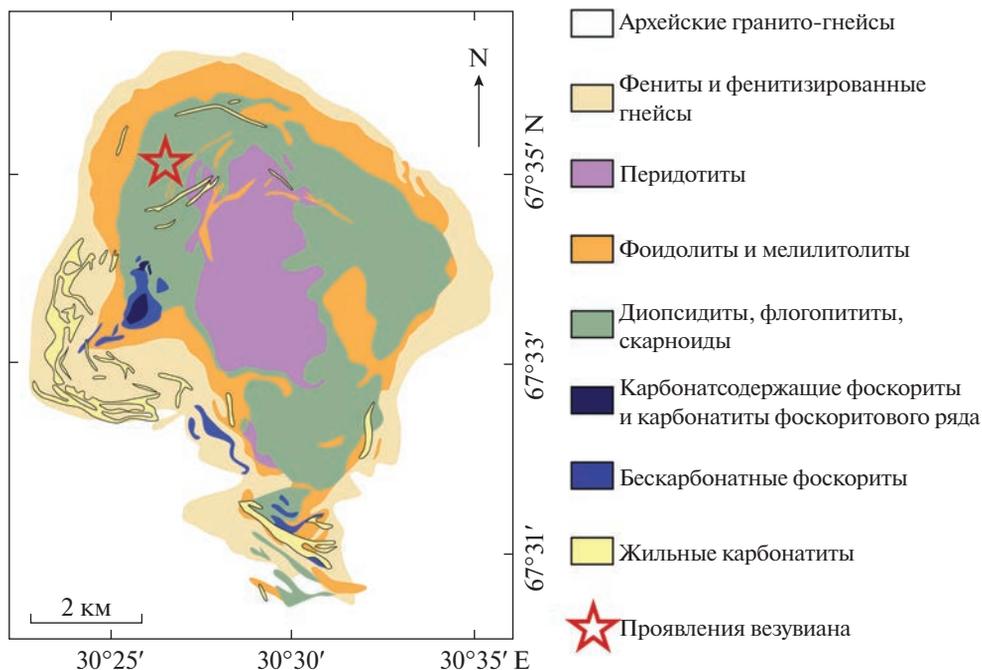


Рис. 4. Положение везувиановых пород в Ковдорском массиве по (Mikhailova et al., 2016).

Fig. 4. Geological scheme of vesuvianite-bearing rocks in the Kovdor massif (after Mikhailova et al., 2016).

Нами были детально исследованы образцы раннего яблочно-зеленого везувиана (1) и более позднего бурого везувиана (2, 3, 4) из везувиан-глаголевитовой породы, а также наиболее позднего темно-коричневого везувиана с оторочками оранжевого манавита-(Ce) (5, 6).

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Монокристаллы МГВ размерами $0.07\text{--}0.15 \times 0.07\text{--}0.17 \times 0.02\text{--}0.12 \text{ мм}^3$ закреплялись на полимерной петле при помощи криомасла паратон-*n*. Для всех образцов была собрана четверть сферы рентген-дифракционных данных с использованием монокристалльного дифрактометра Oxford Diffraction Excalibur EOS. После интегрирования данных была введена поправка на поглощение, определенная эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALE AB-SPACK в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2014). Для определения модели структуры и дальнейшего ее уточнения использовался комплекс программ SHELX (Sheldrick, 2015). Кристаллические структуры всех 197 образцов были уточнены в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$. Для сравнительной статистики использовалось число рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$. Список месторождений, минеральные ассоциации, характер выделений и максимальный размер кристаллов МГВ, изученных в данной работе, приведен в табл. 2. Интервалы температур кристаллизации (<300 , $300\text{--}400$, $400\text{--}550$, $550\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$) для всех образцов были оценены с учетом литературных данных и минеральной ассоциации. В табл. 3 приведены данные параметров элементарной ячейки, числа

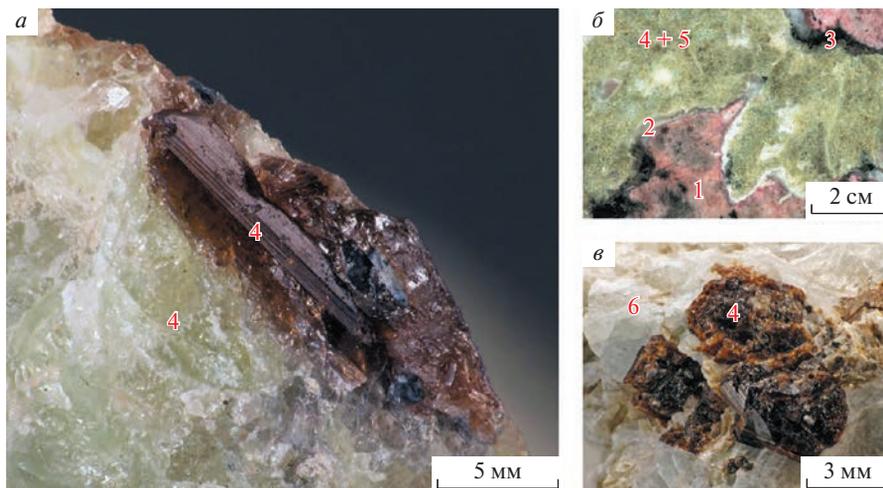


Рис. 5. Зеленый и бурый *REE*-содержащий везувиан из везувиан-глаголевитовой породы (*a*); яблочно-зеленый везувиан из апоуртитовой паргасит-везувиановой породы (*b*), оторочки “манаевита-(Ce)” вокруг зональных кристаллов *REE*-содержащего везувиана (*v*). 1 – нефелин, 2 – гоннардит, 3 – биотит, 4 – везувиан, 5 – паргасит, 6 – кальцит.

Fig. 5. Green and brown *REE*-bearing vesuvianite from vesuvianite-glagolevite rock (*a*); apple-green vesuvianite from apourtitite pargasite-vesuvianite rock (*b*), rims of manaevite-(Ce) around zonal crystals of *REE*-bearing vesuvianite (*v*). 1 – nepheline, 2 – gonnardite, 3 – biotite, 4 – vesuvianite, 5 – pargasite, 6 – calcite.

нарушающих рефлексов, а также расчетных температур образования образцов из Ковдорского массива.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С учетом заселенностей внутриканальных позиций X_4 и Y_1 , а также числа и интенсивности дополнительных рефлексов 1-го и 2-го типов для изученных МГВ была определена пространственная группа $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$. Распределение количества образцов в зависимости от температуры образования приведено на рис. 6. Как и ожидалось, для большинства высокотемпературных образцов (>550 °C) характерна пространственная группа $P4/nnc$. В интервале температур 300–550 °C для более низкотемпературных образцов характерна пространственная группа $P4/n$, для более высокотемпературных – $P4/nnc$. Для наиболее низкотемпературных образцов (<300 °C) характерны пространственные группы $P4/n$ (кристаллы с этой группой часто образуют мероздрические двойники) и $P4nc$. Следует отметить, что 5 образцов с низкотемпературным генезисом кристаллизуются в группе $P4/nnc$ и для всех этих образцов, кроме манаевита-(Ce), характерно наличие в химическом составе достаточно высоких количеств фтора (>1 мас. %). Влияние фтора на повышение симметрии в высокотемпературных МГВ было установлено ранее в ряде работ (Britvin et al., 2003; Galuskin et al., 2003; Groat et al., 1992b). В химическом составе манаевита-(Ce) отмечено малое содержание F (0.33 мас. %), при этом для этого минерала наблюдается вхождение в структуру молекулярной воды и наличие изоморфизма гидрогранатового типа, что безусловно говорит о его низкотемпературном генезисе. Наиболее вероятно, в манаевите-(Ce) был реализован последний случай, указанный в табл. 1, а именно наблюдается примерно равное число доменов малого размера с симметрией $P4/n$ и $P4nc$ и, как следствие, результирующей симметрией кристалла, соответствующей группе $P4/nnc$. Еще

Таблица 2. Список месторождений, минеральная ассоциация, характер выделений МГВ, изученных в данной работе**Table 2.** List of deposits, mineral association, habit of vesuvianite group minerals studied in this work

Месторождение	Горная порода	Число образцов	Ассоциация	Выделения
Джеффри Майн, Канада	Родингит	3	Диопсид, гроссуляр, пренит	Прозрачные, зеленоватые, розоватые многогранные призматические кристаллы
Туйдо, Македония	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, пренит, магнезиохромит	Нитевидные прозрачные кристаллы, иногда образующие сферолиты
Наславице, Польша	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, клиноцоизит, пренит, пумпеллит-Mg, тремолит, "гидрогроссуляр", хлорит, актинолит	Сростки розовых призматических кристаллов
Ковдор, Россия	Скарноид	4	Паргасит, биотит, нефелин, андрадит	Зеленая мелкозернистая масса
Ковдор, Россия	Гидротермально переработанные скарноиды	10	Кальцит, гроссуляр, пирроаурит-3R, сколецит, пектолит, диопсид, сфалерит	Яблочно-зеленые и коричневые кристаллы со штриховкой на гранях призм
Ахматовская копь, Россия	Родингит	4	Гроссуляр, диопсид, клинохлор, титанит, людвицит	Оливково-зеленые с коричневатыми титанистыми зонами щетки призматических кристаллов
Ак-Чагыл, Казахстан	Скарн	1	Эпидот, волластонит, андрадит, актинолит, паргасит, малахит	Большие (5–10 см) сферолиты серовато-зеленого цвета, покрытые малахитом
Алайн Занзо Тел, Италия	Родингит	1	Антигорит, клинохлор	Коричневые призматические кристаллы
Банат, Румыния	Скарн	8	Волластонит, кальцит, гроссуляр	Хорошо ограниченные крупные зеленые кристаллы пирамидального облика (1–2 см)
Барботова Яма	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, пренит	Короткопризматические зеленые кристаллы с включениями гроссуляра
д'Аоста Валле, Италия	Контактовая зона зеленых сланцев и известняков	2	Хлорит, гроссуляр	Зеленые хорошо ограниченные призматические кристаллы
Койтезек, Таджикистан	Скарн	1	Кальцит, волластонит	Крупные коричневые кристаллы коричневого вилоитового облика (до 2–3 см)
Баженовское, Россия	Родингит	8	Кальцит, пренит, гроссуляр, клинохлор, гидроталькит, диопсид	Многогранные удлиненные призматические кристаллы зеленого цвета
Благодать, Россия	Скарн	2	Гроссуляр-андрадит, волластонит	Крупнозернистые коричневые сращения с гранатом
Питкьяранта, Россия	Скарн	2	Кальцит	Коричневые короткопризматические секториальные кристаллы
Питкьяранта, Россия	Гидротермально переработанный скарн	1	Диопсид, клинохлор, сфалерит	Игольчатые радиальнолучистые агрегаты прозрачных кристаллов

Таблица 2. Продолжение

Месторождение	Горная порода	Число образцов	Ассоциация	Выделения
Колле ди Паломбия, Италия	Роговики	1	Гроссуляр, афмибол, плагиоклаз, скаполит	Крупные болотно-зеленые зерна в породе
Клеппан, Норвегия	Скарн	3	Пьемонтит, шеелит, кальцит, цоизит, альбит, тремолит	Крупнозернистые голубые выделения в плагиоклазе
Весселс, ЮАР	Низкотемпературные гидротермальные жилы	2	Генритермиерит, апатит, кальцит, андрадит	Крупные сростки призматических кристаллов красного цвета
Дахунур, Россия	Скарн	6	Нефелин, биотит, андрадит, гастингсит, полевой шпат, кальцит	Гигантские призматические кристаллы черного цвета в нефелине
Газлов, Чехия	Скарн	4	Эпидот, диопсид, кальцит, гроссуляр, тремолит, волластонит	Крупные короткопризматические зеленые кристаллы
Джоржтаун, США	Родингит	1	Гроссуляр, диопсид, клинохлор, пренит, опал	Крупные сростки таблитчатых кристаллов ярко-зеленого цвета
Бирхин, Россия	Измененные скарны	1	Волластонит, фторапатит, ларнит, оливин, галускинит, гроссуляр, андрадит	Зеленоватые мелкозернистые выделения
Йоко-Довырен, Россия	Измененные скарны	1	Диопсид, волластонит, довыренит, кальцит, брусит	Мелкозернистые желтовато-зеленые выделения
Хуша-Гол, Россия	Родингит	2		
Слюдянка, Россия	Измененные скарны	2	Диопсид, скаполит, кальцит, флогопит, апатит	Крупные зерна коричневого цвета
Ландфалл, Швеция	Скарн	1	Кальцит	Трециноватые дипирамидальные кристаллы зеленого цвета
Тас-Хаяхта, Россия	Измененные скарны	1	Фторапатит, пренит, кальцит, кварц	Нитевидные прозрачные радиально-лучистые агрегаты
Гукунвара, Финляндия	Скарн	1	Хлорит, диопсид, андрадит, кальцит	Призматические коричневые кристаллы в хлоритовой рубашке
Гульшад, Казахстан	Скарн	1	Эпидот, кальцит, андрадит	Радиально-лучистые агрегаты болотного цвета
Гессе, Германия	Скарн	1	Волластонит, диопсид, кальцит, скаполит	Темно-зеленые призматические кристаллы (до 2 см) в кальците
Игикуль, Россия	Родингит	1	Гроссуляр, кальцит, клинохлор	Щетки мелкозернистого зеленого везувиана на гроссулярите
Ильгир, Россия		1		
Иурданов, Польша	Родингит	2	Гроссуляр, кальцит, клинохлор	Многогранные розоватые призматические кристаллы
Кимито, Финляндия	Скарн	2	Кальцит, гроссуляр, диопсид	Темно-зеленые призматические кристаллы в кальците

Таблица 2. Продолжение

Месторождение	Горная порода	Число образцов	Ассоциация	Выделения
Карманкульский кордон, Россия	Родингит	6	Гроссуляр, магнетит, клинохлор	Щетки многогранных зеленовато-желтых кристаллов
Кедабек, Азербайджан Сахарйок, Россия	Измененные скарны	2	Кальцит, гроссуляр, диопсид	Гигантокристаллическая везувиановая порода
	Фенитизированные габброиды	3	Нефелин, диопсид, апатит, альбит, флогопит	Короткопризматические пойкилобласты коричнево-желтого цвета
Кевза, Пакистан	Родингит	1	Пренит, кальцит, хлорит	Щетки изометричных зеленых кристаллов
Ключевский рудник, Россия	Родингит	3	Уваровит, манассеит, клинохлор, хромит, кальцит	Призматические кристаллы ярко-зеленого цвета с выраженной штриховкой на призмах
Корево, Россия	Родингит	1	Пренит, гроссуляр, кальцит	Хорошо ограненные изометричные кристаллы пирамидального облика
Космет, Сербия	Родингит	2	Гроссуляр, пренит	Хрупкая пренит-везувиановая порода с прозрачными призматическими кристаллами
Кристиансанд Норвегия	Роговики	2	Кварц, кальцит, биотит	Крупные темно-коричневые призматические кристаллы
Лейхтенбергитовая копь, Россия	Родингит	1	Клинохлор, гроссуляр	Зеленые трещиноватые кристаллы в “лейхтенбергите”
Лопанское м-е, Ю.Осетия	Родингит	1	Гроссуляр, пренит	Массивный везувианит с щетками хорошо ограненных зеленых кристаллов по трещинам
Лянгар, Узбекистан	Скарн	1	Гранат, волластонит, диопсид, кальцит	Зеленые зерна в кальцит-везувиановой породе
Мадеранер, Швейцария	Зеленые сланцы	1	Клинохлор, кальцит, гроссуляр	Щетки зеленовато-коричневых короткопризматических кристаллов
Монетная дача	Родингит	4	Хромит, уваровит, пренит, клинохлор	Уплощенные ярко-зеленые кристаллы со штриховкой
Монте-Роза, Швейцария	Зеленые сланцы	1	Клиноцоизит, алмадин, клинохлор, кальцит, титанит	Щетки многогранных изометричных коричневых кристаллов
Монте-Сомма, Италия	Вулканический скарн	3	Эпидот, клиноцоизит, гроссуляр, андрадит	Короткопризматические кристаллы зеленого—зеленовато-коричневого цвета в пустотах
Нижне-Исетская дача, Россия	Родингит	1	Пренит, гроссуляр, хлорит	Щетки мелких призматических кристаллов
Н'чванинг III, ЮАР	Гидротермально переработанные Mn-руды	1	Генритермиерит, апатит, кальцит, андрадит	Агрегаты красных ориентированных призматических кристаллов со штриховкой на гранях призм

Таблица 2. Продолжение

Месторождение	Горная порода	Число образцов	Ассоциация	Выделения
Николае-Максимилиановская копь, Россия	Родингит	1	Эпидот, диопсид, клинохлор, магнетит, ильменит, шпинель, титанит, перовскит, гроссуляр, скаполит	Щетки зеленых призматических кристаллов по трещинам
Няземские Горы, Россия	Родингит	1	Клинохлор, андрадит	Отдельные крупные призматические кристаллы коричневого цвета в хлорите
Оравица, Румыния	Скарн	1	Кальцит, волластонит, диопсид, эпидот, мусковит	Крупные трещиноватые зеленые кристаллы
Остебо, Норвегия	Скарн	1	Полевой шпат, цоизит, альбит, тремолит, кварц	Крупнозернистые выделения голубого везувиана в плагиоклазе
Обира, Япония	Скарн	1	Тремолит, кальцит, аксинит	Черные удлинено-призматические кристаллы
Пьемонт, Италия	Родингит	1	Антигорит, актинолит	Пучки удлинено-призматических оранжевых кристаллов
Поляковский рудник, Россия	Родингит	2	Пренит, клинохлор	Отдельные многогранные зеленые кристаллы ювелирного качества на прените
Рила гора, Болгария	Скарн	2	Волластонит, гроссуляр, диопсид, скаполит	Шестоватые агрегаты болотно-зеленого цвета
Сьера де Крузес, Мексика	Скарн	1	Гроссуляр	Гигантские пойкилобласты болотно-желтого цвета
Савватеево, Россия	Скарн	1	Актинолит, кальцит, скаполит	Толстоволокнистые агрегаты с кальцитом
Стара Каменица, Польша	Измененный скарн	1	Пренит, клинохлор, кальцит	Трещиноватые призматические желтовато-коричневые кристаллы
Темплтон, Канада	Скарн	2	Альбит, кальцит, лизардит	Зональные вилюитоподобные кристаллы
Альчури, Пакистан	Жила альпийского типа	1	Диопсид, эпидот, клиноцоизит	Щетки коричневых пластинчатых кристаллов
Канзоколли, Италия	Контактный ареол монзонитов в известняках		Кальцит, гроссуляр, эпидот, волластонит, тремолит, геленит, монтичеллит, доломит	Крупные призматические зеленовато-коричневые кристаллы
Монзони, Италия	Контактный ареол монзонитов в известняках		Кальцит, антигорит, эпидот, волластонит, тремолит, геленит, монтичеллит, доломит	Крупные желтые дипирамидальные пойкилобласты
Титовское, Россия	Скарн	1	Кальцит, флогопит, форстерит, андрадит, монтичеллит, датолит	Крупные зеленые трещиноватые выделения в кальците
Улуг-Танзек, Россия	Измененные габбро	1		Трещиноватые коричнево-желтые кристаллы
Рудник Юлия, Россия	Скарн	1	Кальцит, актинолит, андрадит, диопсид	Крупные короткопризматические трещиноватые зональные кристаллы коричневого цвета

Таблица 2. Окончание

Месторождение	Горная порода	Число образцов	Ассоциация	Выделения
Екум, Швеция	Скарн	1	Кальцит, волластонит, диопсид, эпидот, хлорит	Коричневые вилюитоподобные кристаллы
Вапена Жесеник, Польша	Скарн	1	Диопсид, кальцит, гроссуляр, эпидот	Мелкозернистые коричневые кристаллы
Виллой, Россия	Измененные базальты	7	Геленит, гидрогроссуляр, кальцит, апатит, диопсид	Крупные призматические зеленые пойкилокристаллы
Виллой, Россия	Низкотемпературные гидротермалиты	10	Гидрогроссуляр, вилюит, пренит, монтмориллонит	Корки на вилюите и расщепленные кристаллы в ахтарандите
Зи Унтал, Швейцария	Родингит	1	Клинохлор, гроссуляр	Сростки кеоричневых короткопризматических кристаллов в хлорите
Шишимская копь, Россия	Родингит	1	Клинохлор, пренит, кальцит, магнетит	Щетки крупных зеленых призматических кристаллов по трещинам
Казахстан	Скарн	1	Паргасит, кальцит	Радиально-лучистые агрегаты палево-зеленого цвета
Гуан Си, Китай	Скарн	1		Крупные агрегаты шестоватого везувиана черного цвета

Таблица 3. Число рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$ и параметры элементарных ячеек для МГВ из Ковдорского массиваTable 3. Number of violating reflections for the space group $P4/nnc$, unit-cell parameters of vesuvianite-group minerals from the Kovdor massif

Образец	Систематические нарушения	Пр. гр.	Параметр a , Å	Параметр c , Å
1	274	$P4nc$	15.6051	11.8595
2	304	$P4/n$	15.7051	11.9015
3	194	$P4/n$	15.7092	11.8940
4	110	$P4/n$	15.8213	11.9209
5	19	$P4/n$	15.8591	11.9686
6	1	$P4/nnc$	15.9247	11.9661

одним фактором, влияющим на симметрию, вероятно, является скорость кристаллизации. В работе (Panikorovskii et al., 2016a) были рассмотрены поздние корки гидратированного В-содержащего низкотемпературного везувиана, также имеющего пространственную группу $P4/nnc$.

На рис. 7 представлена общая эмпирическая зависимость между средним числом рефлексов, нарушающих правила погасания для группы $P4/nnc$ и температурой кристаллизации МГВ. На основе этой зависимости для образцов МГВ из Ковдорского массива даны следующие оценки температуры их образования: 380 °С для яблочно-зеленого везувиана с плавным возрастанием температуры от 280 до 360 °С для среднезернистого бурого везувиана. Температура образования манаевита-(Се), с учетом минеральной ассоциации и химического состава (поскольку минерал кристаллизуется в нетипичной для своих условий пространственной группе), оценена в 250–300 °С. Наиболее вероятно, что образование мелкозернистого яблочно-зеленого пороодообра-

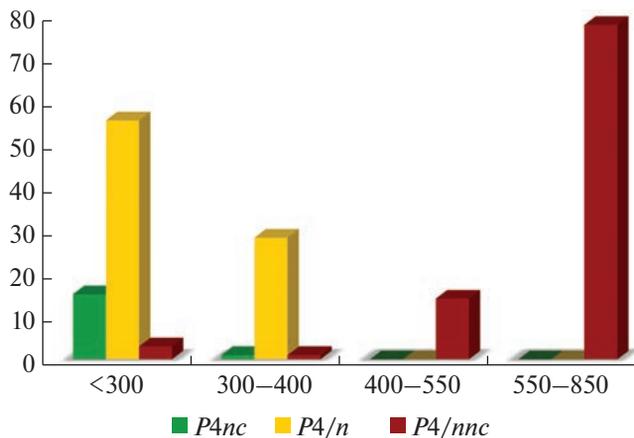


Рис. 6. Число исследованных образцов МГВ, расшифрованных в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$ в зависимости от температуры образования везувиана.

Fig. 6. Number of studied vesuvianite group mineral samples refined in the space groups $P4/nnc$, $P4/n$ and $P4nc$ as a function of the vesuvianite formation temperature.

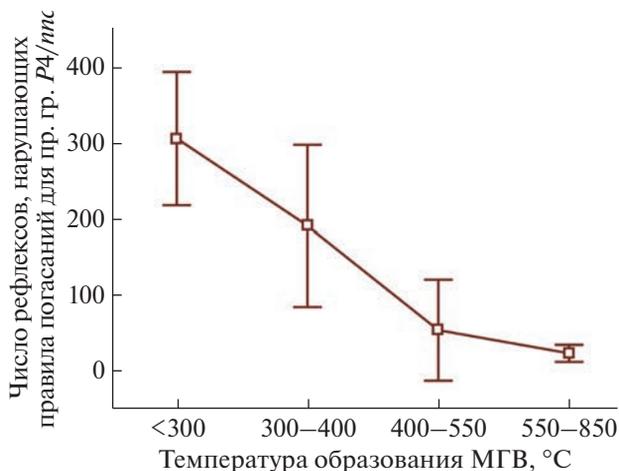


Рис. 7. Зависимость числа нарушающих рефлексов в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$ от температуры образования везувиана.

Fig. 7. Number of violating reflections in the space groups $P4/nnc$, $P4/n$ and $P4nc$ as a function of the vesuvianite formation temperature.

зующего везувиана связано с формированием скарноидов Ковдорского массива, а образование бурого *REE*-содержащего везувиана и манаевита-(Ce) связано с их перекристаллизацией под влиянием поздних кальцитовых карбонатитов (манаевит-(Ce) обнаружен в кальцитовой породе). Согласно данным магнетит-ильменитового геотермометра (Mikhailova et al., 2016), температура формирования скарноидов находится в температурном интервале 350–430 °C, а формирование карбонатитов происходит при температурах 320–380 °C. Таким образом, образование манаевита-(Ce) связано с наиболее поздними процессами переработки порообразующего везувиана карбонатитами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В скарноидах Ковдорского флогопитового комплекса обнаружено три генерации везувиана, первая из которых связана со скарноидами, а вторая и третья – с участками их переработки на границах с поздними кальцитовыми карбонатитами. В этой последовательности для МГВ происходит уменьшение числа рефлексов, нарушающих правила погасаний для группы $P4/nnc$ и увеличение доли редкоземельных элементов в составе везувиана – вплоть до появления нового минерального вида манаевита-(Ce) на заключительном этапе. Модельная температура образования везувиана лежит в пределах 280–380 °C и находится в хорошем согласии с данными, полученными с помощью магнетит-ильменитового геотермометра. Полученные данные подтверждают принципиальную возможность использования МГВ в качестве кристаллохимического геотермометра.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации, грант МК-6240.2021.1.5. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Батиева И.Д., Бельков И.В.* Сахарйокский щелочной массив, слагающие породы и минералы. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, **1984**. С. 133.
- Гульбин Ю.Л., Акбарпурян Хайяти С.А., Сироткин А.Н.* Минеральный состав и термобарометрия метаморфических пород Западного Нью-Фрисланда, Шпицберген // Записки Горного института. **2023**. Т. 264 (в печати).
- Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А.* Ковдор. Апатиты: Минералы Лапландии, **2002**. С. 325.
- Каверин С.В., Краснова Н.В., Тарасенко Ю.Н.* К минералогии апомелилитовых пород Ковдорского массива // Минералогия и геохимия. Вопросы генезиса эндогенных месторождений. Ленинград: ЛГУ, **1988**. С. 46–62.
- Каменцев И.Е.* Структурный типоморфизм щелочных полевых шпатов // Кристаллохимия и структурный типоморфизм минералов. Ленинград: Наука, **1985**. С. 57–69.
- Кривовичев С.В., Золотарев А.А., Паникоровский Т.Л., Антонов А.А., Кривовичев В.Г.* Кристаллохимия низкосимметричного везувиана из месторождений Монетной дачи (Средний Урал, Россия) // Вестник Санкт-Петербургского университета. **2013**. № 1. С. 3–13.
- Паникоровский Т.Л., Золотарев А.А., мл., Кривовичев С.В., Шиловских В.В., Базай А.В.* Кристаллохимия Си-содержащих (“ципринов”) из Клеппан (Норвегия) // ЗРМО. **2016а**. Т. 145. № 1. С. 131–142.
- Паникоровский Т.Л., Золотарев А.А., мл., Кривовичев С.В., Антонов А.А.* Кристаллохимия низкосимметричного ($P4nc$) везувиана из Карманкульского кордона (Южный Урал, Россия) // ЗРМО. **2016б**. Т. 145. № 3. С. 94–104.
- Паникоровский Т.Л., Шиловских В.В., Золотарев А.А.* Релаксация структуры катион-упорядоченного $P4/n$ везувиана из скарна Стара Каменица (Судеты, Польша) / Труды ФНС. Апатиты, **2016в**. С. 293–296.
- Перчук Л.Л., Лаврентьева И.В., Аранович Л.Я., Подлесский К.К.* Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, **1983**. С. 200.
- Серёдкин М.В.* Петрология железорудного и флогопитового месторождений Ковдорского массива. Автореферат диссертации. **2001**.

X-ray Diffraction Method for Estimating Temperature of Vesuvianite Crystallization

T. L. Panikorovskii^{a, b, *}, V. N. Yakovenchuk^a, and S. V. Krivovichev^{a, b}

^aKola Science Centre RAS, Apatity, Russia

^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: taras.panikorovskii@ksc.ru

The article provides an empirical method to use the number of violating reflections for the $P4/nnc$ space group to estimate the formation temperature of different polytypes ($P4/nnc$,

P4/n and *P4nc*) of vesuvianite group minerals. For this purpose, a statistical approach based on an instrumentally investigated 197 samples of vesuvianite group minerals was used. As an example, the results of the study of a number of vesuvianite group samples from skarnoids of the Kovdor alkaline massif are considered. Crystal and chemical limitations of the proposed approach which associate with chemical composition and kinetics of crystallization of vesuvianite group minerals are also discussed.

Keywords: vesuvianite, crystalline structure, geothermometer, Kovdor massif, formation temperature

REFERENCES

- Agilent Technologies*. CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, Oxfordshire, **2014**.
- Allen F.M. Structural and chemical variations in vesuvianite. Ph.D. thesis, **1985**.
- Allen F.M., Burnham C.W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 1–18.
- Armbruster T., Gnos E. *P4/n* and *P4nc* long-range ordering in low-temperature vesuvianites. *Amer. Miner.* **2000a**. Vol. 85. P. 563–569.
- Armbruster T., Gnos E. “Rod” polytypism in vesuvianite: crystal structure of a low-temperature *P4nc* vesuvianite with pronounced octahedral cation ordering. *Schweizerische Miner. Und Petrogr. Mitteilungen*. **2000b**. Vol. 80. N 2. P. 109–116.
- Batieva I.D., Belkov I.V. Sakharjokskii peralkaline massif, rocks and minerals. Apatity, **1984**. P. 133. (in Russian).
- Brey G.P., Köhler T. Geothermobarometry in four-phase lherzolites II. New thermobarometry and practical assessment of existing thermo-barometers. *J. Petrol.* **1990**. Vol. 31. P. 1353–1378.
- Britvin S.N., Antonov A.A., Krivovichev S.V., Armbruster T., Burns P.C., Chukanov N.V. Fluorovesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}(\text{F}, \text{OH})_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. N 6. P. 1371–1380.
- Chatterjee N.D. Vesuvianite-epidote paragenesis as a product of greenschist facies of regional metamorphism in the Western Alps. *Beiträge zur Miner. und Petrogr.* **1962**. Vol. 8. N 6. P. 432–439.
- Galuskin E.V., Armbruster T., Malsy A., Galuskina I.O., Sitarz M. Morphology, composition and structure of low-temperature *P4/nnc* high-fluorine vesuvianite whiskers from Polar Yakutia, Russia. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. N 4. P. 843–856.
- Galuskin E.V. Mineraly Grupy wezuwianu ze skal achтарандитовых (река Wiluj, Якуция). Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Slaskiego, **2005**. P. 193.
- Giuseppetti G., Mazzi F. The crystal structure of a vesuvianite with *P4/n* symmetry. *Tschermaks Miner. und Petrogr. Mitteilungen*. **1983**. Vol. 31. P. 277–288.
- Gnos E., Armbruster T. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite rod polytypism, and vesuvianite composition. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 862–870.
- Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Rassomakhin M.A. $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs: Sensitive geothermometers and geospeedometers. *Geosci. Front.* **2023**. Vol. 14. N 1. P. 101458.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. The chemistry of vesuvianite. *Canad. Miner.* **1992a**. Vol. 30. P. 19–48.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. The role of fluorine in vesuvianite: a crystal-structure study. *Canad. Miner.* **1992b**. Vol. 30. N 4. C. 1065–1075.
- Gulbin Yu.L., Akbarpuran Haiyati S.A., Sirotkin A.N. Mineral composition and thermobarometry of metamorphic rocks in Western Ny Friesland, Spitsbergen. *J. Mining Inst.* **2023**. Vol. 264 (in press).
- Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky J.A. Kovdor. Apatity: Laplandia minerals, **2002**. P. 325.
- Kamentsev I.E. Structural typomorphism of alkali feldspars. In: *Crystallochemistry and structural typomorphism of minerals*. Leningrad: Nauka, **1985**. P. 57–69 (in Russian).
- Kaverin S.V., Krasnova N.V., Tarasenko Yu.N. On mineralogy of apometlic rocks of the Kovdor massif. In: *Mineralogy and Geochemistry. Issues of genesis of endogenous deposits*. Leningrad, **1988**. P. 46–62 (in Russian).
- Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Panikorovskii T.L., Antonov A.A., Krivovichev V.G. Crystal chemistry of low symmetric vesuvianite from deposits of Monetnaya Dacha (Middle Urals, Russia). *Bull. St. Petersburg University*. **2013**. N 1. P. 3–13 (in Russian).
- Krogh E.J. The garnet-clinopyroxene Fe-Mg geothermometer – a reinterpretation of existing experimental data. *Contrib. Miner. Petrogr.* **1988**. Vol. 99. P. 44–48.
- Mikhailova J.A., Kalashnikov A.O., Sokharev V.A., Pakhomovsky J.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazai A.V., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Y. 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite-carbonatite complex (Russia). *Miner. Deposit.* **2016**. Vol. 51. N 1. P. 131–149.
- Ohkawa M. Crystal chemistry and structure of vesuvianite. PhD thesis, **1994**.

Ohkawa M., Yoshiasa A., Takeno S. Crystal chemistry of vesuvianite: site preferences of square-pyramidal coordinated sites. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. N 9–10. P. 945–953.

Panikorovskii T.L., Zolotarev A.A., Jr., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Bazay A.V. Crystal chemistry of Cu-bearing vesuvianites (“cyprines”) from Kleppan (Norway). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016a**. Vol. 145. N 1 P. 131–142 (in Russian).

Panikorovskii T.L., Zolotarev A.A., Jr., Krivovichev S.V., Antonov A.A. Crystall chemistry of low symmetric ($P4nc$) vesuvianite from Karmankulsky cordon (Southern Urals, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016b**. Vol. 145. N 3. P. 94–104 (in Russian).

Panikorovskii T.L., Shilovskikh V.V., Zolotarev A.A. Relaxation structure of cation-ordered $P4/n$ vesuvianite from Stara Kamenica skarn (Sudetes, Poland). *Proc. FNS. Apatity*, **2016**. P. 293–296 (in Russian).

Panikorovskii T.L., Krivovichev S.V., Galuskin E.V., Shilovskikh V.V., Mazur A.S., Bazai A.V. Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from Sakha-Yakutia, Russia: a combined single-crystal, ^1H MAS-NMR and IR spectroscopic study. *Eur. J. Miner.* **2016d**. Vol. 28. N 5. P. 931–941.

Perchuk L.L., Lavreni'eva I.V., Aranovich L.Ya., Podlessky K.K. Biotite-garnet-cordierite equilibria and the evolution of metamorphism. Moscow: Nauka, **1983**. 200 p. (in Russian).

Seredkin M.V. Petrology of iron-ore and phlogopite deposits of the Kovdor massif. Ph. D. syn., **2001**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**. Vol. 71. N 1. P. 3–8.

Sudholz Z.J., Green D.H., Yaxley G.M., Jaques A.L. Mantle geothermometry: experimental evaluation and recalibration of Fe–Mg geothermometers for garnet-clinopyroxene and garnet-orthopyroxene in peridotite, pyroxenite and eclogite systems. *Contrib. Miner. Petrol.* **2022** Vol. 177. P. 77.

Wark D.A., Watson E.B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **2006**. Vol. 152. P. 743–754.