

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 2 · 2023

Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – индикатор сверхвысокой агпаитности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров) <i>И. В. Пеков, А. А. Золотарев, Н. В. Чуканов, В. О. Япаскурт, А. Г. Турчкова</i>	1
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ	
Висмутин в составе Au–Vi и послезолоторудной Sb минерализации месторождения Дарасун в Восточном Забайкалье <i>Э. М. Спиридонов, Н. Н. Кривицкая, К. Н. Кочетова, И. А. Брызгалов, Н. Н. Кортаева</i>	22
Псевдобрукит из активных фумарол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита <i>Ф. Д. Сандалов, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, Д. А. Ксенофонов, П. С. Жегунов</i>	31
Фосфаты свинца (пироморфит и фосфогедифан) из зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, центральный Казахстан <i>А. И. Брусицын, Е. Н. Перова, Е. С. Логинов, Н. В. Платонова, Л. А. Панова</i>	60
Петерсит-(У) из меднорудянского месторождения (Средний Урал) и его кристаллическая структура <i>С. Г. Суставов, С. Н. Бритвин, В. О. Япаскурт, Д. А. Клейменов, И. В. Пеков</i>	80
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Рентгенодифракционный метод оценки температуры кристаллизации везувияна <i>Т. Л. Паниковский, В. Н. Яковенчук, С. В. Кривовичев</i>	94
ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ	
Оптические спектры и кристаллохимические особенности кварца, имплантированного ионами ванадия <i>А. В. Мухаметшин, И. Р. Вахитов, А. И. Бахтин, О. Н. Лопатин, В. И. Нурждин, В. Ф. Валеев, Р. И. Хайбуллин</i>	110
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Столетняя история обзоров по новым минералам. Персоналии <i>В. Н. Смольянинова, Е. А. Борисова</i>	122
ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ	
Дополнение к статье Герасимова Б.Б. “Внутреннее строение зерен россыпного золота как поисковый признак при прогнозировании коренных источников Северо-Востока Сибирской платформы” ЗРМО 2022, Ч. CLI, № 4, с. 33–55.	136



Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – индикатор сверхвысокой агапитности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров)	
<i>И. В. Пеков, А. А. Золотарев, Н. В. Чуканов, В. О. Япаскерт, А. Г. Турчкова</i>	1
МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ	
Висмутин в составе Au–Vl и послезолоторудной Sb минерализации месторождения Дарасун в Восточном Забайкалье	
<i>Э. М. Спиридонов, Н. Н. Кривицкая, К. Н. Кочетова, И. А. Брызгалов, Н. Н. Коротаева</i>	22
Псевдобрукит из активных фумарол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита	
<i>Ф. Д. Сандалов, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, Д. А. Ксенофонтов, П. С. Жегунов</i>	31
Фосфаты свинца (пироморфит и фосфогедифан) из зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, центральный Казахстан	
<i>А. И. Брусицын, Е. Н. Перова, Е. С. Логинов, Н. В. Платонова, Л. А. Панова</i>	60
Петерсит-(Y) из меднорудянского месторождения (Средний Урал) и его кристаллическая структура	
<i>С. Г. Суставов, С. Н. Бритвин, В. О. Япаскерт, Д. А. Клеймёнов, И. В. Пеков</i>	80
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Рентгенодифракционный метод оценки температуры кристаллизации везувиана	
<i>Т. Л. Паниковровский, В. Н. Яковенчук, С. В. Кривовичев</i>	94
ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ	
Оптические спектры и кристаллохимические особенности кварца, имплантированного ионами ванадия	
<i>А. В. Мухаметшин, И. Р. Вахитов, А. И. Бахтин, О. Н. Лопатин, В. И. Нурждин, В. Ф. Валеев, Р. И. Хайбуллин</i>	110
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Столетняя история обзоров по новым минералам. Персоналии	
<i>В. Н. Смольянинова, Е. А. Борисова</i>	122
ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ	
Дополнение к статье Герасимова Б.Б. “Внутреннее строение зерен россыпного золота как поисковый признак при прогнозировании коренных источников Северо-Востока Сибирской платформы” ЗРМО 2022, Ч. CLI, № 4, с. 33–55.	136

Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, an Indicator of Extremely High Alpaicity and Important Concentrator of Zirconium in Peralkaline Rocks of the Lovozero Pluton, Kola Peninsula <i>I. V. Pekov, A. A. Zolotarev, N. V. Chukanov, V. O. Yapaskurt, and A. G. Turchkova</i>	1
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Bismuthite from Au–Bi and Post-Gold Sb Mineralizations within the Darasun Deposit, Eastern Transbaikalya <i>E. M. Spiridonov, N. N. Krivitskaya, I. A. Brysgalov, K. N. Kochetova, and N. N. Korotaeva</i>	22
Pseudobrookite from Active Fumaroles of the Tolbachik Volcanic Massif (Kamchatka). Composition and Typo-Chemistry of Pseudobrookite-Group Minerals <i>F. D. Sandalov, I. V. Pekov, N. N. Koshlyakova, D. A. Ksenofontov, and P. S. Zhegunov</i>	31
Lead phosphates (pyromorphite and phosphohedyphane) from the oxidation zone of barite-lead ores in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan <i>A. I. Brusnitsyn, E. N. Perova, E. S. Loginov, N. V. Platonova, L. A. Panova</i>	60
Petersite-(Y) from the Mednorudyanskoe Deposit (Middle Urals, Russia) and Its Crystal Structure <i>S. G. Sustavov, S. N. Britvin, V. O. Yapaskurt, D. A. Kleimenov, and I. V. Pekov</i>	80
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
X-ray Diffraction Method for Estimating Temperature of Vesuvianite Crystallization <i>T. L. Panikorovskii, V. N. Yakovenchuk, and S. V. Krivovichev</i>	94
PHYSICS OF MINERALS	
Optical Spectra and Crystal Chemical Features of Quartz Implanted with Vanadium Ions <i>A. V. Mukhametshin, I. R. Vakhitov, A. I. Bakhtin, O. N. Lopatin, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, and R. I. Khaibullin</i>	110
HISTORY OF THE SCIENCE	
Hundred-Year-Old History of Reviews of Newly Discovered Minerals. Persinalia <i>V. N. Smolianinova and E. A. Borisova</i>	122
LETTER TO THE EDITORIAL BOARD	
Addition to the B.B. Gerasomov’s article “Internal structure of placer gold particles as a prospecting sign in forecasting primary gold sources in North-East region of Siberian platform”, PRMS 2022, part CLI, N 4, p. 33–55.	136

ТАУНЭНДИТ $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – ИНДИКАТОР СВЕРХВЫСОКОЙ АГПАИТНОСТИ И ВАЖНЫЙ КОНЦЕНТРАТОР ЦИРКОНИЯ В УЛЬТРАЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ЛОВОЗЕРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2023 г. Почетный член И. В. Пеков^{1, 2, *}, д. чл. А. А. Золотарев³, д. чл. Н. В. Чуканов⁴, В. О. Япаскурт¹, д. чл. А. Г. Турчкова¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴ФГБУ науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: igorpekov@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2023 г.

После доработки 19.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, ранее считавшийся исключительно редким минералом, обнаружен в значительном количестве в свежей ультраагпаитовой пегматоидной эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой породе на глубоких горизонтах г. Карнасурт в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Таунэндит образует сиреневые и светло-фиолетовые прозрачные обособления до 6×4 см в ассоциации с эвдиалитом, казаковитом, виллиомитом, ломоносовитом, щелочными сульфидами. Его кристаллическая структура расшифрована и уточнена по монокристалльным данным, $R_1 = 2.29\%$. Минерал тригональный, $R-3m$, $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4)$ Å, $V = 1206.77(7)$ Å³, $Z = 3$. Упрощенная кристаллохимическая формула, полученная по данным уточнения структуры: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.7}\square_{0.3})\Sigma_3{}^C(\text{Na}_{1.8}\text{Mn}_{0.2})\Sigma_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. ИК-спектр показывает присутствие лишь следовых количеств ОН-групп. Установлено, что таунэндит является тем протоминералом, за счет которого в природе образуются бедные одновременно Са и Мп ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5$ атома на формулу) ОН-содержащие цирконосиликаты группы ловозерита. Выявлено два различающихся по кристаллохимическому механизму природных эволюционных ряда: (1) таунэндит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{OH})_{2-3} \rightarrow$ литвинскит ${}^A(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{13-14}(\text{OH})_{5-6}$; (2) таунэндит \rightarrow золотаревит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O}, \square)_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \rightarrow$ литвинскит. Обилие продуктов изменения таунэндита в близповерхностных образованиях Ловозерского массива говорит о том, что этот минерал широко распространен здесь на значительной глубине от поверхности в свежих ультращелочных интрузивных породах и пегматитах, где является как индикатором сверхвысокой агпаитности, так и важным, иногда главным концентратором Zr и Hf. Основное количество таунэндита сосредоточено в неизменных породах пятой интрузивной фазы Ловозерского плутона, являющихся протопородами хорошо известных порфириовидных ловозеритовых луявритов.

Ключевые слова: группа ловозерита, таунэндит, капустинит, литвинскит, золотаревит, кристаллическая структура, цеолитоподобный силикат с гетерополиэдрическим каркасом, ультращелочная горная порода, сверхвысокая агпаитность, Ловозерский щелочной массив

DOI: 10.31857/S0869605523020053, **EDN:** TBNFPI

ВВЕДЕНИЕ

Группа ловозерита объединяет одиннадцать минералов с общей кристаллохимической формулой $A_3B_3C_2\{MSi_6O_{12}[O_{6-x}(OH)_x]\}$, где видообразующие компоненты таковы: $M = Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca$; $C = Ca, Mn, Na, \square$; $A, B = Na, Ca, \square, H_2O$; $0 \leq x \leq 6$ (Черницова и др., 1975; Pekov et al., 2009; Grey et al., 2010; Зубкова и др., 2021; Mikhailova, 2022). Структурный тип ловозерита уникален. В основе кристаллических структур его представителей, среди которых наряду с минералами есть и синтетические силикаты, лежит гетерополиэдрический каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из тетраэдров SiO_4 и изолированными друг от друга октаэдрами MO_6 (рис. 1, а). Этот каркас разорванный: из четырех кислородных вершин каждого тетраэдра две поделены между соседними тетраэдрами кольца, третья образует мостик $Si-O-M$, а четвертая остается свободной, т.н. “висячей”. Позиции O в “висячих” вершинах тетраэдров как раз и подвергаются протонированию с образованием силанольных групп $Si-OH$. С октаэдрами MO_6 по граням сочленяются более крупные октаэдры CO_6 , которые обычно не рассматриваются как часть каркаса. В цеолитных каналах гетерополиэдрического $M-Si-O$ каркаса, образующих трехмерную систему, находятся позиции крупных катионов A и B (рис. 1, б); только этими катионами и координируются “висячие” вершины Si -тетраэдров. Разнообразие минеральных видов и разновидностей в группе ловозерита обусловлено вариациями состава компонентов, в первую очередь видообразующих, в позициях M, C, A и B (включая вакансии во внекаркасных позициях, появление которых сопровождается компенсационным гетеровалентным изоморфизмом $OH^- \rightarrow O^{2-}$) и связанными с этим структурными изменениями. Принципы устройства структур и кристаллохимия минералов группы ловозерита охарактеризованы в целом ряде публикаций, включая несколько обобщающих (Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990; Malinovskii et al., 1993; Pekov et al., 2009; Кривовичев, 2015). Симметричные вариации у минералов группы ловозерита рассмотрены в работах (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009).

В процитированных публикациях, в частности, показано, что ловозеритоподобные силикаты могут содержать максимум девять катионов металлов на вышеприведенную формулу: $A_3B_3C_2M$, но в минералах наполнение позиций A, C и особенно B катионами металлов, как правило, меньше по сравнению с этими цифрами. До открытия таунэндита с идеализированной формулой $Na_8ZrSi_6O_{18}$ (Grey et al., 2010) существование в природе “полнокатионных” форм ловозеритоподобных минералов только предполагалось (Хомяков, 1990), тогда как подобные синтетические силикаты со структурой ловозерита известны давно (см. Pekov et al., 2009 и ссылки в этой работе). Зарядовые ограничения требуют, чтобы у таких “бездефектных” соединений с четырехвалентным катионом в M -октаэдре позиции A, B и C были заняты только одновалентными катионами (на практике, это Na^+): $A_3^+B_3^+C_2^+\{M^{4+}[Si_6O_{18}]\}$. В природе распространены в различной мере “дефектные”, т.е. имеющие вакансии в позициях A, B , а чаще всего и C , члены группы ловозерита. Суммарная степень дефицита катионов металлов в них может достигать 6 атомов на формулу (ниже – а.ф.). Минералы группы ловозерита по этому показателю – величине общего дефицита катионов металлов относительно идеального значения 9 а.ф. – можно выстроить в следующий ряд (приведены упрощенные кристаллохимические формулы, выведенные на основе данных из процитированных выше работ):

0 – таунэндит $A^+Na_3^+B^+Na_3^+C^+Na_2^+M^+ZrSi_6O_{18}$;

0.5 – имандрит $A^+Na_3^+B^+Na_3^+(Ca_{1.5}\square_{0.5})^+M^+Fe^{3+}Si_6O_{18}$;

1 – цирсиналит $A^+Na_3^+B^+Na_3^+(Ca\square)^+M^+ZrSi_6O_{18}$, казаковит $A^+Na_3^+B^+Na_3^+(Mn\square)^+M^+TiSi_6O_{18}$, коашвит $A^+Na_3^+B^+Na_3^+(Ca\square)^+M^+TiSi_6O_{18}$, комбеит $A^+(Na_{1.5}Ca_{1.5})^+(Na_2\square)^+(CaNa)^+M^+CaSi_6O_{18}$;

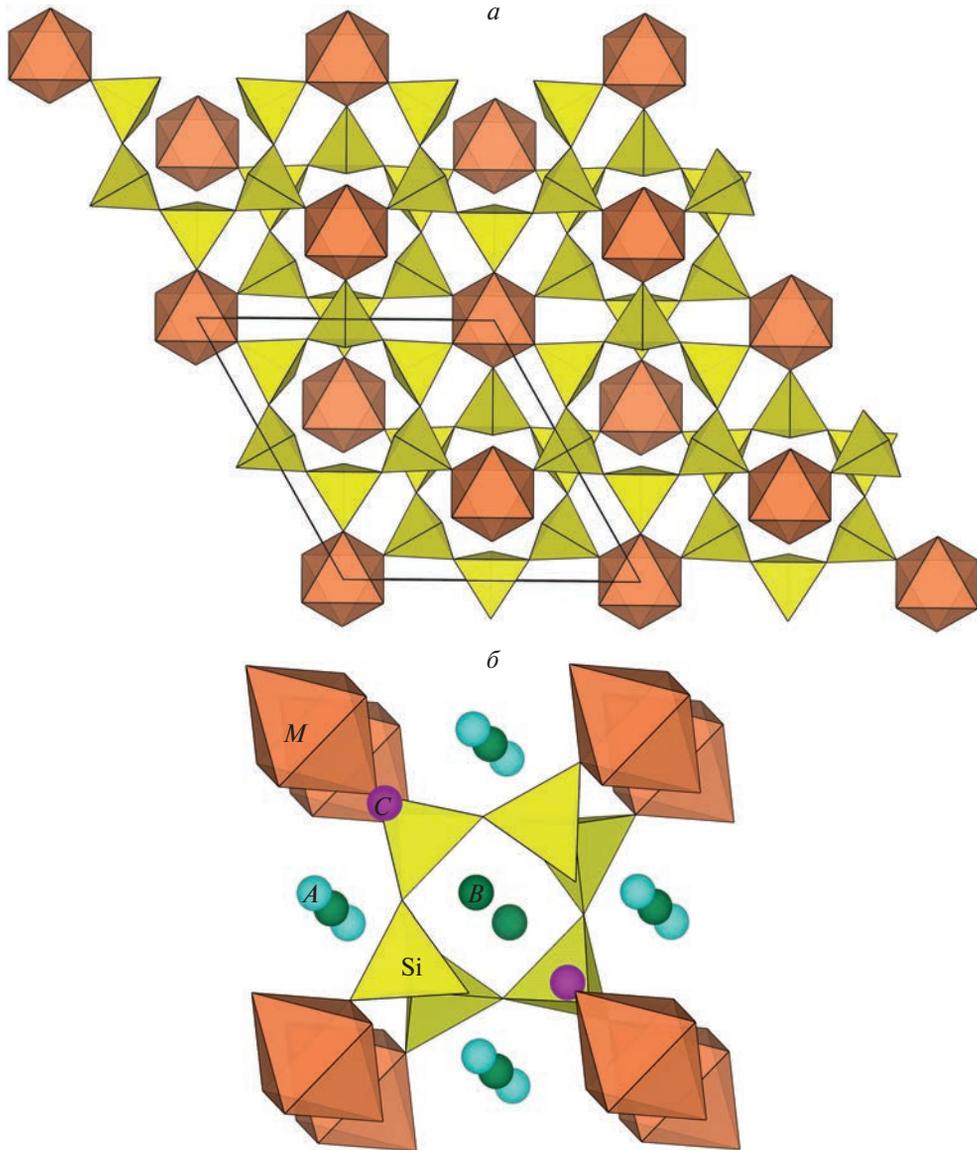


Рис. 1. Кристаллическая структура минералов группы ловозерита (на примере изученного в настоящей работе таунэндита): (а) гетерополиэдрический каркас $\{\text{MSi}_6\text{O}_{18}\}$ [проекция на плоскость (001), элементарная ячейка околнурена сплошной линией]; (б) фрагмент структуры, где показаны внекаркасные позиции А, В и С.

Fig. 1. Crystal structure of lovozerite-group minerals (drawn based on data for the studied in this work townendite): (а) heteropolyhedral framework $\{\text{MSi}_6\text{O}_{18}\}$ [(001) projection, the unit cell is outlined]; (б) a fragment with shown extra-framework positions А, В and С.

- 2.5 – капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.5}\square_{0.5}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$;
 3 – золотаревит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O},\square)_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$;
 4 – тисиналит ${}^A\text{Na}_3{}^B\square_3{}^C(\text{Mn}\square){}^M\text{TiSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$;
 5 – ловозерит ${}^A(\text{Na}_2\square){}^B(\square,\text{H}_2\text{O})_3{}^C(\text{Ca}\square){}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4$;
 6 – литвинскит ${}^A(\text{Na}_2\square){}^B(\square,\text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$.

Все минералы группы ловозерита являются эндемиками высокощелочных, в первую очередь – ультраагпаитовых пород. Наибольшее разнообразие и все сколь-либо значительные проявления этих минералов связаны с Ловозерским и Хибинским щелочными массивами на Кольском полуострове (Хомяков, 1990; Пеков, 2005). Члены группы ловозерита – яркий пример минералов, которые могут кристаллизоваться (из расплава или раствор-расплава) только в высокотемпературных ультранатриевых обстановках, поскольку их гетерополиэдрический каркас способен формироваться лишь при условии полной насыщенности цеолитных полостей катионами Na^+ (Пеков, 2005). За это же говорят и данные по синтетическим соединениям со структурами ловозеритового типа (Илюшин и др., 1983 и ссылки в этой работе). В то же время, минералы группы ловозерита в природе легко адаптируются к понижающейся щелочности, “безболезненно” теряя в позднегидротермальных или гипергенных условиях часть Na, что сопровождается гидратацией – протонированием “висячих” вершин Si-тетраэдров, а иногда и вхождением молекул H_2O в цеолитные каналы. Известно, что цирсианит и казаковит на открытом воздухе быстро, иногда за считанные недели, изменяются с образованием ловозерита и тисиналита соответственно (Хомяков и др., 1978; Хомяков, 1990). Важно отметить, что при потере даже очень значительной части натрия M-Si-O каркас сохраняется, причем наблюдается скачкообразный переход от высоконатриевых членов группы к высокогидроксильным (Пеков и др., 2003; Пеков, 2005).

Открытие литвинскита (Пеков и др., 2000), а затем капустинита (Пеков и др., 2003) – минералов с существенно вакантной позицией C – заставило пересмотреть представления о том, что силикаты группы ловозерита непременно характеризуются заполнением этой позиции на величину, близкую как минимум к 1 а.ф. Однако оба этих минерала относятся к ОН-содержащим членам группы (а литвинскит, как установлено, является продуктом гидролитической трансформации капустинита), и, соответственно, представляется маловероятным, чтобы даже капустинит был первичным минералом. Нами предполагалось, что он может возникнуть в результате изменения таунэндита (Зубкова и др., 2021), однако последний был до настоящего времени известен как исключительная минералогическая редкость и изучен явно недостаточно, тогда как капустинит и особенно литвинскит – достаточно распространенные в Ловозерском массиве минералы.

Таунэндит недавно найден нами в Ловозере в значительном количестве, и на этом материале для него получены новые кристаллохимические и минералогические данные, которые в т.ч. позволяют говорить об индикаторной и существенной петролого-геохимической роли таунэндита в ультраагпаитовых породах. Этим вопросам и посвящена настоящая статья.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТАУНЭНДИТА

Таунэндит в качестве нового минерала описан в 2010 г. из керна скважины, пробуренной на горе Кванефельд (Куаннерсуит) в северной части щелочного комплекса Илимаусак в Южной Гренландии. Он был найден в виде бесцветных кавернозных зерен размером 0.01–0.05 мм, редко до 0.1 мм, в луяврите в ассоциации с альбитом, микроклином, арфведсонитом, эгирином, анальцимом, монацитом, витуситом-(Ce), науказитом и стенstrupином-(Ce) (Grey et al., 2010).

Минерал, близкий к илимаусакскому по идеализированной формуле, симметрии, параметрам элементарной ячейки и свойствам, был установлен в 1980-х гг. А.П. Хомяковым на г. Аллуайв в Ловозерском щелочном массиве. Его розовые и сиреневые зерна размером до 3 мм встречены в ультраагпаитовых пегматитах. В 1990 г. этот цирконосиликат был кратко охарактеризован как “минерал М39 состава $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, практически бескальциевый аналог цирсиналита”. Он оказался еще более, чем другие члены группы ловозерита, неустойчив на воздухе, что не позволило в тот период изучить этот минерал с должной степенью детальности. Отмечено, что он быстро переходит в атмосферных условиях в фазу приблизительного состава $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$, обозначенную как М41 (Хомяков, 1990). Судя по приведенным А.П. Хомяковым данным, сегодня мы можем, даже несмотря на отсутствие количественного химического анализа минерала М39, уверенно отождествить этот цирконосиликат с таунэндитом, а минерал М41 – с капустинитом.

Летом 2022 г. таунэндит в существенном количестве найден одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в северной части Ловозерского массива, в ультраагпаитовых пегматоидных жилах, вскрытых недавно пройденной подземной выработкой на восточном фланге лопаритового рудника Карнасурт. Этот участок располагается на глубине около 100 м под северо-восточным склоном горы Карнасурт, где на поверхности, в правом борту долины Второго Восточного ручья, находятся хорошо известные своей богатой и яркой минералогией крупные пегматитовые тела, которым Е.И. Семенов (1972) присвоил номера 60, 61 и 62. Эти исходно ультраагпаитовые, а затем подвергшиеся гидротермальному и гипергенному изменению пегматиты пространственно и генетически приурочены к большому телу науяитов – пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитов (Семенов, 1972). Аналогичные науяиты, участками переходящие в тавиты – фельдшпатоидные сиениты с еще большим содержанием содалита – вскрыты подземными выработками под долиной Второго Восточного ручья, и именно они вмещают пегматоиды с таунэндитом. Благодаря значительной глубине заложения горных выработок ультраагпаитовые породы, вскрытые ими, совершенно свежие, без признаков низкотемпературного изменения. Индикатором этого служит присутствие в них неустойчивых в атмосферных условиях первичных гиперщелочных минералов, которые неминуемо разлагаются близ дневной поверхности: виллиомита, ломоносавита, казаковита, расвумита и др. К таким минералам, без сомнения, относится и таунэндит. Он образует здесь в эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой породе красивые прозрачные ярко-сиреневые или светло-фиолетовые обособления (рис. 2, а) неправильной формы. Обычно они не превышают 2 см в поперечнике, но иногда достигают размеров 6×4 см. Изредка встречаются достаточно четкие изометричные кристаллы этого цирконосиликата размером до 5 мм, образованные гранями ромбоэдров (рис. 2, б). Таунэндит выступает в этой жильной породе аксессуарным компонентом, а участками его количество даже достигает пороодообразующего: 10–15 об. % (рис. 2, а). С таунэндитом ассоциируют эвдиалит, казаковит, виллиомит, ломоносавит, фосинаит-(Се), нордит-(Се), стенstrupин-(Се), шизолит, сапожниковит, сфалерит, молибденит, бартонит, расвумит. Интересно отметить, что этот расвумит содержит около 2 мас. % рубидия и в среднем имеет состав $(\text{K}_{0.95}\text{Rb}_{0.06})\text{Fe}_{1.98}\text{S}_3$. Таунэндит отсюда более устойчив на воздухе, чем М39 с г. Аллуайв: в комнатных условиях карнасуртский минерал в приповерхностной части крупных зерен полностью переходит в капустинит (точнее, его “антропогенный” аналог: см. ан. 2 в табл. 1), покрываясь выцветами термонаритта, не менее чем за два месяца. Мелкие зерна таунэндита за этот же период замещаются капустинитом нацело.

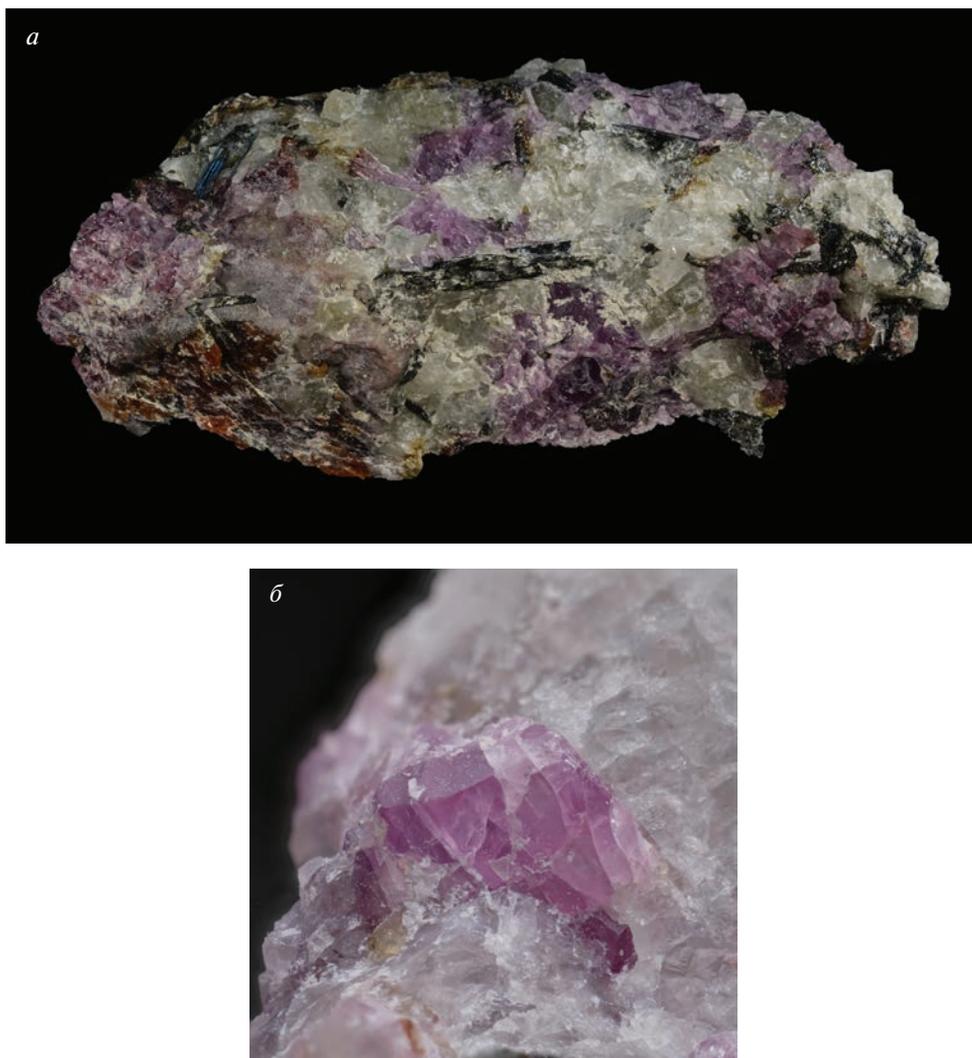


Рис. 2. Таунэндит с г. Карнасурт, Ловозерский массив: (а) светло-фиолетовые обособления в эгирин-нефелин-содалит-микроклиновой пегматоидной породе с коричневато-красным эвдиалитом (длина штуфа 5.5 см; фото: М.Б. Лейбов); (б) сиреневый кристалл (3 мм в поперечнике) в бесцветном содалите (фото: М.Д. Мильшина).

Fig. 2. Townendite from Mt. Karnasurt, Lovozero alkaline massif, Kola peninsula: (a) light violet grains with brownish-red eudialyte in aegirine-nepheline-sodalite-microcline pegmatoid rock (specimen width: 5.5 cm; photo: M.B. Leybov); (b) lilac crystal (3 mm in size) in colourless sodalite (photo: M.D. Mil'shina).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава таунэндита с г. Карнасурт и продукта его изменения выполнено методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol IT-500, оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Использование волновых спектрометров оказалось не-

Таблица 1. Химический состав таунэндита (1, 3) и продуктов его изменения в атмосферных условиях (2, 4)**Table 1.** Chemical composition of townendite (1, 3) and products of its alteration in air (2, 4)

Компонент	Карнасурт, Ловозеро (наши данные)		Кванefeldь, Илимаусак (Grey et al., 2010)	Аллуайв, Ловозеро ("минерал М41": Хомяков, 1990)
	1	2	3	4
	мас. %			
Na_2O	30.46	25.98	27.4	21.51
K_2O	–	–	0.04	
CaO	0.23	0.32	1.34	0.03
MnO	1.09	1.19	1.70	0.40
FeO	0.12	0.22	1.35	
Y_2O_3	–	–	2.12	
SiO_2	50.07	51.56	52.4	49.06
TiO_2	0.22	0.38	0.17	0.04
ZrO_2	15.92	16.39	11.9	16.26
SnO_2	–	–	0.91	
HfO_2	–	–		0.19
UO_2	–	–	0.59	
Сумма	98.12	96.04	99.9	87.49
Эмпирическая формула, рассчитанная на 6 атомов Si				
Na	7.08	5.86	6.08	5.11
Ca	0.03	0.04	0.16	0.00
Mn	0.11	0.12	0.17	0.04
Y	–	–	0.13	
U	–	–	0.02	
Fe	0.01	0.02	0.13	
Ti	0.02	0.03	0.01	0.00
Zr	0.93	0.93	0.67	0.97
Sn	–	–	0.04	
Hf	–	–		0.01
Si	6	6	6	6

Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения, пустая ячейка – нет данных.

возможным по причине того, что при необходимой для такого анализа силе тока зонда в этих высоконатриевых силикатах начинается интенсивная миграция Na в процессе измерения, что приводит к сильному искажению результатов. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5×5 мкм для минимизации повреждения образца. Использовались следующие стандарты: Na, Si – альбит, Ca – диопсид, Mn – MnTiO_3 , Fe – FeS_2 , Ti – TiO_2 , Zr – Zr. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание H_2O не определялось; судя по данным ИК-спектроскопии (см. ниже), количество ОН-групп в нашем минерале незначительно.

Химический состав карнасуртского таунэндита и продукта его изменения на воздухе (“антропогенного” аналога капустинита) приведен в табл. 1, где для сравнения также дан состав гренландского образца и “минерала М41” – продукта изменения на воздухе “минерала М39” с г. Аллуайв.

Таунэндит из Илимаусака наиболее богат разнообразными примесями. В частности, суммарное содержание примесных – относительно состава, отвечающего идеализированной формуле $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ – крупных катионов в нем (Ca, Mn, Y, U) составляет 0.48 а.ф., что более чем втрое превышает соответствующее значение для карнасуртского образца (0.14 а.ф.) и в 12 раз – для аллуайвского (0.04 а.ф.). По содержанию натрия наиболее близок к идеальному составу наш образец, в котором электронно-зондовым методом определено 7.08 а.ф. Na, тогда как в илимаусакском – только 6.08 а.ф. (табл. 1). Надо отметить, что, несмотря на старания минимизировать миграцию Na в ходе анализа, нам скорее всего полностью избежать ее не удалось, о чем говорит небольшое несоответствие – в сторону занижения – цифры 7.08 а.ф. данным по общему содержанию натрия, полученным в результате уточнения кристаллической структуры – 7.5 а.ф. (см. ниже), а также немного заниженная сумма ан. 1 в табл. 1. Наиболее “чистым” от примесей, судя по составу продукта изменения, был таунэндит с г. Аллуайв.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Рентгеноструктурный анализ монокристалла таунэндита выполнен в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S, оснащенный микрофокусным источником PhotonJet (50 кВ, 1 мА) и детектором рентгеновских лучей NuPIX-6000HE. Исследование проводилось с помощью монохроматического рентгеновского излучения $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) при комнатной температуре. Обработка первичных данных (коррекция интенсивностей) проводилась с использованием программного комплекса CrysAlisPro (CrysAlisPro, Agilent Technologies, версия 1.171.41.104a). Там же была введена поправка на поглощение: эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK.

Минерал тригональный, пр. гр. $R\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки: $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4) \text{ \AA}$, $V = 1206.77(7) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура таунэндита уточнена с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick, 2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2015), до $R_1 = 0.023$ для 663 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ на основе структурных данных для голотипного образца таунэндита (Grey et al., 2010). Заселенности катионных позиций рассчитывались по экспериментальным структурным данным с учетом результатов электронно-зондового анализа. Обозначение позиций и принципиальная схема их заселенности хорошо соответствуют таковым для голотипного таунэндита (Grey et al., 2010). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры представлены в табл. 2. Координаты и параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 3 и 4, а избранные межатомные расстояния – в табл. 5.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр таунэндита с г. Карнасурт (рис. 3), предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел $360\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$, при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры рентгеновского эксперимента и уточнения структуры таунэндита**Table 2.** Crystal data, data collection information and structure refinement details for townendite

Сингония	Тригональная
Пространственная группа	<i>R</i> -3 <i>m</i>
<i>a</i> , Å	10.2910(3)
<i>c</i> , Å	13.1577(4)
<i>V</i> , Å ³	1206.77(7)
<i>Z</i>	3
<i>D</i> _{выч.} , г/см ³	2.971
μ/мм ⁻¹	1.487
<i>F</i> (000)	1051.0
Излучение	MoK _α (λ = 0.71073)
Диапазон значений 2Θ°	7.70–70.88
Диапазон значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, –16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, –21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Всего рефлексов	5861
Всего независимых рефлексов	663 [<i>R</i> _{int} = 0.026, <i>R</i> _{sigma} = 0.013]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	663/0/41
GoF	1.1334
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0231, 0.0668
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (по всем данным)	0.0229, 0.0673
Максимальный/минимальный пики на разностной карте электронной плотности, e Å ⁻³	0.89/–0.59

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (Å²), заселенность позиций и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре таунэндита**Table 3.** Coordinates and equivalent displacement parameters (in Å²) of atoms, site occupancies and bond valence sums (BVS, in *v.u.*) for townendite

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)	Заселенность	СВУ*
<i>M</i>	0	0	1/2	0.0080(1)	Zr _{0.92} **	3.96
<i>A</i>	1/2	0	0	0.0212(3)	Na	1.12
<i>B</i>	1/2	0	1/2	0.0237(4)	Na _{0.87}	0.88
<i>C</i>	0	0	0.2527(1)	0.0162(4)	Na _{0.93} Mn _{0.07}	1.29
Si	0.15065(3)	0.30129(5)	0.06761(4)	0.0107(1)	Si	4.09
O1	0.24156(7)	0.75844(7)	0.0679(1)	0.0197(3)	O	1.96
O2	0.1120(1)	0.8880(1)	0.1747(1)	0.0334(4)	O	1.94
O3	0.2545(2)	0	0	0.0312(4)	O	2.28

* Параметры взяты из работы (Bresle, O’Keeffe, 1991); ** значение соответствует уточненному электронному содержанию e_{ref} = 36.8 (при уточнении использовалась *f*-кривая Zr, возможные примеси не учитывались).

Таблица 4. Анизотропные параметры смещения (\AA^2) для атомов в структуре таунэндита
Table 4. Anisotropic displacement parameters (in \AA^2) of atoms in townendite structure

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
ZrM	0.0078(1)	0.0078(1)	0.0084(2)	0	0	0.0391(7)
NaA	0.0196(4)	0.0306(6)	0.017.1(5)	-0.0081(4)	-0.0040(2)	0.0153(3)
NaB	0.0223(6)	0.0341(8)	0.0187(7)	0.0076(5)	0.0038(3)	0.0170(4)
NaC	0.0150(5)	0.0150(5)	0.0187(6)	0	0	0.0075(2)
Si	0.0100(2)	0.0105(2)	0.0117(2)	-0.0011(1)	-0.00056(7)	0.0053(1)
O1	0.0190(4)	0.0190(4)	0.0263(6)	0.0018(2)	-0.0018(2)	0.0133(5)
O2	0.0550(9)	0.0550(9)	0.0124(6)	-0.0012(3)	0.0012(3)	0.044(1)
O3	0.0232(5)	0.0215(7)	0.048(1)	0.0224(7)	0.0112(3)	0.0107(3)

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния (\AA) в структуре таунэндита
Table 5. Selected interatomic distances (in \AA) in townendite structure

ZrM	O1	$2.089(1) \times 6$	NaA	O2	$2.303(2) \times 2$
$\langle \text{ZrM-O} \rangle$		2.089	NaA	O3	$2.526(2) \times 2$
			NaA	O1	$2.7277(5) \times 4$
Si	O2	1.569(2)	$\langle \text{NaA-O} \rangle$		2.571
Si	O1	1.621(1)			
Si	O3	$1.6371(4) \times 2$	NaB	O2	$2.6252(3) \times 4$
$\langle \text{Si-O} \rangle$		1.616	NaB	O3	$2.64906(6) \times 4$
			$\langle \text{NaB-O} \rangle$		2.637
			NaC	O2	$2.245(2) \times 3$
			NaC	O1	$2.549(2) \times 3$
			$\langle \text{NaC-O} \rangle$		2.397

ИК-спектры образцов двух других высоконатриевых цирконосиликатов группы лозерита – цирсиалита и капустинита, приведенные на рис. 3 для сравнения, сняты на двухлучевом спектрометре SPECORD 75 IR. Образцы готовились по аналогичной методике таблетирования с KBr, а в пучок сравнения тоже помещалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

ИК-спектры минералов группы лозерита распадаются на два типа (Пеков и др., 2003; Mikhailova et al., 2022). К первому типу относятся спектры высоконатриевых минералов (цирсиалита, казаковита, коашвита, имандрита, капустинита, таунэндита) с низким содержанием водорода (менее 3 а.ф. H). В них в диапазонах 900–930 и 1015–1100 см^{-1} присутствуют две группы полос, относящихся к Si–O-валентным колебаниям апиальных и мостиковых связей тетраэдров шестичленного кольца соответствен-

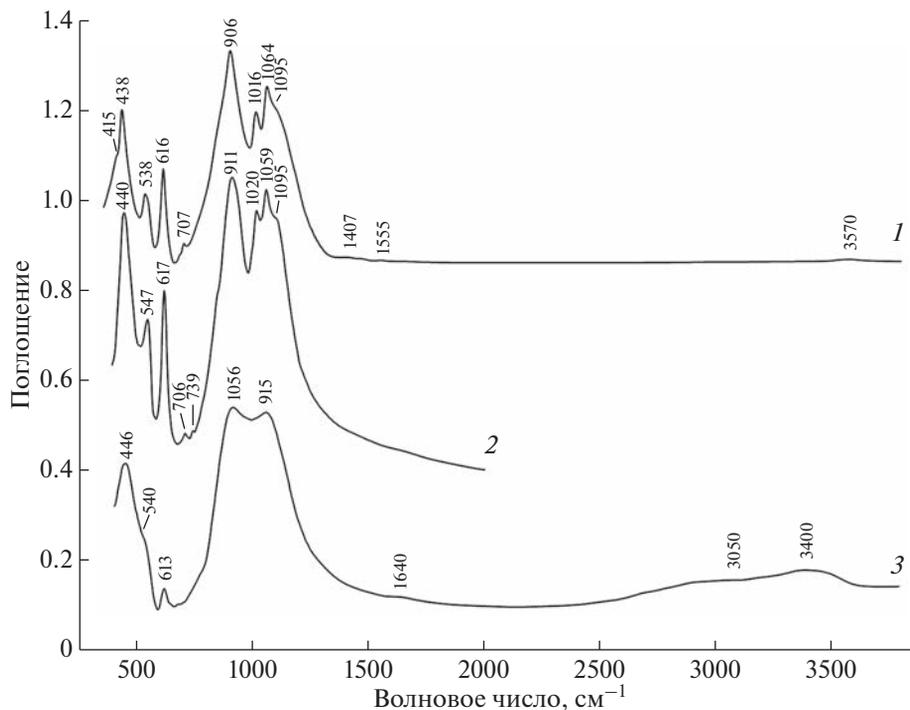


Рис. 3. ИК-спектры таунэндита с г. Карнасурт, Ловозерский массив (1), цирсиалита с г. Расвумчорр, Хибинский массив (2), и голотипного образца капустинита с г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив (3).

Fig. 3. IR spectra of townendite from Mt. Karnasurt, Lovozero massif (1), zirsinalite from Mt. Rasvumchorr, Khibiny massif (2), and holotype specimen of kapustinitite from Mt. Kedykverpakhk, Lovozero massif (3).

но. Второй тип объединяет спектры низконатриевых гидратированных минералов (с содержанием водорода 3 а.ф. и более). В ИК-спектрах этих минералов (ловозерита, тисиналита, литвинскита, золотаревита) в области Si–O-валентных колебаний наблюдаются три полосы, самая сильная из которых имеет максимум поглощения при 1005–1015 cm^{-1} и относится к смешанным валентным колебаниям шестичленного кольца. Деформационные колебания угла O–Si–O в кремнекислородном кольце проявляются в виде полосы в интервале 610–620 cm^{-1} .

В области O–H-валентных колебаний в ИК-спектрах минералов группы ловозерита можно выделить три диапазона (3500–3600, 3400–3500 и 2800–3400 cm^{-1}), соответствующих нейтральным силанольным группам Si–OH, молекулам H_2O и кислотным группам (преимущественно, катионам оксония H_3O^+ : Зубкова и др., 2021). В ИК-спектре таунэндита с г. Карнасурт в области O–H-валентных колебаний наблюдается только одна очень слабая полоса силанольных групп при 3570 cm^{-1} . Ее незначительная интенсивность позволяет говорить только о следовых количествах аниона OH^- . Кроме того, в спектре этого образца присутствуют две очень слабые полосы в области 1400–1600 cm^{-1} , которые могут относиться как к карбонатным группам примесных фаз, образовавшимся в результате реакции минерала с атмосферным диоксидом углерода (возможно, непосредственно при растирании образца в ступке), так и к катионам H^+ , не образующим ковалентной связи с кислородом.

ИК-спектр таунэндита публикуется впервые.

В целом ИК-спектр таунэндита близок к спектру цирсиалита. Наиболее существенное различие между спектрами этих минералов состоит в положении полосы Zr–O-валентных колебаний в области 530–550 см⁻¹. Кроме того, в области низкочастотных решеточных колебаний (ниже 500 см⁻¹) в спектре таунэндита присутствует полоса при 438 см⁻¹ с плечом при 415 см⁻¹, тогда как в спектре цирсиалита в этой области наблюдается полоса при 440 см⁻¹. Предположительно, эти различия связаны с различными силовыми характеристиками внекаркасных катионов Ca²⁺ и Na⁺, которые вовлекаются в решеточные колебания.

В ИК-спектре капустинита, по сравнению со спектрами таунэндита и цирсиалита, полосы Si–O-валентных колебаний уширены, что связано с неупорядоченным распределением протонированных и непротонированных кремнекислородных тетраэдров в кольце. Широкая полоса с максимумом при 3400 см⁻¹ является суперпозицией полос O–H-валентных колебаний силанольных групп и примесных молекул воды, а широкое плечо при 3050 см⁻¹ относится к ионам оксония. Деформационные колебания угла H–O–H молекулы воды проявляются в виде слабой полосы при 1640 см⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллохимические особенности таунэндита и процессы его изменения

Таунэндит – единственный минерал в группе ловозерита, который содержит в идеализированной формуле 9 катионов металлов: Na₈ZrSi₆O₁₈. Хотя реальные составы даже свежего таунэндита обнаруживают некоторый дефицит катионов относительно этой цифры (ан. 1 и 3 в табл. 1), дефицит этот по сравнению с другими членами группы небольшой: с учетом структурных данных (табл. 3), можно говорить, что в нашем карнасуртском образце (который является на сегодня самым катионно-насыщенным среди всех когда-либо изучавшихся образцов минералов группы ловозерита) он составляет менее 0.5 а.ф. Причин этого дефицита, отразившегося в небольшой вакансионности позиции *B* (табл. 3), может быть две: (1) некоторая гидратированность образца (в нашем случае она совсем незначительна: см. выше) и (2) присутствие примесей двухвалентных катионов (Mn, Ca), замещающих Na⁺, что требует дополнительного понижения количества натрия для соблюдения баланса зарядов. В первую очередь именно по последней причине илимаусакский таунэндит, богатый разнообразными примесями, ощутимо беднее натрием, чем ловозерский (табл. 1). Наиболее близким к идеальному составу определенно был образец с г. Аллуайв (M39 А.П. Хомякова), для которого, к сожалению, не удалось определить содержание натрия в исходном минерале. Скорее всего, именно эта “чистота” и сделала аллуайвский таунэндит самым неустойчивым на воздухе: можно предположить, что примеси более высоковалентных, чем натрий, крупных катионов (Ca²⁺, Mn²⁺, REE³⁺, U⁴⁺), которые образуют более прочные по сравнению с Na⁺ химические связи с атомами кислорода каркаса, способны стабилизировать этот минерал в атмосферных условиях. Заметим, что авторы описания гренландского таунэндита (Grey et al., 2010) вообще ничего не говорят о его устойчивости или неустойчивости на воздухе – не исключено, что именно по причине того, что каких-либо процессов его изменения они просто не наблюдали.

Как по ИК-спектру (рис. 3), так и по особенностям кристаллической структуры к таунэндиту (рис. 1) наиболее близок из всех минералов группы ловозерита цирсиалит Na₆CaZrSi₆O₁₈. Октаэдрически координированная позиция *M* в нашем образце практически полностью заселена Zr со средней длиной связи Zr–O, равной 2.089 Å. Позиция *A* в карнасуртском таунэндите полностью заселена Na, а позиция *B* – почти полностью (табл. 3). Средние длины связей в полиэдрах AO₈ и BO₈ равны 2.571 и 2.637 Å

соответственно (табл. 5), что и объясняет более легкое удаление Na из позиции *B*. Главное отличие таунэндита от цирсиалита заключается в содержимом октаэдрической позиции *C*: в таунэндите это преимущественно Na (со средней длиной связи $\text{Na}-\text{O} = 2.397 \text{ \AA}$), а в цирсиалите Ca (или $\text{Ca} + \text{Mn}$: Хомяков, 1990). Условие баланса зарядов требует, чтобы позиция *C* в цирсиалите была заселена двухвалентными катионами максимум наполовину, тогда как у таунэндита заселенность позиции одновалентным катионом Na в идеальном случае стопроцентная: 2 а.ф. Несмотря на эти различия, у таунэндита и цирсиалита характеристики октаэдра CO_6 (степень искажения, длины связей $\text{C}-\text{O}$ и объем) практически одинаковы, как и подобные значения для других полиэдров, центрированных каркасными и внекаркасными катионами. Расчет локального баланса валентных усилий для исследованного нами таунэндита (табл. 3), как и ИК-спектр, подтверждает отсутствие в минерале ОН-групп в сколь-либо значимом количестве.

Натрий-дефицитные ОН-содержащие члены группы ловозерита – типичные трансформационные минеральные виды, согласно терминологии А.П. Хомякова (1990), т.е. такие, что возникают только путем твердофазного преобразования соответствующих минералов-предшественников. В случае ловозеритоподобных силикатов это преобразование заключается в удалении той или иной части Na^+ с заменой соответствующего количества O^{2-} на OH^- в “висячих” вершинах тетраэдров. Надежно установлено, в т.ч. с помощью модельных экспериментов, что именно таким путем тисиналит развивается по казаковиту, ловозерит – по цирсиалиту, а литвинскит – по капустиниту. Во всех этих случаях натрий выносятся только из позиций в каналах: освобождаются позиции *B* и иногда частично – *A*. Содержимое позиции *C* в ходе этих трансформаций сколь-либо ощутимо не затрагивается; в частности, двухвалентные *C*-катионы – Ca и Mn – остаются в кристалле (Хомяков и др., 1978; 1990; Пеков и др., 2003; Пеков, 2005). Последнее представляется вполне закономерным по уже упоминавшейся причине: Ca^{2+} и Mn^{2+} образуют более прочные связи с O^{2-} , чем Na^+ .

Однако капустинит, являясь непосредственной протофазой литвинскита, тоже относится к гидроксилсодержащим членам группы ловозерита. Это позволило нам, опираясь на общие представления о свойствах минералов данной группы и на опубликованные сведения о переходе минерала М39 в М41 (Хомяков, 1990), предположить для капустинита трансформационную природу с таунэндитом в качестве протофазы (Зубкова и др., 2021). В ходе подготовки настоящей работы это подтвердилось экспериментально на карнасуртском материале (ан. 1 и 2 в табл. 1). Обобщив известные на сегодня данные о составе, кристаллохимических особенностях и поведении бедных одновременно Ca и Mn ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5$ а.ф.) цирконосиликатов группы ловозерита, можно вывести два эволюционных ряда (как минимум двустадийных), которые определенно реализуются в природе. Сначала в любом случае кристаллизуется из расплава (магматического или пегматитового) наиболее катионно-насыщенный безгидроксильный минерал – таунэндит, который затем подвергается гидротермальному, а в случае попадания в зону выветривания – еще и гипергенному изменению, и финальным продуктом в обоих случаях оказывается максимально обедненный натрием минерал – литвинскит. Эти ряды, имея, таким образом, один и тот же исходный и один и тот же конечный минерал, различаются по кристаллохимическому механизму трансформации на промежуточных стадиях.

Первый, определенно чаще реализующийся в природе эволюционный ряд характеризуется выносом натрия сначала из позиции *C*, а на второй стадии уже из *B* и частично из *A*. Схема этих трансформаций в упрощенном виде (не включая второстепенные катионы) выглядит так: таунэндит ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{OH})_{2-3} \rightarrow$ литвинскит

$A(Na_{2-3}\square_{0-1})^B(\square, H_2O)_3^C\square_2^M ZrSi_6O_{13-14}(OH)_{5-6}$. Существование этого ряда хорошо подтверждается экспериментами.

Второй эволюционный ряд отличается тем, что натрий в позиции *C* на первой стадии сохраняется. В этом случае он сначала удаляется из *B*, заменяясь там на молекулы воды, а на второй стадии выносится из *C* и частично из *A*, что сопровождается существенным освобождением позиции *B* от H_2O : таунэндит $A Na_3^B Na_3^C Na_2^M ZrSi_6O_{18} \rightarrow$ золотаревит $A Na_3^B (H_2O, \square)_3^C Na_2^M ZrSi_6O_{15}(OH)_3 \rightarrow$ литвинскит $A (Na_{2-3}\square_{0-1})^B(\square, H_2O)_3^C\square_2^M ZrSi_6O_{13-14}(OH)_{5-6}$. Этот ряд экспериментально не смоделирован, но, в частности, подтверждается существованием в природе промежуточной между золотаревитом и литвинскитом фазы, имеющей, по результатам определения структуры (Ямнова и др., 2015), такую кристаллохимическую формулу: $A(Na_{1.35}K_{0.3}\square_{1.35})_{\Sigma 3}^B\square_3^C(Na_{0.9}Mn_{0.5}\square_{0.6})_{\Sigma 2}^M(Zr_{0.95}Nb_{0.05})_{\Sigma 1}(Si_6O_{12}(OH)_{2.34}O_{0.66})_{\Sigma 3}(OH)_3$. Этот цирконосиликат найден одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в частично выветрелом пегматите № 60, обнажающемся в борту долины Второго Восточного ручья на г. Карнасурт.

Индикаторное и петролого-геохимическое значение таунэндита

Родоначальник обсуждаемой группы минералов – ловозерит – был открыт в Ловозерском массиве в 1930-х гг. и описан как пороодообразующий компонент (до 20% от объема) специфических порфиroidных агпаитовых пород, получивших название ловозеритовых луювритов. Они оказались в Ловозере широко распространенными: автор описания ловозерита как нового минерального вида В.И. Герасимовский отмечает такие породы на горах Вавнбед, Пьялкимпор, Флора, Аллуайв, Кедыкверпахк, Ангвундасчорр, Сенгисчорр, Паргуайв и Маннепахк (Герасимовский, 1940). Позже они были обнаружены в виде достаточно крупных тел и в других частях Ловозерского массива (один из отрогов горы Карнасурт даже получил название Ловозеритовый мысок), а в 1950-х гг. рассматривались как потенциальные комплексные редкометальные (U, Th, Zr, Nb, Ta, REE) руды (Буссен, 1958); среди них был выделен ряд разновидностей, в т.ч. ловозерит-ломоносовитовые и ловозерит-мурманитовые порфиroidные луювриты. Эти породы относят к пятой интрузивной фазе становления Ловозерского плутона (Буссен, Сахаров, 1972).

Ловозерит сегодня рассматривается как минерал с идеализированной формулой $Na_3CaZrSi_6O_{15}(OH)_3$, а вариации его реального состава (внутривидовое химическое разнообразие) в целом отвечают, с учетом формальных требований к определению минерального вида, следующим пределам: $Na_{3-y}(Ca, Mn)_{0.5-1}(Zr, Ti, Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0-1H_2O$, где $3 \leq x \leq 5.5$ и $y \leq 1.5$ (Pekov et al., 2009). Такое определение базируется на первом количественном анализе ловозерита, приведенном в работе (Герасимовский, 1940). Позже пороодообразующий цирконосиликат из ловозеритовых луювритов Ловозера неоднократно изучался, в т.ч. публиковались его анализы (Буссен, Сахаров, 1972; Семенов, 1972). При этом наряду с составами, отвечающими этой формуле, т.е. собственно ловозериту, приводились анализы, соответствующие сегодняшнему литвинскиту, имеющему идеализированную формулу $Na_3ZrSi_6O_{13}(OH)_5$, а пределы колебаний состава – $Na_{3-y}(Mn, Ca)_{0-0.5}(Zr, Ti, Nb, Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0-1H_2O$, где $4 \leq x \leq 6$ и $y \leq 1$ (Pekov et al., 2009; Зубкова и др., 2021). Надо отметить, что до описания литвинскита как нового минерала (Пеков и др., 2000) любой состав Na-дефицитного цирконосиликата группы ловозерита относили к минеральному виду ловозериту, независимо от количества двухвалентных катионов и от характера содержимого позиции *C* (Буссен, Сахаров, 1972; Семенов, 1972; Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990).

Сегодня можно уверенно говорить, что в Ловозере литвинскит распространен широко, причем не только в высокощелочных пегматитах и пегматоидах, откуда он наилучшим образом изучен (Пеков и др., 2000; Ямнова и др., 2001; Золотарев, 2007; Зубкова и др., 2021), но и в ловозеритовых люавритах, где определенно и сосредоточена главная масса этого минерала. Так, литвинскиту отвечает анализ № 2 в табл. 46 в книге (Буссен, Сахаров, 1972) – это породообразующий минерал ловозерит-мурманитовых порфиroidных люавритов г. Вавнбед. Нами породообразующий Na-дефицитный литвинскит с суммарным содержанием двухвалентных катионов 0.43 а.ф. ($\text{Mn}_{0.24}\text{Ca}_{0.19}$) установлен в ловозеритовых люавритах долины р. Мотчисуай. В порфиroidных люавритах приповерхностных зон Ловозерского массива литвинскит формирует с ловозеритом непрерывный ряд твердых растворов, в котором главной варьирующей величиной выступает суммарное содержание двухвалентных С-катионов – Ca + Mn. В то же время, в гидротермально и гипергенно измененных ловозерских пегматитах литвинскит развит намного шире, чем ловозерит (последний здесь редок), в отличие от пегматитов соседнего Хибинского массива, где картина обратная (Костылева-Лабунцова и др., 1978; Хомяков, 1990; Пеков, 2005), вероятно, по причине более высокого общего содержания Са.

Учитывая, что двухвалентные С-катионы – Ca и Mn – практически не теряются при низкотемпературном изменении минералов группы ловозерита, можно заключить, что литвинскит в порфиroidных люавритах приповерхностных частей Ловозерского массива – это финальный продукт изменения таунэндита, который, таким образом, и был породообразующим минералом их протопород. Эти протопороды, несомненно, были ультраагпаитовыми, в пользу чего говорит хотя бы распространение в них мурманита – классического трансформационного минерала, заместившего ломоносвит, один из главных индикаторов ультраагпаитовых обстановок (Хомяков, 1990). Иногда здесь наблюдается и свежий ломоносвит, тогда как формально безгидроксильные (цирсиалит, таунэндит) или же низкогидроксильные (≤ 3 ОН-групп на формулу: капустинит, золотаревит) цирконосиликаты группы ловозерита в приповерхностных условиях не встречаются: они найдены только в материи из глубоких горных выработок или в керне скважин. Это, а также тесная ассоциация минералов ряда ловозерит–литвинскит (без реликтов цирсиалита или капустинита) со свежим ломоносвитом, позволяет заключить, что высоконатриевые минералы группы ловозерита легче изменяются в гидротермальных условиях, нежели ломоносвит, и в целом более чувствительны, чем он, к понижению агпаитности системы.

Не вызывает сомнения, что таунэндит, самый богатый натрием член группы ловозерита – очень чуткий и надежный индикатор сверхвысокой агпаитности, и присутствие продуктов его трансформаций, в первую очередь литвинскита, однозначно свидетельствует о том, что данная порода на ранних стадиях своего развития была ультращелочной (ультраагпаитовой).

Обсуждавшееся выше очень близкое структурное родство таунэндита и цирсиалита и распространение в порфиroidных люавритах Ловозера промежуточных членов ряда ловозерит–литвинскит, в которых суммарное количество двухвалентных С-катионов – Ca и Mn – колеблется вблизи значения 0.5 а.ф. при Ca > Mn, позволяет считать, что цирсиалит и таунэндит формируют в протопородах порфиroidных ловозеритовых люавритов непрерывный изоморфный ряд.

Полученные нами данные палеоминералогических реконструкций вкупе с результатами анализа ранее опубликованных материалов говорят за то, что таунэндит, до настоящего времени рассматривавшийся как исключительная минералогическая редкость, является на самом деле распространенным минералом на глубоких горизонтах Ловозерского массива, где находятся свежие, мало затронутые позднегидротермальными изменениями и совсем не затронутые выветриванием ультраагпаитовые интрузивные породы. Главное его количество сосредоточено в составе свежих пород пятой

интрузивной фазы, которые можно назвать “порфиroidными таунэндитовыми луавритами” и “порфиroidными цирсиалит-таунэндитовыми луавритами”. Подобные породы отмечались в керне скважин в разных частях Ловозерского массива, но сколь-либо детально они не изучены, в т.ч. потому что образцы быстро разрушаются на воздухе. А.П. Хомяков предложил для наиболее обогащенных такими высоконатриевыми минералами группы ловозерита пород, вскрытых скважинами на горах Ангвундасчорр и Сенгисчорр, условное название “цирсиалититы”, а сами эти породообразующие ловозеритоподобные минералы, тоже недоизученные, обозначил совокупно как М40, дав приблизительную общую формулу $\text{Na}_{<6}(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ca})_{<1}\text{ZrSi}_6(\text{O}, \text{OH})_{18}$ (Хомяков, 1990). Судя по анализу, опубликованному в процитированной книге, М40 – это цирконосиликат, пограничный по составу между капустинитом и его гипотетическим аналогом с $(\text{Mn}, \text{Ca}) > 0.5$ а.ф., то есть как раз такого состава в части С-катионов, каким обладают наиболее характерные для “классических” порфиroidных ловозеритовых луавритов породообразующие минералы (Буссен, Сахаров, 1972), относимые сегодня к ряду ловозерит–литвинскит. Не вызывает сомнения, что продуктами низкотемпературного преобразования именно таких “цирсиалититов” (которые, в свою очередь, представляются продуктами ранней стадии изменения “порфиroidных цирсиалит-таунэндитовых луавритов”) в приповерхностных зонах Ловозерского массива являются порфиroidные ловозеритовые луавриты – породы, богатые цирконосиликатами ряда ловозерит–литвинскит.

Эвдиалита эти породы как правило содержат относительно немного, а иногда вообще не содержат, и члены ряда ловозерит–литвинскит оказываются в них важными, нередко главными или даже единственными значимыми концентраторами циркония и гафния. Соответственно, в их свежих ультраагпаитовых протопородах главными носителями этих элементов выступают цирконосиликаты ряда цирсиалит–таунэндит. Именно эти члены группы ловозерита при повышении щелочности (агпаитности) постепенно сменяют (“вытесняют”) эвдиалит – ведущий концентратор циркония в большинстве агпаитовых пород, в т.ч. в Ловозерском массиве (Когарко и др., 1988). Это и неудивительно: содержание Na_2O в таунэндите (около 30 мас. %) и цирсиалите (около 26 мас. %) значительно выше, чем в минералах группы эвдиалита, где оно крайне редко поднимается выше 15–16 мас. %.

В большом количестве таунэндит кристаллизовался также в ультращелочных пегматитах и пегматоидах Ловозера. Здесь он практически всегда находится вместе с эвдиалитом, причем в одних случаях наблюдается замещение эвдиалита таунэндитом, а в других реакционные взаимоотношения между эвдиалитом и таунэндитом (описанное выше проявление на г. Карнасурт) или псевдоморфозами по нему отсутствуют. Судя по размерам монокристалльных зерен литвинскита (пегматит Шкатулка на г. Аллуайв) и капустинита (пегматит Палитра на г. Кедыкверпахк), представляющих собой, как теперь понятно, гомоосевые псевдоморфозы по кристаллам таунэндита, последние могут достигать 7 см (а их сростки – 15 см) в поперечнике. Немногим меньшие размеры (до 6×4 см) имеют мономинеральные обособления свежего таунэндита, наблюдавшиеся нами на г. Карнасурт.

Капустинит и литвинскит зафиксированы в существенно содалитовых с уссингитом, виллиомитом, вуоннемитом, эвдиалитом, стенструпином-(Се), канкрисилитом, грайситом, термонатритом ультраагпаитовых породах щелочного массива Сент-Илер в Квебеке, Канада (Hogváth et al., 2019). Не вызывает сомнения, что и здесь это продукты изменения таунэндита.

Судя по данным из работы (Grey et al., 2010), в содержащем таунэндит илимаусакском ультраагпаитовом луаврите этот минерал тоже выступает главным концентратором циркония. Ультращелочной характер этой породы подчеркивается присутствием не только

таунэндита, но и другого надежного индикатора сверхвысокой агпаитности – витусита- $(\text{Ce})\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$.

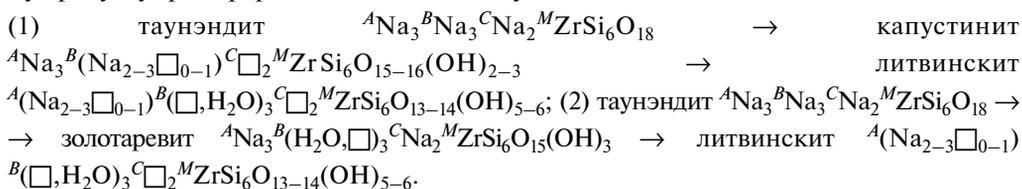
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Таунэндит, ранее считавшийся исключительно редким минералом, обнаружен нами в значительном, до породообразующего, количестве в жильной пегматоидной породе, вскрытой шахтной выработкой на глубоких горизонтах горы Карнасурт в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Этот цирконосиликат образует здесь крупные – до 6×4 см – обособления, находящиеся в ассоциации не только с типичными компонентами агпаитовых пород – микроклином, содалитом, нефелином, эгирином, эвдиалитом, но и с характерными минералами неизмененных (свежих) ультраагпаитовых образований – виллиомитом, ломоносомитом, казаковитом, фосинаитом- (Ce) , нордитом- (Ce) , стенструпином- (Ce) , бартонитом, расвумитом.

Таунэндит, имеющий идеализированную формулу $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, является не только наиболее катионно-насыщенным, но и самым высокощелочным из всех членов группы ловозерита. По химическому составу карнасуртский таунэндит существенно ближе к конечному члену, чем обогащенный целым рядом примесей голотипный материал из луявритов щелочного массива Илимаусак (Ю. Гренландия). В нашем образце единственной значимой примесью является Mn (1.1 мас. % MnO). Кристаллическая структура карнасуртского таунэндита решена на монокристалле ($R_1 = 2.29\%$) в пространственной группе $R-3m$. Его упрощенная кристаллохимическая формула такова: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2.7}\square_{0.3})_{\Sigma 3}{}^C(\text{Na}_{1.8}\text{Mn}_{0.2})_{\Sigma 2}{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (курсивными буквами обозначены катионные позиции). Структурные данные и ИК-спектр карнасуртского таунэндита (публикуемый для этого минерала впервые) показывают его близкое родство с цирсиналитом и присутствие лишь следовых количеств ОН-групп при отсутствии молекулярной воды. Это родство должно облегчать формирование непрерывного изоморфного ряда цирсиналит–таунэндит, существование которого предполагается нами в ультраагпаитовых интрузивных породах глубоких зон Ловозерского массива.

Карнасуртский таунэндит малоустойчив в атмосферных условиях и в течение первых месяцев нахождения на воздухе полностью переходит в капустинит в приповерхностной части крупных зерен, мелкие же зерна таунэндита замещаются капустинитом нацело. Разновидности таунэндита с повышенными содержаниями примесей крупных катионов, более высоковалентных, чем натрий (Mn^{2+} , Са и др.), оказываются стабильнее на воздухе.

Именно таунэндит является тем протоминералом, за счет которого образуются путем выноса Na и гидратации бедные одновременно Са и Mn ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5$ атома на формулу) ОН-содержащие цирконосиликаты группы ловозерита, распространенные во многих породах Ловозерского массива, а также известные в пегматитах Хибин и Сент-Илера. Нами выявлено два различающихся по кристаллохимическому механизму эволюционных ряда, приводящих в природе к переходу от таунэндита к финальному продукту трансформаций – литвинскому:



Проведенные палеогеохимические реконструкции (учитывающие в т.ч. опубликованные ранее результаты изучения зерна скважин) показывают, что таунэндит и промежуточные члены ряда таунэндит–цирсиналит широко распространены на глу-

боких горизонтах Ловозерского массива в мало затронутых позднегидротермальными изменениями и не затронутых выветриванием ультрааппаитовых интрузивных породах и пегматитах. Главное количество этих минералов сосредоточено в составе свежих пород пятой интрузивной фазы Ловозерского плутона. Эти первичные породы можно назвать “порфиroidными таунэндитовыми луювритами” и “порфиroidными цирсианалит-таунэндитовыми луювритами”, и именно они являются протопородами хорошо известных порфиroidных ловозеритовых луювритов, где породообразующие (до 20 об. %) минералы группы ловозерита представлены цирконосиликатами ряда ловозерит–литвинскит. Таким образом, ловозеритовые луювриты – это продукт гидротермального, а в случае нахождения близ дневной поверхности еще и гипергенного преобразования исходно ультрааппаитовых цирсианалит-таунэндитовых луювритов.

Таунэндит, как и цирсианалит, является, с одной стороны, ярким индикатором ультрааппаитовой обстановки высокотемпературной кристаллизации, а с другой – определенно важным, а в ряде случаев и главным концентратором циркония и гафния в свежих ультрааппаитовых породах, распространенных на глубоких горизонтах Ловозерского массива. При экстремальном повышении щелочности (аппаитности) цирсианалит, содержание в котором Na_2O составляет около 26 мас. %, и таунэндит (около 30 мас. % Na_2O) “вытесняют” эвдиалит – минерал с вдвое меньшим количеством натрия.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны главному геологу Ловозерского ГОКа Е.Е. Брык за помощь в организации исследовательских работ на действующем руднике, а М.Б. Лейбову и М.Д. Мильшиной – за профессиональную фотосъемку образцов с таунэндитом. ИК-спектроскопическое исследование выполнено по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития Московского университета имени М.В. Ломоносова. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Буссен И.В. Ловозеритовые луювриты реки Элемарайк (геолого-минералогическая характеристика). Отчет по теме “Ловозерское комплексное месторождение редких металлов”. Фондовые материалы. Апатиты, Кольский филиал АН СССР, **1958**. С. 221.

Буссен И.В., Сахаров А.С. Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, **1972**. С. 296.

Герасимовский В.И. Новый минерал из Ловозерских тундр-ловозерит // Тр. Ин-та геол. наук. **1940**. В. 31. С. 9–15.

Золотарев А.А. Кристаллохимия минералов групп лабунцовита и ловозерита. Дис. канд. геол.-минер. наук, СПб.: СПбГУ, **2007**. 198 с.

Зубкова Н.В., Пекон И.В., Чуканов Н.В., Гришин В.Г., Кошлякова Н.Н., Япаскурт В.О., Ксенофонтов Д.А., Турчкова А.Г., Пуцаровский Д.Ю. Новые данные по минералогии и кристаллохимии группы ловозерита: необычные разновидности казаковита и литвинскита // ЗРМО. **2021**. Ч. 150. № 5. С. 134–152.

Илюхин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // ДАН СССР. **1983**. Т. 271. № 5. С. 1133–1136.

Когарко Л.Н., Лазуткина Л.Н., Кригман Л.Д. Условия концентрирования циркония в магматических процессах. М.: Наука, **1988**. 121 с.

Костылева-Лабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В. Минералогия Хибинского массива. Т. 2. М.: Наука, **1978**. 586 с.

Кривовичев С.В. Локальный подход и теория ловозеритовых структур // Тр. МИАН. **2015**. Т. 288. С. 120–132.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постмагматических системах. Дис. докт. геол.-минер. наук. М.: МГУ, 2005. 652 с.

Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 2000. № 1. С. 45–53.

Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е. Новый минерал капустинит $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ из Ловозерского массива (Кольский полуостров) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // ЗВМО. 2003. № 6. С. 1–14.

Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972. 307 с.

Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А. Кристаллохимия силикатов семейства ловозерита. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 2. С. 398–405.

Хомяков А.П. Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. М.: Наука, 1990. 196 с.

Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И., Рудницкая Е.С., Крутецкая Л.М. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов. Экспериментальная проверка // ДАН СССР. 1978. Т. 243. № 4. С. 1028–1031.

Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Капустин Ю.Л., Пятенко Ю.А. О новом кристаллохимическом семействе ловозерита. // ЗВМО. 1975. № 1. С. 18–27.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Екименкова И.А. Кристаллическая структура литвинскита – нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 230–233.

Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Зубкова Н.В., Пеков И.В. Новые данные о кристаллохимии минералов группы ловозерита // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение. Софий, 2015. Вып. 7. С. 159–166.

Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, an Indicator of Extremely High Alkalinity and Important Concentrator of Zirconium in Peralkaline Rocks of the Lovozero Pluton, Kola Peninsula

I. V. Pekov^{a, b, *}, A. A. Zolotarev^c, N. V. Chukanov^d, V. O. Yapaskurt^a, and A. G. Turchkova^a

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

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

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

^dFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

*e-mail: igorpekov@mail.ru

Townendite, ideally $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, earlier considered as an extremely rare mineral, is found in large amount in a hyperalkalic pegmatoid aegirine-nepheline-sodalite-microcline rock with eudialyte, kazakovite, villiaumite, lomonosovite and alkali sulfides in deep levels at Mt. Karnasurt, Lovozero alkaline pluton, Kola peninsula, Russia. Townendite forms transparent lilac to light violet segregations up to 6×4 cm. Its crystal structure was studied on single-crystal XRD data, $R_1 = 2.29\%$. The mineral is trigonal, $R-3m$, $a = 10.2910(3)$, $c = 13.1577(4)$ Å, $V = 1206.77(7)$ Å³, and $Z = 3$. The simplified crystal chemical formula derived from the structure refinement is: ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-3}){}^C(\text{Na}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}){}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. The IR spectrum shows only trace amount of OH groups. Townendite serves as a proto-phase for the formation in nature of Ca- and Mn-poor ($\text{Ca} + \text{Mn} < 0.5 \text{ apfu}$) OH-bearing lovozerite-group zirconosilicates. Two different in crystal chemical mechanism natural evolution series are found: (1) townendite ${}^A\text{Na}_3{}^B\text{Na}_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ kapustinite ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15-16}(\text{OH})_{2-3} \rightarrow$ litvinskite ${}^A(\text{Na}_{2-3}\square_{0-1}){}^B(\square, \text{H}_2\text{O})_3{}^C\square_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{13-14}(\text{OH})_{5-6}$; (2) townendite \rightarrow zolotarevite ${}^A\text{Na}_3{}^B(\text{H}_2\text{O}, \square)_3{}^C\text{Na}_2{}^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \rightarrow$ litvinskite. The abundance of products of townendite alteration in near-surface rocks of the Lovozero complex shows that this mineral is widespread in deep levels of the pluton in “fresh” peralkaline intrusive rocks and pegmatites and is (1) a bright indicator of extremely high alkalinity and (2) an important, sporadically main concentrator of Zr and Hf in them. The major amount of townendite occurs in unaltered rocks of the fifth intrusive phase of the Lovozero pluton which are protholith rocks of the well-known porphyry-like lovozerite lujavrites.

Keywords: lovozerite group, townendite, kapustinite, litvinskite, zolotarevite, crystal structure, zeolite-like silicate with heteropolyhedral framework, peralkaline rock, extremely high apgaicity, Lovozero alkaline massif

REFERENCES

- Brese N.E., O'Keefe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bussen I.V. Lovozerite Lujavrites of Elemaraik River: Geological and Mineralogical characteristics. Report on the theme “Lovozero Complex Rare-Metal Deposit”. Kola Branch of USSR Acad.Sci., Apatity, **1958**. P. 221 (in Russian).
- Bussen I.V., Sakharov A.S. Petrology of Lovozero Alkaline Massif. Leningrad: Nauka, **1972**. 296 p. (in Russian).
- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Kapustin Yu.L., Pyatenko Yu.A. On the new crystallochemical lovozerite family. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 1. P. 18–27 (in Russian).
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.
- Gerasimovsky V.I. New mineral from Lovozero Tundras – lovozerite. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1940**. Vol. 31. P. 9–15 (in Russian).
- Grey I.E., Macrae C.M., Mumme W.G., Pring A. Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, a new uranium-bearing lovozerite group mineral from the Ilímaussaġ alkaline complex, Southern Greenland. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 646–650.
- Horváth L., Gault R., Pfenninger-Horváth E., Poirier G. Mont Saint-Hilaire: History, Geology, Mineralogy. *Canad. Miner. Spec. Publ.* **14**. **2019**. P 634.
- Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Formation of structures of analogues of natural minerals and synthetic phases in the hydrothermal system $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 271. N 5. P. 1133–1136 (in Russian).
- Khomyakov A.P. Mineralogy of the Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Moscow: Nauka, **1990**. 196 p. (in Russian).
- Khomyakov A.P., Kaptsov V.V., Shchepochkina N.I., Rudnitskaya E.S., Krutetskaya L.M. Phenomenon of ultra-quick hydrolysis of hyperalkaline titano- and zirconosilicates. Experimental testing. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 243. N 4. P. 1028–1031 (in Russian).
- Kogarko L.N., Lazutkina L.N., Krigman L.D. Conditions of Zirconium Concentration in Magmatic Processes. Moscow: Nauka, **1988**. 121 p. (in Russian).
- Kostyleva-Labuntsova E.E., Borutskiy B.E., Sokolova M.N., Shlyukova Z.V., Dorfman M.D., Dudkin O.B., Kozyreva L.V. Mineralogy of Khibiny Massif. Moscow: Nauka, **1978**. Vol. 2. 586 p. (in Russian).
- Krivovichev S.V. Local approach and the theory of lovozerite structures. *Proc. Steklov Inst. Mathematics.* **2015**. Vol. 288. P. 105–116.
- Malinovskii Yu.A., Burzlaff H., Rothammel W. Structures of the lovozerite-type – a quantitative investigation. *Acta Cryst.* **1993**. Vol. B39. P. 158–164.
- Mikhailova J.A., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Chukanov N.V., Yakovenchuk V.N. The new mineral zolotarevite, $\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the first highly hydrated lovozerite-group member from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 263–271.
- Pekov I.V. Genetic Mineralogy and Crystal Chemistry of Rare Elements in High-Alkaline Postmagmatic Systems. D.Sc. thesis. Moscow: Moscow State University, **2005**. 652 p. (in Russian).
- Pekov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Zadov A.E. Kapustinite, $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$, a new mineral from Lovozero massif (Kola Peninsula) and new data on the genetic crystal chemistry of the lovozerite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2003**. N 6. P. 1–14 (in Russian).
- Pekov I.V., Ekimenkova I.A., Chukanov N.V., Zadov A.E., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K. Litvinskite, $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – a new mineral of the lovozerite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. N 1. P. 45–53 (in Russian).
- Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *Eur. J. Mineral.* **2009**. Vol. 21. N 5. P. 1061–1071.
- Semenov E.I. Mineralogy of the Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, **1972**. 307 p. (in Russian).
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.
- Tamazyan R.A., Malinovskii Yu.A. Crystal chemistry of silicates of the lovozerite family. *Kristallografiya*. **1990**. Vol. 35. P. 398–405 (in Russian).
- Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Ekimenkova I.A. Crystal structure of litvinskite: a new natural representative of the lovozerite group. *Cryst. Rep.* **2001**. Vol. 46. P. 190–193.

Yamnova N.A., Aksenov C.M., Zubkova N.V., Pekov I.V. New data on crystal chemistry of the lovozerite-group minerals. In: *Mineral Diversity: Research and Preservation*. Sofia, **2015**. Vol. 7. P. 159–166 (*in Russian*).

Zolotarev A.A. Crystal chemistry of labuntsovite and lovozerite group minerals. PhD thesis. Saint Petersburg: Saint Petersburg University, **2007**. 198 p. (*in Russian*).

Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Trigonal members of the lovozerite group: A reinvestigation. In: *Minerals as Advanced Materials I*. Ed. S. Krivovichev, Springer-Verlag, Berlin. **2008**. P. 79–86.

Zubkova N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Grishin V.G., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Yu. New data on mineralogy and crystal chemistry of the lovozerite group: unusual varieties of kazakovite and litvinskite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. N 5. P. 134–152 (*in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. P. 657–669).

**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ВИСМУТИН В СОСТАВЕ Au–Bi И ПОСЛЕЗОЛОТОРУДНОЙ Sb
МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАРАСУН
В ВОСТОЧНОМ ЗАБАЙКАЛЬЕ**

© 2023 г. Почетный член Э. М. Спиридонов^{1, *}, д. чл. Н. Н. Кривицкая¹, К. Н. Кочетова¹,
д. чл. И. А. Брызгалов¹, Н. Н. Коротаева¹

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

*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2022 г.

После доработки 31.12.2022 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Позднеюрское позднеорогенное вулканогенно-плутоногенное месторождение золота Дарасун золото-сульфидно-кварцевой формации включает Au–Bi и послезолоторудную Sb минерализацию. Карбонат-кварц-сульфидные жилы Западного участка Дарасуна окружены ореолами лиственитов. Их золотые руды сформированы при пониженной активности S_2 и содержат пирротин, арсенопирит, халькопирит, кубанит, пирит, висмутин I состава $(Bi_{1.89-1.98}Sb_{0.11-0.02})_2S_3$, галеновисмутит, гнезда самородного висмута и икунолита $Bi_{3.99-4.00}S_{3.01-3.00}$. Икунолит испытал распад на самородный висмут $(Bi_{0.98-1}Sb_{0.02-0})$ и висмутин II. Состав висмутин II в центре агрегатов с самородным висмутом – $(Bi_{1.96-1.97}Sb_{0.04-0.03})_2S_3$, на их периферии более сурьмянистый – $(Bi_{1.91-1.92}Sb_{0.09-0.08})_2S_3$. Под действием золотоносных гидротерм возникло высокопробное золото (970–935 ‰), самородный висмут был частично замещен мальдонитом. Более поздние образования этих руд – джонасонит, сульфосоли Pb–Bi (преимущественно козалин). При наложении на эти руды сурьмяной минерализации с самородной сурьмой возник не антимонит (стибнит), а сульфосоли Pb–Sb (моелоит и др.), псевдоморфозы халькостибита по халькопириту, псевдоморфозы ауристибита по минералам золота. При замещении мальдонита ауристибитом возник висмутин III. Вероятная реакция этого замещения: $2Au_2Bi + 6Sb_{p-p} + Sb_2S_3_{p-p} \rightarrow 4AuSb_2 + Bi_2S_3$. Висмутин III – продукт замещения мальдонита ауристибитом – содержит 1–12 мас. % Sb, его состав – $(Bi_{1.72-1.96}Sb_{0.29-0.94})_2(S_{2.98-3}Se_{0-0.02})_3$. При наложении сурьмяной минерализации на руды с козалином возникли моелоит и сурьмянистый висмутин III. Вероятная реакция замещения: $3Pb_2Bi_2S_5 + 3Sb_2S_3_{p-p} \rightarrow Pb_6Sb_6S_{15} + 3Bi_2S_3$. Этот висмутин III содержит 4–17 мас. % Sb, его состав – $(Bi_{1.36-1.71}Sb_{0.64-0.29})_2S_3$. Развитие висмутин в составе сурьмяной минерализации там, где она наложена на руды с самородным висмутом, мальдонитом, сульфосолями Pb–Bi, является свидетельством ведущей роли закона действующих масс в процессах минералообразования.

Ключевые слова: висмутин, икунолит, самородный висмут, Au–Bi минерализация, после золоторудная Sb минерализация, вулканогенно-плутоногенное месторождение золота Дарасун, мезозойды Восточного Забайкалья

DOI: 10.31857/S0869605523020089, EDN: TCIIRQ

Одно из крупнейших в Забайкалье, гидротермальное месторождение золота Дарасун со сложной историей формирования и минеральным разнообразием изучается около столетия (Болдырев и др., 1936; Крейтер, 1940; Зенков, 1946; Фогельман, 1962;

Филимонова, 1964; Сахарова, Кривицкая, 1970а, 1970б; Сахарова, 1972; Тимофеевский, 1972; Ляхов, Дмитриев, 1975; Зорина, 1987; Чвилёва и др., 1988; Прокофьев, Зорина, 1996; Брызгалов и др., 2007; Чернышов и др., 2014; Спиридонов и др., 2020, 2022, и др.). В предыдущих работах авторов был дан краткий очерк геологического строения месторождения (Спиридонов и др., 2022). Настоящая статья содержит результаты исследования руд Западного участка с различным по составу висмутином, который развит как в составе Au–Bi минерализации, так и в составе послезолоторудной Sb минерализации.

Висмутин – наиболее распространенный минерал висмута (Болдырев и др., 1936). Этот ромбический сульфид при повышенных температурах образует непрерывный ряд твердых растворов с айкинитом CuPbBiS_3 , широкие ряды твердых растворов с гуанахуатитом (до 67% Bi_2Se_3), аурипигментом (до 60% As_2S_3), антимонитом (до 42% Sb_2S_3), растворяет до 0.1% CuS . Наиболее распространенной примесью в висмутине выступает сурьма (Чвилёва и др., 1988).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена серия образцов богатых руд Западного участка месторождения Дарасун, собранных в шахтных выработках М.С. Сахаровой, Н.Н. Кривицкой, В.Г. Демидовым. Химический состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ, аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева; ею же получены электронные фотографии.

ВИСМУТИН В СОСТАВЕ Au–Bi МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Висмутин в ассоциации с галеновисмутитом. Руды жилы 5 Электрическая Западного участка месторождения Дарасун содержат мелкие гнезда висмутин I, нередко в сростаниях с галеновисмутитом. Обычно это неправильной формы метасоматические вросстки и небольшие гнезда в карбонате и халькопирите, реже в пирротине и кубаните. Висмутин I из внутренних частей гнезд содержит <1 мас. % Sb, его состав отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.97-1.98}\text{Sb}_{0.03-0.02})_2\text{S}_3$ (табл. 1, ан. 1–3). Висмутин I из внешних частей гнезд содержит 1–3 мас. % Sb, его состав отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.89-1.96}\text{Sb}_{0.11-0.04})_2\text{S}_3$ (табл. 1, ан. 4–8). Возможно, это результат воздействия поздних гидротерм, в которых произошло некоторое накопление сурьмы.

Висмутин – продукт распада икунолита. В отдельных участках золоторудной жилы 5 Электрическая содержатся скопления пластин икунолита, заполнившие промежутки между кристаллами кварца, арсенопирита и пирита. Состав дарасунского икунолита близок к теоретическому (ан. 9, 10, мас. %): Bi 89.31 и 88.43, S 10.26 и 10.23, сумма 99.53 и 98.66; формулы минерала – $\text{Bi}_{4.002}\text{S}_{2.998}$ и $\text{Bi}_{3.990}\text{S}_{3.010}$. Икунолит не содержит сурьму. Икунолит устойчив при низкой активности S_2 (Barton, Skinner, 1979). Даже небольшой рост активности сульфидной серы вызывает распад икунолита на самородный висмут и висмутин. Очевидно, по этой причине преобладающая часть икунолита дарасунских руд превращена в мелкокристаллические сростания висмута и висмутин II (рис. 1). Содержание сурьмы в самородном висмуте из продуктов распада икунолита варьирует от 0 до 0.86 мас. % Sb; средний состав минерала, мас. %: Bi 99.47, Sb 0.35 ($n = 10$). Висмутин II – продукт распада икунолита в центре агрегатов с самородным висмутом содержит <1 мас. % Sb, его состав – $(\text{Bi}_{1.96-1.97}\text{Sb}_{0.04-0.03})_2\text{S}_3$ (табл. 2, ан. 11–13). На периферии этих агрегатов висмутин II более сурьмянистый, содержит >2 мас. % Sb, его состав отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.91-1.92}\text{Sb}_{0.09-0.08})_2\text{S}_3$ (табл. 2, ан. 14–18).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) висмутита I из сростаний с галеновисмутитом. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун
Table 1. Chemical composition (wt %) of bismuthite I in intergrowths with galena-bismuthite. Vein 5 Electric. Western part of Darasun gold deposit

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
Bi	80.36	80.96	81.03	80.29	79.06	78.22	78.57	76.464
Sb	0.61	0.66	0.83	1.04	1.69	2.06	2.40	2.72
S	18.70	18.96	18.94	18.81	18.93	18.82	18.97	18.69
Сумма	99.67	100.58	100.80	100.14	99.68	99.10	99.94	98.05
Число атомов в формуле								
Bi	1.976	1.969	1.968	1.961	1.925	1.913	1.904	1.886
Sb	0.026	0.027	0.034	0.044	0.071	0.086	0.100	0.115
Сумма	2.002	1.996	2.002	2.005	1.996	1.999	2.004	2.001
S	2.998	3.004	2.998	2.995	3.004	3.001	2.996	2.999

Примечание. Pb, Ag, Cu, Se – не обнаружены.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) висмутита II – продукта распада икунолита (ан. 11–13 – из внутренних участков, ан. 14–18 – из внешних участков сростаний с висмутом). Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун
Table 2. Chemical composition (wt %) of bismuthite II – a product of the ikunolite decay (an. 11–13 – from internal parts, an. 14–18 – from outer parts of intergrowths with bismuth). Vein 5 Electric. Western part of Darasun gold deposit

Компоненты	11	12	13	14	15	16	17	18
Bi	81.93	80.27	80.14	78.07	78.67	78.64	78.65	78.47
Sb	0.75	0.81	0.84	2.03	2.04	2.20	2.24	2.42
S	19.01	18.79	18.78	18.72	18.91	18.97	18.99	18.87
Сумма	100.95	99.87	99.76	98.82	99.62	99.81	99.88	99.76
Число атомов в формуле								
Bi	1.968	1.966	1.964	1.918	1.915	1.908	1.907	1.910
Sb	0.031	0.034	0.035	0.086	0.086	0.091	0.094	0.097
Сумма	1.999	2.000	1.999	2.004	2.001	1.999	2.001	2.007
S	3.001	3.000	3.001	2.996	2.999	3.001	2.999	2.993

Примечание. Pb, Ag, Cu, Se – не обнаружены.

Под действием золотоносных гидротерм возникло высокопробное золото (970–935 ‰), самородный висмут был частично замещен мальдонитом Au_2Bi (Спиридонов и др., 2022), а в дальнейшем – джонасонитом. Еще более поздние образования этих руд – сурьма-содержащие сульфосоли Pb–Bi (преимущественно козалиит $Pb_2Bi_2S_5$), теллуриды Bi, низкопробное золото (до электрума), гессит. В описываемых рудах был довольно широко проявлен процесс эндогенного окисления. При этом, часть пирротина была превращена в сростания пирита и магнетита, заметная часть козалиита – в галенит с червеобразными вростками самородного висмута. Подобные минеральные взаимоотношения свидетельствуют о резкой изменчивости условий рудообразования.



Рис. 1. Жила 5 Электрическая. Висмутин II и самородный висмут – продукты распада икунолита в жильном кварце. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 1. Vein of 5 Electric. Bismuthite II and native bismuth as products destruction of ikunolite in quartz. BSE image.

ВИСМУТИН В СОСТАВЕ ПОСЛЕЗОЛОТОРУДНОЙ Sb МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Интерметаллид золота и сурьмы – аурустибит AuSb_2 – образуется при наложении сурьмянистых гидротерм, откладывающих самородную сурьму, на самородное золото (Спиридонов, 1995). В дарасунских рудах установлен аурустибит, богатый Bi – продукт замещения интерметаллида золота и висмута – мальдонита (Спиридонов и др., 2022).

Руды жилы 5 Электрическая Западного участка содержат пирротин, арсенопирит, халькопирит, кубанит, галеновисмутит, самородное золото, а также сульфосоли Pb–Bi (козалиит, кобеллит и иные), мальдонит, самородный висмут, джонасонит, галенит, теллуриды висмута. При наложении на эти руды сурьмяной минерализации с самородной сурьмой возникли висмут-содержащие сульфосоли Pb–Sb (семсейит, моелоит, плагионит, гетероморфит), в том числе псевдоморфозы моелоита по козалииту, псевдоморфозы халькостибита по халькопириту и кубаниту, псевдоморфозы аурустибита AuSb_2 по самородному золоту и мальдониту (Спиридонов и др., 2022). При замещении мальдонита аурустибитом возник висмутин III; вероятная реакция замещения: $2\text{Au}_2\text{Bi} + 6\text{Sb p-p} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ p-p} \rightarrow 4\text{AuSb}_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3$. Новообразованный висмутин окружает псевдоморфозы аурустибита по мальдониту (рис. 2), Висмутин III содержит 1–12 мас. % Sb, представительные анализы приведены в табл. 3; состав этих кристаллов отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.72-1.96}\text{Sb}_{0.29-0.94})_2(\text{S}_{2.98-3}\text{Se}_{0-0.02})_3$ (табл. 3, ан. 19–26). Малая примесь селена установлена только в этом висмутине. При воздействии сурьмянистых

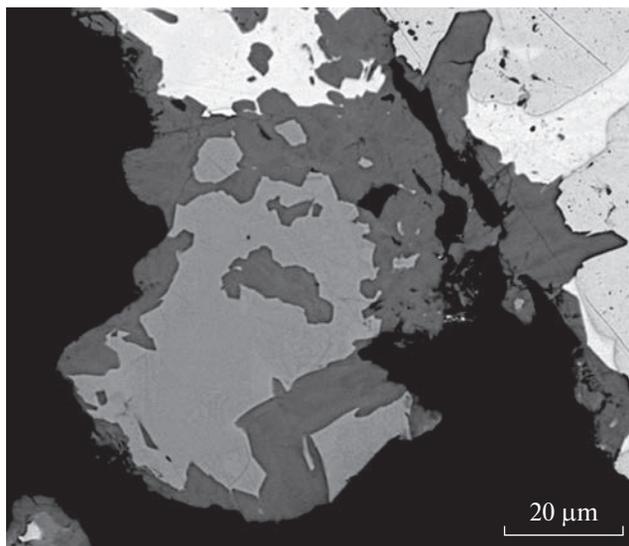


Рис. 2. Жила 5 Электрическая. Висмутин III (темно-серый) окружает богатый висмутом аурастибит – продукт замещения мальдонита. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 2. Vein of 5 Electric. Bismuthite III (dark-grey) around Bi-aurostibite as product replacing of maldonite. BSE image.

гидротерм на руды с козалитом, которые находятся на периферии гнезд с самородным висмутом, возник не антимонит (стибнит), а моелоит и в различной степени сурьмянистый висмутин III. Вероятная реакция замещения козалита моелоитом: $3\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5 + 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ p-p} \rightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{S}_{15} + 3\text{Bi}_2\text{S}_3$. Данный висмутин обогащен сурьмой, содержит от 4 до 17 мас. % Sb; типичные анализы этого минерала приведены в табл. 4 (ан. 27–34), состав отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.36-1.71}\text{Sb}_{0.65-0.30})_2\text{S}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Орогенное вулканогенно-плутоногенное золото – сульфидно-кварцевое месторождение Дарасун включает золото-висмутовую и послезолоторудную сурьмяную минерализацию. В рудах жилы 5 Электрическая Западного участка месторождения, сформированных при пониженной активности S_2 , установлены три генерации висмутита. Висмутин I с составом $(\text{Bi}_{1.89-1.98}\text{Sb}_{0.11-0.02})_2\text{S}_3$ – типичное образование в составе Au–Bi минерализации, ассоциирует с галеновисмутитом. Висмутин II с составом $(\text{Bi}_{1.91-1.97}\text{Sb}_{0.09-0.03})_2\text{S}_3$ – продукт распада икунолита, образует зернистые сростания с самородным висмутом. При наложении золотоносных гидротерм возникло обильное самородное золото, часть самородного висмута была замещена мальдонитом. Более молодые образования Au–Bi минерализации – джонасонит, сульфосоли Pb–Bi (в основном – козалит), теллуриды Bi.

При наложении на золотые руды сурьмяной минерализации с самородной сурьмой были образованы халькостибит, сульфосоли Pb–Sb (в основном – моелоит), псевдоморфозы аурастибита по минералам золота. Висмутин III возник при замещении мальдонита аурастибитом и при замещении козалита моелоитом. Вероятная реакция замещения мальдонита: $2\text{Au}_2\text{Bi} + 6\text{Sb p-p} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ p-p} \rightarrow 4\text{AuSb}_2 + \text{Bi}_2\text{S}_3$. Вероятная реакция замещения козалита: $3\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5 + 3\text{Sb}_2\text{S}_3 \text{ p-p} \rightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{S}_{15} + 3\text{Bi}_2\text{S}_3$. Висмутин III

Таблица 3. Химический состав (мас. %) висмутита III сурьмяной минерализации, продукт замещения мальдонита ауростибитом. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун

Table 3. Chemical composition (wt %) of bismuthite III related to the Sb mineralization – a product of the maldonite replacement by aurostibite. Vein 5 Electric. Western part of Darasun gold deposit

Компоненты	19	20	21	22	23	24	25	26
Bi	79.37	77.73	76.12	75.38	75.87	76.50	75.69	73.03
Sb	1.03	1.75	3.09	4.58	4.62	4.256	5.33	7.07
S	18.65	18.62	18.73	19.16	19.31	19.49	19.56	19.52
Se	нпо	нпо	нпо	нпо	0.22	нпо	нпо	нпо
Сумма	100.95	98.10	97.794	99.12	99.80	100.55	100.58	99.62
Число атомов в формуле								
Bi	1.958	1.923	1.873	1.811	1.810	1.810	1.782	1.719
Sb	0.044	0.074	0.131	0.189	0.189	0.185	0.216	0.286
Сумма	2.002	1.997	2.004	2.000	1.999	1.995	1.998	2.005
S	2.998	3.003	2.996	3.000	2.984	3.005	3.002	2.995
Se	–	–	–	–	0.017	–	–	–

Примечание. нпо – ниже предела обнаружения. Pb, Ag, Cu – не обнаружены.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) сурьмянистого висмутита III сурьмяной минерализации. Жила 5 Электрическая. Западный участок месторождения Дарасун

Table 4. Chemical composition (wt %) of Sb-bearing bismuthite III related to the Sb mineralization. Vein 5 Electric. Western part of Darasun gold deposit

Компоненты	27	28	29	30	31	32	33	34
Bi	61.94	63.04	64.58	65.56	67.40	67.01	70.33	72.17
Sb	17.17	15.62	14.41	12.96	12.54	11.74	9.72	7.34
S	20.98	20.67	20.65	21.20	20.42	20.08	19.98	19.46
Сумма	100.09	99.33	99.64	99.72	100.36	98.83	100.03	98.97
Число атомов в формуле								
Bi	1.358	1.404	1.442	1.494	1.518	1.537	1.619	1.706
Sb	0.646	0.597	0.552	0.507	0.485	0.462	0.384	0.298
Сумма	2.004	2.001	1.994	2.001	2.003	1.999	2.003	2.004
S	2.996	2.999	3.006	2.999	2.997	3.001	2.997	2.996

Примечание. Pb, Ag, Cu, Se – не обнаружены.

содержит от 1 до 17 мас. % Sb, небольшую примесь Se. Его состав отвечает формуле $(\text{Bi}_{1.36-1.96}\text{Sb}_{0.64-0.04})_2(\text{S}_{2.98-3}\text{Se}_{0.02-0})_3$.

Образование висмутита в составе сурьмяной минерализации там, где она наложена на руды с самородным висмутом, мальдонитом, сульфосолями Pb–Bi – свидетельство ведущей роли закона действующих масс в процессах минералообразования.

Работа выполнена по плану научно-исследовательских работ кафедры минералогии МГУ с использованием оборудования, приобретенного по программе развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Болдырев А.К., Бетехтин А.Г., Годлевский М.Н., Григорьев Д.П., Киселёв А.И., Левицкий О.Д., Разумовский Н.К., Смирнов А.А., Соболев В.С., Успенский Н.М., Черных В.В., Шафрановский И.И. Курс минералогии. М.—Л.: ОНТИ, 1936. 1056 с.
- Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Спиридонов Э.М. Первая находка нисбита и аурустибита в Восточном Забайкалье // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 2. С. 229–231.
- Зенков Д.А. Рудничная геология на Дарасунском золото-мышьяковом месторождении В кн.: Рудничная геология. Госгеоиздат, 1946. С. 112–134.
- Зорина Л.Д. Рудно-магматические системы Забайкалья с латитовым магматизмом. В кн.: Современные проблемы теоретической и прикладной геохимии. Новосибирск: Наука, 1987. С. 93–100.
- Крейтер В.М. Поиски и разведки полезных ископаемых. М.—Л.: Госгеоиздат, 1940. 790 с.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском месторождении золота (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. Ч. 1 и 2 // Минерал. сб. Львов. ун-та. 1975. № 29. Вып. 3. С. 48–56. Вып. 4. С. 17–22.
- Сахарова М.С. Стадийность процессов рудообразования и вопрос зональности на Дарасунском золоторудном месторождении. В кн.: Рудообразование и его связь с магматизмом. М.: Наука, 1972. С. 213–222.
- Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О находке виллиамита и брейтгауптита в Забайкалье // Докл. АН СССР. 1970а. Т. 193. № 3. С. 687–689.
- Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н. О халькостибите Дарасунского месторождения // ЗВМО. 1970б. Ч. 99. Вып. 3. С. 340–344.
- Спиридонов Э.М. Инверсионная плутоногенная золото-кварцевая формация каледонид севера Центрального Казахстана // Геология рудн. месторожд. 1995. Т. 37. № 3. С. 179–207.
- Спиридонов Э.М., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Назьмова Г.Н., Ряховская С.К., Филимонов С.В. Минеральные ассоциации гидротермальных плутоногенных, вулканогенно-плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота. В кн.: Золото северного обрамления Пацифика. Магадан: 2008. С. 155–158.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н., Кочетова К.Н. Фюлэппит $Pb_3Sb_8S_{15}$ из вулканогенно-плутоногенного месторождения золота Дарасун, Восточное Забайкалье // Вестник МГУ. Геология. 2020. № 5. С. 71–76.
- Спиридонов Э.М., Кривицкая Н.Н., Кочетова К.Н., Брызгалов И.А., Коротаева Н.Н. Мальдонит Au_2Bi и продукты его замещения — беспримесное золото, джонсонит $AuBi_5S_4$, висмутистый аурустибит $Au(Sb, Bi)_2$ в золотых рудах месторождения Дарасун в мезозоидах Восточного Забайкалья // ЗРМО. 2022. Ч. 151. Вып. 2. С. 1–22.
- Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 1972. 260 с.
- Филимонова А.А. Описание Дарасунского месторождения. В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М.: Недра, 1964. С. 419–437.
- Фогельман Н.А. Тектоника мезозойского сводового поднятия Забайкалья и закономерности размещения в его пределах золоторудных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. 1962. Вып. 84. С. 81–93.
- Чвилёва Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М., Агроскин А.С., Папаян Г.В., Виноградова Р.А., Лебедева С.И., Завьялов Е.Н., Филимонова А.А., Петров В.К., Раутиан Л.П., Свешикова О.Л. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1988. 505 с.
- Чернышов И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова О.О., Зорина Л.Д. Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудн. месторожд. 2014. Т. 56. № 1. С. 3–18.

Bismuthite from Au–Bi and Post-Gold Sb Mineralizations within the Darasun Deposit, Eastern Transbaikalya

**E. M. Spiridonov^{a, *}, N. N. Krivitskaya^a, I. A. Brysgalov^a,
K. N. Kochetova^a, and N. N. Korotaeva^a**

^aMoscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: ernstspiridon@gmail.com

The Late Jurassic late-orogenic volcanogenic-plutonogenic Darasun deposit of the gold-sulphide-quartz formation holds Au–Bi and post-gold Sb mineralizations. Carbonate-quartz-sulfide veins in Western part of the deposit are surrounded by listvenite rims. Their

golden ores were formed under conditions of low activity of S_2 , they contain pyrrhotine, arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, bismuthate I ($(Bi_{1.89-1.98}Sb_{0.11-0.02})_2S_3$), galenobismuthite, nests of bismuth and ikunolite Bi_4S_3 . There is observed exsolution of ikunolite mainly into the native bismuth ($(Bi_{0.98-1}Sb_{0.02-0})$) and bismuthite-II; the composition of bismuthite-II in center of aggregates with the bismuth is $(Bi_{1.96-1.97}Sb_{0.04-0.03})_2S_3$, whereas the composition on their periphery is a more antimonian one is $(Bi_{1.91-1.92}Sb_{0.09-0.08})_2S_3$. While the high fineness gold (970–935 ‰) arose there by the action of gold-bearing hydrothermal solutions, the native bismuth has been partly replaced with maldonite. Jonassonite and Pb–Bi sulphosalts (mainly, cosalite $Pb_2Bi_2S_5$) were formed later in these ores. The overlying Sb mineralization has given formation not of antimonite (stibnite), but of Pb–Sb sulphosalts (moeloite $Pb_6Sb_6S_{15}$, etc.), pseudomorphs of chalcostibite after chalcopyrite, as well as aurostibite $AuSb_2$ after minerals of gold. The replacement of maldonite by aurostibite was resulted in appearance of bismuthate III. The probable replacement reaction is: $2Au_2Bi + 6Sb\ solv. + 3Sb_2S_3\ solv. \rightarrow 4AuSb_2 + Bi_2S_3$. Bismuthite III ($(Bi_{1.72-1.96}Sb_{0.29-0.94})_2(S_{2.98-3}Se_{0-0.02})_3$, containing 1–7 wt % of Sb, is a product of the maldonite replacement by aurostibite. Moeloite and stibian bismuthate III arose by the Sb mineralization overlying ores with cosalite. The probable replacement reaction is: $3Pb_2Bi_2S_5 + 3Sb_2S_3\ solv. \rightarrow Pb_6Sb_6S_{15} + 3Bi_2S_3$. Stibian bismuthite-III contains 4–17 wt % of Sb in its composition ($(Bi_{1.36-1.71}Sb_{0.64-0.29})_2S_3$). Appearance of bismuthite with the Sb mineralization where it was developed over ores with native bismuth, maldonite and Pb–Bi sulphosalts is the evidence of key role of the mass action law in mineral-forming processes.

Keywords: bismuthite, ikunolite, bismuth, Au–Bi mineralization, post-gold Sb mineralization, volcanogenic-plutonogenic Darasun gold deposit, Mezozoides of Eastern Transbaikalya

REFERENCES

- Barton P.B., Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: John Wiley and Sons, **1979**. P. 278–403.
- Boldyrev A.K., Betekhtin A.G., Godlevsky M.N., Grigor'ev D.P., Kiselev A.I., Levitsky O.D., Razumovsky I.K., Smirnov A.A., Sobolev V.S., Uspensky N.M., Chernykh V.V., Shavranovsky I.I. Course of mineralogy. Moscow, Leningrad: ONTI, **1936**. 1056 p. (in Russian).
- Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N., Spiridonov E.M. First find of nisbite and aurostibite at Eastern Transbaikalia. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 417. N 2. P. 229–231.
- Chvileva T.N., Bezsmertnaya V.S., Spiridonov E.M., Agroskin A.S., Papayan G.V., Vinogradova R.A., Lebedeva S.I., Zavalov E.N., Filimonova A.A., Petrov V.K., Rautian L.P., Sveschnikova O.L. Reference guide for minerals in reflected light. Moscow: Nedra, **1988**. 505 p.
- Chernyschov I.V., Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Chugaev A.V., Gol'zman Yu.V., Lebedev V.A., Larionova O.O., Zorina L.D. Age of granodiorite porphyre and beresite at the Darasun gold deposit (East Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Deposits*. **2014**. Vol. 56. N 1. P. 3–18.
- Filimonova A.A. Description of the Darasun deposit. In: *Structure and texture of the endogenic ores*. Moscow: Nedra, **1964**. P. 419–437 (in Russian).
- Fogel'man N.A. Tectonic of the Mesozoic Arched Uplift at Transbaikalia and regularity of placement of gold deposits within it. *Proc. TSNIGRI*. **1962**. Vol. 84. P. 81–93 (in Russian).
- Kreiter V.M. Search and prospecting of the useful minerals. Moscow, Leningrad: Gosgeolizdat, **1940**. 790 p. (in Russian).
- Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K. Physical and chemistry conditions of genesis of the minerals at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) after inclusions of minerals. Part 1 and 2. *Mineral. Coll. Lviv Univers.* **1975**. Vol. 29. N 3. P. 48–56. N 4. P. 17–22 (in Russian).
- Sakharova M.S. Stages of processes of the ore genesis and the problem of zoning in Darasun gold deposit. In: *Ore genesis and its relations with magmatism*. Moscow: Nauka, **1972**. P. 213–222 (in Russian).
- Sakharova M.S., Krivitskaya N.N., About find of the willyamite and breithauptite in Transbaikalia. *Doklady Earth Sci.* **1970a**. Vol. 193. N 3. P. 687–689.
- Sakharova M.S., Krivitskaya N.N., About chalcostibite at the Darasun deposit. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1970b**. Vol. 99. N 3. P. 340–344 (in Russian).

Spiridonov E.M. Inversion plutonogenic gold-quartz formation in Caledonides of north part of Central Kazakhstan. *Geol. Ore Deposits*. **1995**. Vol. 37. N 3. P. 179–207 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Bryzgalov I.A., Korotaeva N.N., Kochetova K.N. Fülöppite $Pb_3Sb_8S_{15}$ from volcanogenic and plutonogenic Darasun gold deposit, East Transbaikalia. *Vestnik Lomonosov Moscow University. Geology*. **2020**. N 5. P. 71–76 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Krivitskaya N.N., Kochetova K.N., Bryzgalov I.A., Korotaeva N.N. Maldonite and products of its replacement: pure native gold, jonassonite, bismuthic aurostibite in gold ores of the Darasun (Eastern Transbaikalia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 1–22 (*in Russian*).

Timofeevsky D.A. Geology and mineralogy of the Darasun gold bearing region. Moscow: Nedra. **1972**. 260 p. (*in Russian*).

Zenkov D.A. Mine geology of the Darasun gold-arsenicum deposit. In: *Mine geology*. Gosgeolizdat, **1946**. P. 112–134 (*in Russian*).

Zorina L.D. Ore-magmatic systems of the Transbaikalia with latite magmatism. In: Actual problems of theoretical and applied geochemistry. Novosibirsk: Nauka, **1987**. P. 93–100 (*in Russian*).

**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ПСЕВДОБРУКИТ ИЗ АКТИВНЫХ ФУМАРОЛ ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА
ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА). СОСТАВ И ТИПОХИМИЗМ МИНЕРАЛОВ
ГРУППЫ ПСЕВДОБРУКИТА**

© 2023 г. **Ф. Д. Сандалов¹, ***, почетный член **И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹,
Д. А. Ксенофонов¹**, д. чл. **П. С. Жегунов²**

¹*Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийна, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия*

**e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 16.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

Впервые охарактеризован псевдобрукит из отложений активных вулканических фумарол (фумаролы Арсенатная и Ядовитая, вулканический массив Толбачик, Камчатка), а также на материале 203 анализов (полученных для 40 образцов и взятых из литературы) из 44 геологических объектов исследованы химический состав и особенности изоморфизма у минералов группы псевдобрукита, относящихся к разным генетическим типам. Показано, что в приповерхностных обстановках кристаллизуется в основном псевдобрукит, в т.ч. с составами, близкими к конечному члену $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, лунные породы содержат минералы ряда “ферропсевдобрукит” $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ – армоколлит MgTi_2O_5 , характеризующиеся промежуточной величиной $\text{Fe}^{2+} : \text{Mg}$ отношения, максимальным содержанием Ti и отсутствием Fe^{3+} , а импактные минералы и их техногенные аналоги близки по составу к $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Толбачинский фумарольный псевдобрукит характеризуется высоким содержанием Al (до 7.1 мас. % Al_2O_3), устойчивыми примесями Cu (до 1.8 мас. % CuO) и Sn (до 1.8 мас. % SnO_2), а также иногда небольшой примесью Sc (до 0.3 мас. % Sc_2O_3). Примеси Cu и Sn типоморфны для псевдобрукита данного генетического типа. Они нередко входят в псевдобрукит вместе, согласно схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$, которая ранее не отмечалась для минералов этой группы. Образование псевдобрукита в фумаролах Толбачика происходило при участии процесса газовой-метасоматического изменения базальта при температуре 500–750 °C; предполагается, что Cu и Sn привносились вулканическим газом, Ti, Al и Sc поступали из вмещающего фумарольные камеры базальта, а источник Fe мог быть смешанным.

Ключевые слова: псевдобрукит, армоколлит, катионный изоморфизм, типохимизм, фумарола, Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523020065, **EDN:** TBRNXX

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы псевдобрукита являются довольно распространенными акцессорными фазами как земных, так и лунных горных пород различных типов (Bowles,

1988; Hayob, Essene, 1995; Stähle, Koch, 2003; Спиридонов и др., 2019). В настоящий момент группа псевдобрукита включает четыре минеральных вида: широко распространенный в земных вулканических породах псевдобрукит с идеализированной формулой $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Koch, 1878), открытый впервые в лунном грунте армолколит, который описывается формулой $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$ (Anderson et al., 1970) или MgTi_2O_5 (конечный член), а также редчайшие гриффинит Al_2TiO_5 и сассит $\text{Ti}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Ma et al., 2022a, 2022b). Надо отметить, что природное происхождение двух последних многими исследователями небезосновательно ставится под сомнение.

Псевдобрукит нередок в вулканических породах разного состава — от базальтов до риолитов (Kleck, 1970; Lufkin, 1976; Jensen, 1985), где образуется в окислительных условиях за счет первичных ильменита или магнетита (титаномагнетита) или же непосредственно кристаллизуется из газовой фазы на стенках полостей. Известен псевдобрукит и в более глубоких породах, например, в лампроитах (Brigatti et al., 1993), сиенитах, тингуаитах (Stähle, Koch, 2003), эписиенитах (Buchholz et al., 2016), гранитных пегматитах (Černý et al., 1999; Nakajima, Kurosawa, 2006), а также в некоторых контактово-метаморфических образованиях (Smith, 1965). Армолколит встречается во многих типах лунных пород, включая лунные метеориты (Anderson et al., 1970; Brett et al., 1973; Haggerty, 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020, и др.), в лампроитах (Velde, 1975; Brigatti et al., 1993; Contini et al., 1993; Sharygin et al., 1998), кимберлитах (Haggerty, 1983; Розова и др., 1984), габбро-норит-долеритах (Спиридонов и др., 2019), гранитных пегматитах (Мец и др., 1985), коровых и измененных мантийных ксенолитах (Hayob, Essene, 1995; Gregoire et al., 2020); отмечен он также в импактных стеклах (El Goresy, Chao, 1976; Цымбал и др., 1980) и их техногенных аналогах (Vlasova et al., 2022). Техногенные члены группы псевдобрукита обнаружены, кроме того, в горелых отвалах угольных разработок (Чесноков и др., 1998; Соколова и др., 1991) и в продуктах переработки титансодержащих руд (Русаков, Жданов, 1951; Guéguin, Cardarelli, 2007). Образования, в которых описаны гриффинит и сассит (Ma et al., 2022a, 2022b), с большой вероятностью тоже относятся к техногенным (Litasov et al., 2019).

При давлении, близком к атмосферному, псевдобрукит стабилен при температурах выше 585 °С и относительно высокой фугитивности кислорода $f\text{O}_2$ (Haggerty, Lindsley, 1970): поле его стабильности лежит выше магнетит-гематитового буфера (Lindsley, 1976). При аналогичном давлении армолколит стабилен при более высоких температурах — не ниже 900 °С, и при этом в узком диапазоне $f\text{O}_2$, находящемся ниже равновесия железо—вюстит (Lindsley et al., 1974; Friel et al., 1977; Stanin, Taylor, 1980).

Общую формулу для минералов группы псевдобрукита можно записать следующим образом: $M_{(1)x}M_{(2)3-x}\text{O}_5$, где $1 < x < 2$. Видообразующие катионы M , представленные Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , а в экзотических случаях Al и Ti^{3+} , распределяются по двум кристаллографически независимым позициям, относящимся к типам $4c$ и $8f$ по Уайкоффу. Координация всех катионов октаэдрическая, заселенность обеих позиций смешанная, однако в псевдобруките в $M_{(1)}$ преобладает Fe^{3+} , в армолколите — Mg , в гриффините — Al , в сассите — Ti^{3+} ; в $M_{(2)}$ во всех случаях Ti^{4+} является доминирующим катионом. Атомы кислорода располагаются в трех кристаллографически независимых позициях. В структуре минералов группы псевдобрукита все позиции являются частными. Октаэдры объединены в триады, центральную часть которых занимает $M_{(1)}$ -октаэдр, а периферийные — $M_{(2)}$. Триады объединены по общим вершинам октаэдров $M_{(2)}\text{O}_6$ и образуют цепочки, вытянутые вдоль оси c . Эти цепочки соединены между собой через общие ребра и вершины октаэдров, и, таким образом, структура является псевдокаркасной (Кажева и др., 2021).

Оксидам со структурой псевдобрукита посвящено большое число публикаций, среди которых ключевой на конец прошлого века можно считать обзорную работу Дж. Боулза, где были рассмотрены природные, техногенные и синтетические фазы со структурой псевдобрукита, предложены границы полей составов и формальные определения для минералов данной группы. Согласно этой классификационной схеме, псевдобрукит с формулой конечного члена $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ занимает поле составов между $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ и $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_5$, тогда как армоколлит отвечает формуле $\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_5$ и имеет поле, ограниченное составами MgTi_2O_5 , $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_5$ и $\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{2.5}\text{O}_5$ (Bowles, 1988). Однако данная классификация довольно неоднозначна, что, в частности, отмечается в работах (Hayob, Essene, 1995; Stähle, Koch, 2003), и в целом не согласуется с принятыми Международной минералогической ассоциацией правилами выделения крайних членов твердых растворов в тройных системах (Nickel, 1992). К примеру, оксид состава $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ [*ферропсевдобрукит*, по (Agrell, Long, 1960)] при таком подходе может быть формально отнесен как к армоколлиту, так и к псевдобрукиту, а MgTi_2O_5 [нынешний конечный член ряда армоколлита, он же “карруит” или “Mg-псевдобрукит” в терминологии авторов работы (Von Knorring, Cox, 1961)] вообще не будет самостоятельным минеральным видом. Отметим, что недавно был детально изучен железистый аналог армоколлита из лампроитов Испании с кристаллохимической формулой $^{M1}[(\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.25}^{2+}\text{Fe}_{0.26}^{3+}\text{Ti}_{0.30})^{2.86+}]^{M2}[(\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.27}^{3+}\text{Mg}_{0.19}\text{Fe}_{0.08}^{2+})^{7.14+}]_{\Sigma 2}\text{O}_5$ (Кажева и др., 2021), который в рамках этой схемы не получает видового названия (т.е. является потенциально новым минералом), что также вскрывает несовершенство нынешней классификации минералов данной группы.

За 2022 г. видовое разнообразие минералов обсуждаемой группы увеличилось вдвое: Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) в качестве новых минеральных видов были утверждены гриффинит Al_2TiO_5 (IMA 2021-110) и сассит $\text{Ti}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (IMA 2022-014), установленные в виде включений в корундовых ксенокристаллах из т.н. пирокластических отложений горы Кармель близ Хайфы, Израиль (Ma et al., 2022a, 2022b). Эти две фазы являются аналогами ранее изученных синтетических или техногенных соединений титалита и аносовита соответственно, которые описаны в богатых титаном металлургических шлаках и в продуктах переработки руды (Русаков, Жданов, 1951; Guéguin, Cardarelli, 2007). По мнению авторов работы (Litasov et al., 2019), разделяемому и нами, проявление на г. Кармель является техногенным объектом, где захоронены как раз металлургические шлаки.

В настоящей работе впервые дана характеристика псевдобрукита из отложений активных фумарол вулканического массива Толбачик, относящегося к Ключевской группе вулканов на Камчатке (Большое..., 1984). Исследованный нами псевдобрукит, как и другие фумарольные минералы класса оксидов здесь (Реков et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020), характеризуется широким разнообразием и необычным составом элементов-примесей. Он присутствует в достаточно экзотичных для этого минерала ассоциациях (в т.ч. тесно ассоциирует с эндемиками фумарольной формации — безводными арсенатами и щелочными сульфатами) и демонстрирует различные морфологические разновидности.

Ниже, чтобы избежать терминологической путаницы, мы будем использовать названия членов группы псевдобрукита, опираясь только на формулы конечных членов, т.е. называть псевдобрукитом минерал с идеализированной формулой $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$, армоколлитом — MgTi_2O_5 , а термином “ферропсевдобрукит” (который широко используется в литературе, хотя в настоящее время “полноправного” минерального вида с

таким названием не выделено) обозначать фазу с составом конечного члена $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Минералы данной группы в целом мы будем именовать псевдобрукитами (во множественном числе).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами исследовано 29 образцов из толбачинских фумарол (28 – фумарола Арсенатная, 1 – фумарола Ядовитая), содержащих минералы группы псевдобрукита. Используемые для сравнительного изучения образцы из других объектов взяты из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (см. раздел Химический состав...) и из коллекции одного из авторов (И.В.П.).

Исследование микроморфологии и химического состава псевдобрукитов проводилось методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (площадь активной зоны кристалла 50 мм², сверхтонкое окно ATW-2) с разрешением 124 эВ. Количественный энергодисперсионный анализ выполнялся на коллимированном детекторе при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока электронного зонда 10 нА. Диаметр зонда составлял 3–5 мкм, а время накопления спектра (без учета “мертвого” времени) – 100 с. Для стандартизации и оптимизации профилей пиков эмиссионных линий использовались следующие стандарты: Mg – MgO, Cu – CuO, Al – Al₂O₃, а также металлические Mn, Fe, Sc, V, Cr, Ti, Zr и Sn. Оптимизация условий получения стандартных спектров и последующих аналитических измерений производилась по K α -линии металлического кобальта. Для большинства элементов в качестве аналитических использовались линии K-серий, а для Zr и Sn – линии L-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались в изученных образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Нами подготовлена подборка количественных анализов, представительно отражающая вариации химического состава минералов группы псевдобрукита. В нее вошли 88 наших оригинальных анализов (58 из фумарол Толбачика и 30 анализов образцов из других объектов) и 115 анализов из литературных источников. Эти анализы представлены в Приложении (<https://www.zrmo.org/ru/archives/2023/vyipusk-2.html>).

В эту подборку не включены анализы образцов, эмпирические формулы для которых не удалось привести к балансу зарядов при используемом методе расчета (см. раздел Химический состав). Это: (1) анализы, содержащие >1.0 мас. % CaO при >2.0 мас. % Cr₂O₃ и иногда >1 мас. % ZrO₂ (Fujimaki et al., 1981; Haggerty, 1983; Contini et al., 1993), вероятно, относящиеся к т.н. “Cr-Zr-Ca-армолколиту”, который требует доизучения и скорее всего не является членом группы псевдобрукита; (2) не вполне корректные, с нашей точки зрения, анализы, где невозможность рассчитать удовлетворительную зарядово-сбалансированную формулу связана, предположительно, с захватом вещества соседних минералов при анализе или же с несовершенством методики анализа. Такие составы обнаружены в работах (Haggerty, 1975; Цымбал и др., 1980, 1982; Pedersen, 1981; Евдокимов, Багдасаров, 1981; Розова и др., 1984; Мец и др., 1985; Осипенко, Сидоров, 1999). Отобранные в результате 203 анализа относятся к 44 геологическим объектам, которые подразделены нами на четыре крупных генетических типа (см. Обсуждение результатов).

Монокристалльное рентгеновское изучение толбачинского псевдобрукита проведено на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK α -излучении.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И МОРФОЛОГИЯ ПСЕВДОБРУКИТА В ФУМАРОЛАХ ТОЛБАЧИКА

Большинство толбачинских образцов, содержащих псевдобрукит, отобрано из фумаролы Арсенатная. Также данный минерал установлен в фумароле Ядовитая, расположенной всего в 20 м от Арсенатной, но заметно отличающейся от нее по характеру эксгальационной минерализации. Эти фумаролы локализованы в привершинной части Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (ниже – СП БТТИ), который находится в 18 км к югу от действующего вулкана Плоский Толбачик (Большое..., 1984). Фумарольная деятельность на Втором конусе СП БТТИ продолжается по сей день: на его поверхности фиксируются газовые выходы с температурой газа до 500 °С, как показывают данные наших измерений, регулярно выполнявшихся в 2012–2022 гг. при помощи хромель-алюмелевой термопары.

Фумаролы окислительного типа Арсенатная и Ядовитая являются выдающимися минералогическими объектами как по общему разнообразию и богатству эксгальационной минерализации, так по и количеству установленных новых минеральных видов (Вергасова, Филатов, 2016; Pekov et al., 2018a; Пеков и др., 2020). Фумаролу Арсенатная можно считать “объектом номер один” в мире по разнообразию эксгальационных минералов: более 200 минеральных видов, без учета недоисследованных фаз, установлено в ее отложениях (участок площадью около 60 м²), и из них 66 являются новыми минералами, открытыми здесь. Эксгальационная минерализация в фумароле Арсенатная обладает вертикальной зональностью. Минералогия и зональность фумаролы Арсенатная наиболее полно охарактеризована в работах нашей исследовательской группы (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020).

Псевдобрукит – второй, после рутила (Сандалов и др., 2021), оксид с видообразующим титаном, установленный в фумаролах Толбачика. Эксгальационный псевдобрукит здесь образует прерывистые корки, присыпки и одиночные кристаллы (рис. 1), нарастающие на другие фумарольные минералы или непосредственно на измененный вулканическим газом базальтовый шлак. Длиннопризматические кристаллы псевдобрукита из Арсенатной являются самыми крупными в толбачинских фумаролах: их размер достигает 0.3 мм.

В фумароле Арсенатная псевдобрукит является самым распространенным собственным минералом титана, а морфология его кристаллов и агрегатов весьма разнообразна. Находки псевдобрукита приурочены к т.н. полиминеральной зоне (глубина 1–2 м от дневной поверхности), где он чаще всего находится в ассоциациях с гематитом и санидином. В агрегатах последнего псевдобрукит нередко формирует вроски размером до 0.05 мм (рис. 2, а). Интересны ассоциации псевдобрукита с фумарольными арсенатами и сульфатами. Так, кристаллы псевдобрукита, в т.ч. зональные, нарастают на йохиллерит $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$ (рис. 2, б–в) совместно с арканитом K_2SO_4 и рутилом. Вместе с гематитом псевдобрукит образует включения в свабите $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ (рис. 2, г), а совместно с касситеритом нарастает на тилазит $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$ (рис. 3, а). В некоторых образцах псевдобрукит находится в ассоциации с фумарольными шпинелидами – медьсодержащей шпинелью и купрошпинелью CuFe_2O_4 (рис. 3, б); эти оксидные минералы иногда нарастают на корку вантгоффита $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$. В других случаях досковидные кристаллы псевдобрукита нарастают на корки сильвина (рис. 3, в), а на расщепленные кристаллы псевдобрукита нарастает фторфлогопит (рис. 3, г).

Кроме этих минералов, в фумароле Арсенатная псевдобрукит тесно ассоциирует с теноритом, тридимитом, диопсидом, рутилом, касситеритом, метатенардитом Na_2SO_4 , лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, кальциййохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$.



Рис. 1. Уплощенные призматические коричневые просвечивающие кристаллы псевдобрукита в кавернах белой санидиновой корки, фумарола Арсенатная. Ширина кадра 0.5 мм.

Fig. 1. Flattened prismatic brown translucent crystals of pseudobrookite in caverns in the white sanidine crust, fumarole Arsenatnaya. FOV width 0.5 mm.

Для псевдобрукита в Арсенатной типичны сростки длиннопризматических до игольчатых кристаллов (рис. 4, *a*). Длиннопризматические кристаллы обычно имеют ромбовидное сечение, зачастую расщеплены (рис. 4, *b*) и сложно огранены (рис. 4, *в*). Встречаются агрегаты хаотично ориентированных уплощенно-призматических кристаллов (рис. 4, *г*).

Для толбачинского псевдобрукита также характерны одиночные короткопризматические кристаллы, которые могут быть как сложноограненными, так и иметь небольшое количество граней (рис. 5, *a–b*). Так, наблюдался брусковидный кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов (рис. 5, *b*). Встречаются агрегаты короткопризматических до изометричных кристаллов (рис. 5, *в*). Изредка попадаются изометричные кристаллы с хорошо развитой ромбической бипирамидой и слабо развитым пинакоидом (рис. 5, *г*); такой габитус кристаллов нетипичен для минералов группы псевдобрукита.

В фумароле Ядовитая псевдобрукит представлен игольчатыми кристаллами длиной до 0.08 мм в тесной ассоциации с гематитом, лангбейнитом $K_2Mg_2(SO_4)_3$, пальмиеритом $K_2Pb(SO_4)_2$ и паравульфитом $K_5Na_3Cu_8O_4(SO_4)_8$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Вариации химического состава минералов группы псевдобрукита из толбачинских фумарол показаны в табл. 1–3, а табл. 4 содержит представительные анализы исследо-

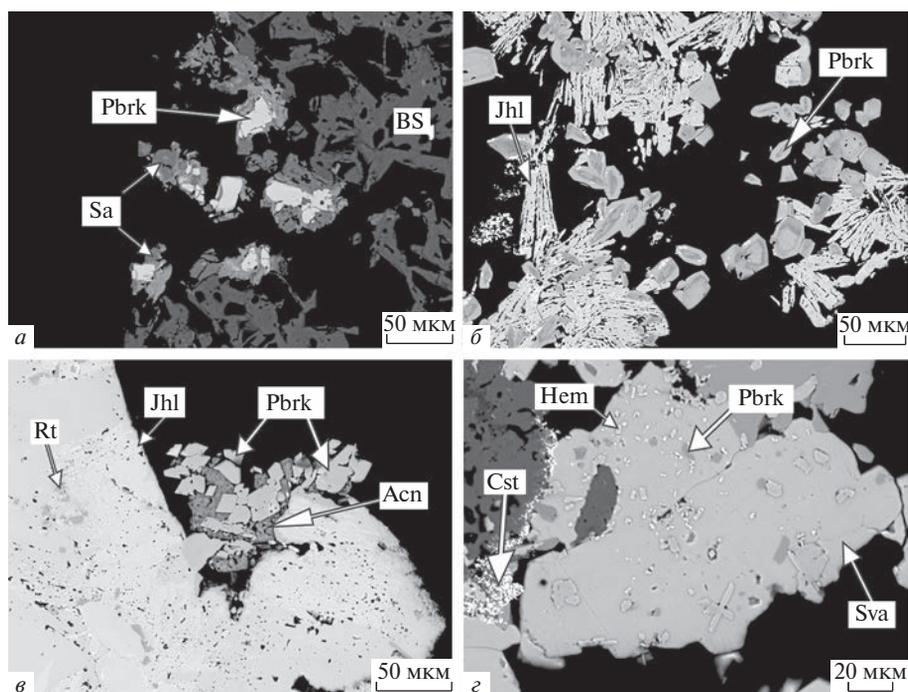


Рис. 2. Минеральные ассоциации псевдобрукита в фумароле Арсенатная: *a* – агрегат псевдобрукита [Pbrk: здесь и далее использованы символы минералов, одобренные КНМНК ММА (Warr, 2021)] и санидина (Sa) на базальтовом шлаке (BS – basalt scoria); *b* – зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl); *v* – псевдобрукит в корке арканита (Acn) на йохиллерите с включениями рутила (Rt); *z* – включения псевдобрукита и гематита в свабите (Sva), Cst – касситерит. РЭМ-изображения в отраженных электронах, полированные срезы.

Fig. 2. Mineral associations of pseudobrookite in fumarole Arsenatnaya: *a* – aggregate of pseudobrookite [Pbrk: symbols of IMA–CNMNC approved mineral are used in accordance with (Warr, 2021)] and sanidine (Sa) on basalt scoria (BS); *b* – zoned pseudobrookite crystals on johillerite (Jhl); *v* – pseudobrookite in arcanite crust (Acn) on johillerite with inclusions of rutile (Rt); *z* – inclusions of pseudobrookite and hematite in svabite (Sva), Cst – cassiterite. SEM (BSE) images, polished sections.

ванного нами псевдобрукита из других геологических объектов. Эмпирические формулы псевдобрукитов рассчитаны на сумму атомов металлов (ΣM), равную 3 атомам, и 5 атомов О; при этом содержания (в атомах на формулу: ниже – а.ф.) разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В соответствии с данными об окислительно-восстановительном режиме минералообразования в этих фумаролах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020), исходно для данных металлов были приняты формы Fe^{3+} и Mn^{2+} . Сначала проводился расчет кристаллохимических коэффициентов на сумму всех металлов, равную 3 а.ф., затем, если это требовалось, сумма их положительных зарядов приводилась к +10, что отвечает 5 а.ф. О, путем пересчета соотношений разновалентных форм Fe и Mn: в случае, когда наблюдался избыток положительного заряда, соответствующая часть Fe^{3+} переводилась в Fe^{2+} , а при недостатке положительного заряда соответствующее количество Mn^{2+} пересчитывалось в Mn^{3+} .

Расчет анализов псевдобрукитов из литературных источников проводился схожим образом, только на втором шаге (при приведении суммы к 5 а.ф. О) для некоторых

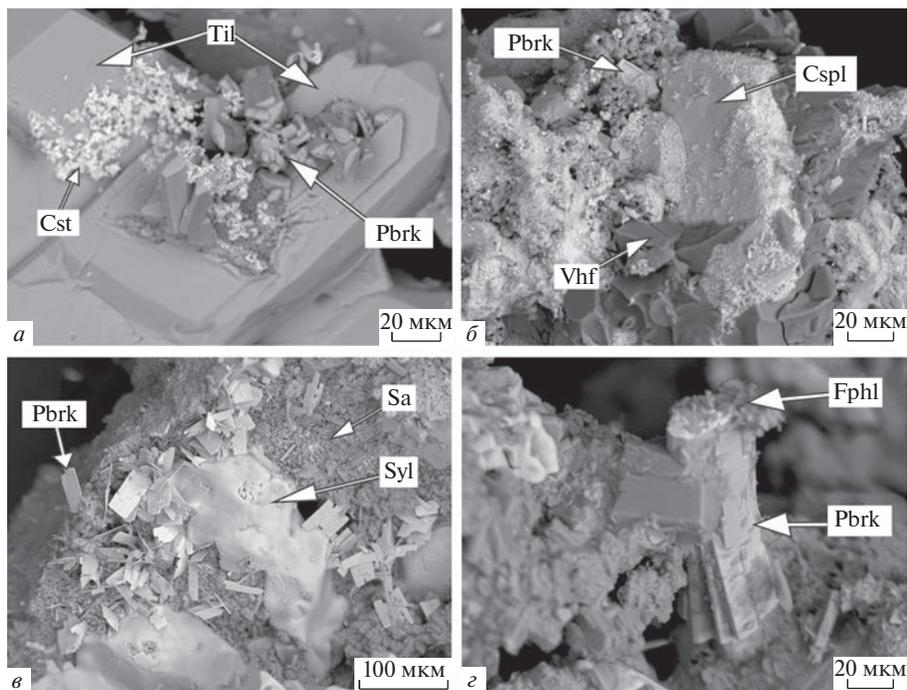


Рис. 3. Минеральные ассоциации псевдобрукита в фумароле Арсенатная: *а* – агрегат уплощенно-призматических кристаллов псевдобрукита (Pbrk), покрытых касситеритом (Cst), на тилазите (Til); *б* – псевдобрукит в ассоциации с купрошпинелью (Cspl) и вантгоффитом (Vhf); *в* – прямоугольные пластинчатые кристаллы псевдобрукита на сальвиновой (Syl) и санидиновой (Sa) корках; *з* – расщепленный кристалл псевдобрукита с фторфлогопитом (Fphl). РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 3. Mineral associations of pseudobrookite in fumarole Arsenatnaya: *a* – aggregate of flattened-prismatic pseudobrookite (Pbrk) crystals covered by cassiterite (Cst) on tilasite (Til); *б* – pseudobrookite in association with cuprospinel (Cspl) and vanthoffite (Vhf); *в* – rectangular lamellar crystals of pseudobrookite on sylvite (Syl) and sanidine (Sa) crusts; *з* – split crystal of pseudobrookite with fluorophlogopite (Fphl). SEM (BSE) images.

анализов при избытке заряда пересчет происходил так: $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ (для данных из работы Lufkin et al., 1976) и $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ (для анализов псевдобрукитов из лунных и мантийных земных пород, где авторы оригинальных работ отмечали присутствие Ti_2O_3). Кроме того, весь V_2O_5 (анализы из работ Parodi et al., 1989; Stähle, Koch, 2003) был пересчитан в V_2O_3 , поскольку мы считаем нахождение V^{5+} в псевдобруките кристаллохимически невероятным.

Образцы из толбачинских фумарол в основном представлены псевдобрукитом, который содержит значительные примеси компонентов $MgTi_2O_5$, $Fe^{2+}Ti_2O_5$ и Al_2TiO_5 .

Тиалитовый компонент Al_2TiO_5 присутствует во всех исследованных образцах фумарольного псевдобрукита, причем иногда количество Al значительно: более 7 мас. % Al_2O_3 (табл. 2, ан. 3). Содержание в толбачинском псевдобруките армолколитового компонента бывает еще большим, вплоть до появления составов, попадающих в поле армолколита (см. Обсуждение результатов). Так, зафиксирован образец с $M^{4+} = 1.536$ а.ф. (табл. 2, ан. 8), который отвечает уже не псевдобрукиту, а богатой Fe^{3+} и Ti разновидности армолколита с брутто-формулой $(Mg_{0.498}Fe_{0.038}^{2+}Fe_{0.874}^{3+}Al_{0.054}Ti_{1.517}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{\Sigma 3}O_5$. Распреде-

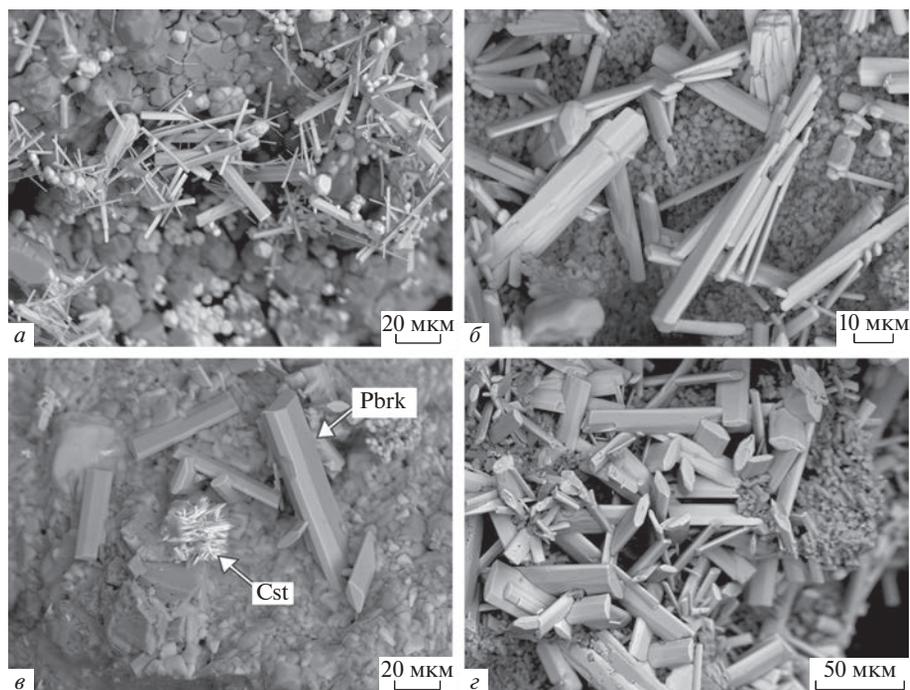


Рис. 4. Морфология кристаллов псевдобрукита из фумаролы Арсенатная: *a* – длиннопризматические до игольчатых кристаллы; *b* – расщепленные длиннопризматические кристаллы; *c* – уплощенно-призматические кристаллы (Pbrk) с касситеритом (Cst); *d* – сростки уплощенных длиннопризматических кристаллов. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Morphology of pseudobrookite crystals from fumarole Arsenatnaya: *a* – long-prismatic up to needle-shaped crystals; *b* – split long-prismatic crystals; *c* – flattened prismatic crystals (Pbrk) with cassiterite (Cst); *d* – intergrowths of flattened long-prismatic crystals. SEM (BSE) images.

ние в ней компонентов между позициями согласно принятой схеме расчета дает такую формулу: $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}_{0.464}^{3+}\text{Fe}_{0.038}^{2+})_{\Sigma 1}(\text{Ti}_{1.517}\text{Fe}_{0.410}^{3+}\text{Al}_{0.054}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 2}\text{O}_5$. Также в толбачинском псевдобруките фиксируется компонент $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, изредка в значительном количестве: в отдельных образцах расчетное содержание FeO превышает 7 мас. % (табл. 2, ан. 6). В меньших количествах (от 1 до 5 мас. % в пересчете на оксиды) установлены примеси Mn^{3+} , Sn, Cu, Zr. В концентрациях менее 1 мас. % (на оксид) встречаются Mn^{2+} , Sc, V, Cr.

По большей части исследованные кристаллы однородны по составу, лишь в редких случаях встречаются зональные кристаллы псевдобрукита размером до 0.02 мм (рис. 6). В них выделяются ядро и кайма, обогащенные высокозарядными элементами-примесями (до 1.7 мас. % SnO_2 и 1.0 мас. % ZrO_2 ; табл. 3, ан. 7, 9), тогда как промежуточные зоны характеризуются высоким содержанием Mg (до 6 мас. % MgO; табл. 3, ан. 8, 10) при относительно низких концентрациях Zr и Sn.

Методом монокристалльной рентгенографии изучены два кристалла псевдобрукита из фумаролы Арсенатная (обр. Т-8). Параметры их ромбической элементарной ячейки таковы: $a = 9.96(5)$, $b = 9.67(6)$, $c = 3.78(4)$ Å, $V = 364(5)$ Å³ и $a = 9.99(6)$, $b = 9.73(4)$, $c =$

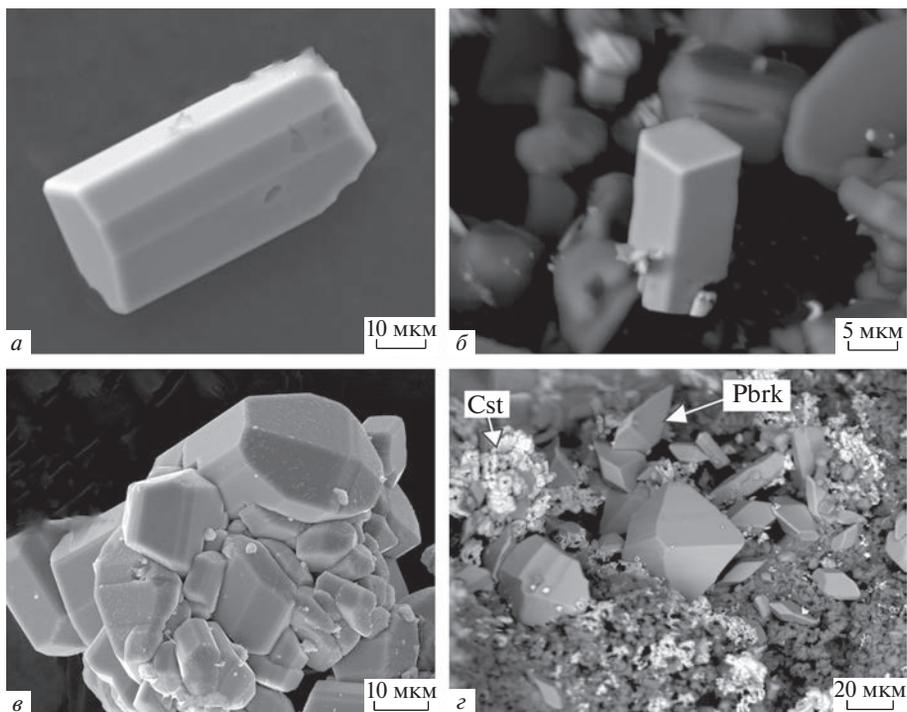


Рис. 5. Морфология кристаллов псевдобрукита из fumarole Арсенатная: *a* – сложноограненный призматический кристалл; *b* – кристалл, образованный только гранями трех пинакоидов; *c* – агрегат короткопризматических до изометричных кристаллов псевдобрукита; *d* – кристаллы бипирамидального габитуса (Pbrk) в ассоциации с касситеритом (Cst); *a*, *c* – РЭМ-изображения во вторичных электронах; *b*, *d* – в отраженных электронах.

Fig. 5. Morphology of pseudobrookite crystals from fumarole Arsenatnaya: *a* – multifaceted prismatic crystal; *b* – crystal shaped only by faces of three pinacoid; *c* – aggregate of short-prismatic, up to isometric, pseudobrookite crystals; *d* – bipyramidal crystals of pseudobrookite (Pbrk) with cassiterite (Cst); *a*, *c* – SEM (SE) images; *b*, *d* – SEM (BSE) images.

$= 3.753(16) \text{ \AA}$, $V = 365(3) \text{ \AA}^3$. Типичный химический состав этого образца дан в табл. 3 (ан. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Псевдобрукит из fumarol Толбачика

Псевдобрукит – самый распространенный собственный минерал Ti в толбачинских fumarолах. Надо отметить, что по общей массе он значительно уступает эксгалационному гематиту, в котором зачастую велико содержание титана (до 10.1 мас. % TiO₂: наши данные), так что на вопрос о том, в каком из этих двух минералов здесь сосредоточено большее количество Ti, ответить трудно. Псевдобрукит широко развит в активной fumarоле Арсенатная, а в fumarоле Ядовитая он довольно редок.

В Ядовитой псевдобрукит находится в ассоциации с гематитом и щелочными сульфатами, на которые нарастают его игольчатые кристаллы, содержащие в виде примесей Cu, V и Al (табл. 2, ан. 9).

Таблица 1. Вариации в содержаниях компонентов, установленные для минералов ряда псевдобрукит-армолколит из фумаролы Арсенатная, Толбачик**Table 1.** Variations of components in minerals of the pseudobrookite-armalcolite series from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik

Компонент	Фум. Арсенатная		
	мас. %, а.ф.*	мас. %	а.ф.
MgO, Mg		0.00**–9.05	0.000–0.498
MnO, Mn***		0.00–0.50	0.000–0.016
FeO, Fe ²⁺ ***		0.00–7.21	0.000–0.230
CuO, Cu		0.00–1.77	0.000–0.053
Al ₂ O ₃ , Al		0.08–7.14	0.004–0.326
Sc ₂ O ₃ , Sc		0.00–0.28	0.000–0.009
V ₂ O ₃ , V		0.00–0.27	0.000–0.009
Cr ₂ O ₃ , Cr		0.00–0.31	0.000–0.009
Mn ₂ O ₃ , Mn ³⁺ ***		0.00–2.51	0.000–0.073
Fe ₂ O ₃ , Fe ³⁺ ***		31.48–64.74	0.874–1.998
TiO ₂ , Ti		31.83–54.69	0.981–1.517
ZrO ₂ , Zr		0.00–1.04	0.000–0.020
SnO ₂ , Sn		0.00–1.79	0.000–0.0280

* Число атомов на формулу; ** фактически – значения ниже предела обнаружения; *** способ расчета соотношений разновалентных Fe и Mn см. в тексте.

Псевдобрукит из фумаролы Арсенатная богат разнообразными примесными компонентами, как и другие оксидные фазы здесь, например, минералы группы рутила (Сандалов и др., 2020) и шпинелиды (Рекон et al., 2018b). Главными изоморфными примесями в псевдобруките из этой фумаролы являются Mg, Fe²⁺, Al; в меньшей степени это Mn³⁺, Cu, Sn, Zr, а изредка фиксируются Mn²⁺, Cr, Sc, V. Высокое содержание Al в постмагматическом псевдобруките ранее не отмечалось в литературе. Наиболее интересной индивидуальной особенностью толбачинского псевдобрукита является повышенное содержание халькофильных элементов – Cu и Sn, которые иногда одновременно входят в него, что ранее для членов группы псевдобрукита не было зафиксировано.

В псевдобрукит из отложений фумаролы Арсенатная в значительных количествах входит компонент MgTi₂O₅ (до 9.1 мас. % MgO = 0.50 а.ф. Mg), вплоть до появления состава, отвечающего уже армолколиту с формулой (Mg_{0.498}Fe_{0.038}²⁺Fe_{0.874}³⁺Al_{0.054}Ti_{1.517}Sn_{0.013}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅ (табл. 2, ан. 8). Содержание ферропсевдобрукитового компонента в целом меньше: расчеты дают до 7.2 мас. % FeO = 0.23 а.ф. Fe (табл. 2, ан. 6). Эмпирическая формула такого псевдобрукита (Fe_{0.230}²⁺Mg_{0.152}Fe_{1.089}³⁺Al_{0.142}Ti_{1.376}Zr_{0.006})_{Σ3}O₅. Магний и двухвалентное железо входят в псевдобрукит по гетеровалентной схеме: Ti⁴⁺ + (Mg, Fe)²⁺ → 2Fe³⁺, которая часто и широко реализуется в земных псевдобрукитах в целом (рис. 7–4).

Содержание титанового компонента в эксгальционном псевдобруките бывает высоким – до 7.1 мас. % Al₂O₃ = 0.33 а.ф. Al (табл. 2, ан. 3); отметим, что чуть больше Al (7.9 мас. % Al₂O₃ = 0.34 а.ф. Al) зафиксировано только в псевдобруките из очень богатых глиноземом пород – наждаков необычного контактово-метаморфического происхождения (Smith, 1965). Вхождение алюминия, как и других трехвалентных элемен-

Таблица 2. Химический состав псевдобрукита (1–7) и армоколита (8) из активных фумарол Толбачика: анализы с максимальными содержаниями (выделены жирным шрифтом) главных и примесных компонентов для образцов из фумаролы Арсенатная и анализ типичного псевдобрукита из фумаролы Ядовитая (9)

Table 2. Chemical composition of pseudobrookite (1–7) and armalcolite (8) from active Tolbachik fumaroles: analyses with maximum contents (highlighted in boldtype) of the main components and impurities for samples from the Arsenatnaya fumarole and analysis of typical pseudobrookite from the Yadovitaya fumarole (9)

№ анализа/ образца	Фум. Арсенатная								Фум. Ядовитая
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	T4707_05	118-1_02	T6366_05	T6366_01	6360_03	T6366_02	T6366_07	Гр-241_02	P2021-4_05
Мас. %									
MgO	–	–	0.33	0.81	3.80	2.67	3.25	9.05	–
FeO	–	–	0.19	3.18	–	7.21	6.58	1.23	–
CuO	–	1.77	0.73	–	–	–	–	–	0.70
Al ₂ O ₃	0.08	3.63	7.14	2.93	0.77	3.16	4.36	1.25	5.35
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.15	0.28	–	–
V ₂ O ₃	–	0.27	–	–	–	–	–	–	0.18
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	0.31	–	–
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	2.51	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	64.74	56.95	54.22	52.90	52.29	37.91	34.93	31.48	58.26
TiO ₂	31.83	35.01	35.00	37.65	40.80	47.98	48.55	54.69	33.12
ZrO ₂	–	–	–	1.04	0.31	0.30	0.35	0.32	–
SnO ₂	1.02	–	1.79	1.42	–	–	–	0.90	–
Сумма	97.67	97.63	99.42	100.28	100.23	100.18	99.29	99.05	97.61
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O									
Mg	–	–	0.019	0.048	0.216	0.152	0.184	0.498	–
Fe ²⁺	–	–	0.006	0.104	–	0.230	0.209	0.038	–
Cu ²⁺	–	0.053	0.021	–	–	–	–	–	0.021
Al	0.004	0.171	0.326	0.135	0.035	0.142	0.196	0.054	0.250
Sc	–	–	–	–	–	0.005	0.009	–	–
V ³⁺	–	0.009	–	–	–	–	–	–	0.006
Cr	–	–	–	–	–	–	0.009	–	–
Mn ³⁺	–	–	–	–	0.073	–	–	–	–
Fe ³⁺	1.998	1.714	1.581	1.561	1.501	1.089	0.999	0.874	1.737
Ti	0.981	1.052	1.019	1.110	1.170	1.376	1.387	1.517	0.986
Zr	–	–	–	0.020	0.006	0.006	0.007	0.006	–
Sn	0.017	–	0.028	0.022	–	–	–	0.013	–

Примечание. Значения ниже предела обнаружения отмечены “–”.

тов, происходит по простой изовалентной схеме (Al, Mn, Cr, Sc, V)³⁺ → Fe³⁺. Поскольку тиалитовый компонент в большем или меньшем количестве (табл. 1) зафиксирован во всех наших образцах, данную схему замещений можно считать самой распространенной для фумарольного псевдобрукита.

Таблица 3. Химический состав псевдобрукита из фумарол Толбачика: наиболее типичные, представительные анализы (1–6) и анализы зональных кристаллов (7–10*)

Table 3. Chemical composition of pseudobrookite from Tolbachik fumaroles: the most typical, representative analyses (1–6) and analyses of zoned crystals (7–10*)

№ анализа/ образца	Представительные анализы						Кристалл 1		Кристалл 2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	T471H_02	O2021-49-2_01	O2021-29_01	TP210_01	T14_04	T8_04	T6366_01	T6366_02	T6366_04	T6366_03
Mac. %										
MgO	0.14	–	0.55	–	0.57	7.55	0.81	2.67	0.32	5.99
MnO	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
FeO	0.13	–	–	0.34	1.00	–	3.18	7.21	2.16	4.72
CuO	–	0.86	–	1.03	–	0.53	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	1.91	2.83	3.09	3.19	1.68	0.75	2.93	3.16	2.00	2.53
Sc ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	0.15	–	–
V ₂ O ₃	0.23	–	–	0.10	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	0.10	–	–	–	–	–	–
Mn ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.71	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	62.33	60.82	60.30	60.17	58.87	41.83	52.90	37.91	57.19	34.50
TiO ₂	33.30	33.75	33.32	35.30	34.85	47.46	37.65	47.98	34.91	52.79
ZrO ₂	–	–	–	0.14	0.46	0.75	1.04	0.30	0.68	0.66
SnO ₂	0.71	0.74	–	0.34	0.25	1.27	1.42	–	1.71	0.57
Сумма	98.77	99.00	97.26	100.75	97.79	100.79	100.28	100.18	99.21	102.28
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов M = 3 и 5 атомов O										
Mg	0.008	–	0.033	–	0.034	0.416	0.048	0.152	0.019	0.326
Mn ²⁺	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe ²⁺	0.004	–	–	0.011	0.034	–	0.104	0.230	0.072	0.144
Cu ²⁺	–	0.026	–	0.030	–	0.015	–	–	–	–
Al	0.090	0.133	0.146	0.147	0.080	0.033	0.135	0.142	0.095	0.109
Sc	–	–	–	–	–	–	–	0.005	–	–
V ³⁺	0.007	–	–	0.003	–	–	–	–	–	–
Cr	–	–	–	0.003	–	–	–	–	–	–
Mn ³⁺	–	–	–	–	–	0.020	–	–	–	–
Fe ³⁺	1.877	1.821	1.818	1.764	1.784	1.164	1.561	1.089	1.723	0.949
Ti	1.001	1.009	1.003	1.034	1.055	1.319	1.110	1.376	1.051	1.451
Zr	–	–	–	0.003	0.009	0.014	0.020	0.006	0.013	0.012
Sn	0.011	0.012	–	0.005	0.004	0.019	0.022	–	0.027	0.008

* Анализы 7 и 9 отражают состав ядер зональных кристаллов, а анализы 8 и 10 характеризуют состав промежуточных зон таких кристаллов (см. рис. 6 и текст).

Таблица 4. Химический состав псевдобрукита: представительные анализы образцов из вулканических (кроме Толбачика) и техногенных объектов (наши данные)**Table 4.** Chemical composition of pseudobrookite: representative analyses of samples from volcanic (except Tolbachik) and technogene localities (our data)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ анализа/ образца	89239_02	87953_01	61647_02	P2021-03_01	89546_04	P2021-05_01	36061_03	89557_01	6288_01	P2021-06_04	P2021-1_02
№ символа**	6	8	7	12	5	10	9	3	4	11	13
№ ММФ***	1-89239	1-87953	1-61647		1-89546		1-36061	1-89557	1-6288		

Мас. %

MgO	—*	—	—	0.36	2.03	5.35	6.01	1.24	4.34	5.82	1.09
MnO	0.27	0.33	0.36	—	0.44	—	—	0.46	0.46	0.35	0.26
FeO	—	—	—	0.02	3.19	—	—	9.44	3.00	3.79	9.94
Al ₂ O ₃	0.91	1.74	1.12	6.69	—	1.13	0.75	—	0.89	0.79	2.29
Sc ₂ O ₃	0.15	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	0.22
V ₂ O ₃	—	—	0.17	—	—	—	0.52	—	1.80	—	0.57
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.06
Mn ₂ O ₃	5.67	6.15	5.66	—	—	0.60	0.48	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	59.19	58.70	58.25	57.32	53.64	46.91	45.65	42.34	41.11	37.61	35.60
TiO ₂	31.38	30.72	30.90	35.05	42.80	43.71	46.62	48.16	47.17	51.08	46.21
ZrO ₂	—	—	—	0.56	0.32	0.68	0.81	—	—	1.07	0.57
Nb ₂ O ₅	1.68	2.59	1.98	—	—	—	—	—	—	—	0.35
Сумма	99.24	100.23	98.54	100.00	102.42	98.38	100.84	101.64	98.77	100.52	97.15

Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 3$ и 5 атомов O

Mg	—	—	—	0.021	0.115	0.306	0.334	0.071	0.248	0.324	0.065
Mn ²⁺	0.009	0.011	0.012	—	0.014	—	—	0.015	0.015	0.011	0.009
Fe ²⁺	—	—	—	0.001	0.102	—	—	0.303	0.096	0.119	0.330
Al	0.043	0.082	0.053	0.303	—	0.051	0.033	—	0.040	0.035	0.107
Sc	0.005	—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	0.008
V ³⁺	—	—	0.006	—	—	—	0.016	—	0.055	—	0.018
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.002
Mn ³⁺	0.173	0.186	0.174	—	—	0.018	0.014	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.791	1.756	1.774	1.655	1.538	1.353	1.282	1.223	1.186	1.058	1.064
Ti ⁴⁺	0.948	0.918	0.940	1.011	1.225	1.259	1.307	1.389	1.359	1.434	1.380
Zr ⁴⁺	—	—	—	0.010	0.006	0.013	0.015	—	—	0.019	0.011
Nb ⁵⁺	0.031	0.047	0.036	—	—	—	—	—	—	—	0.006

* В табл. 3–4 значения ниже предела обнаружения отмечены “—”. ** Номер символа в условных обозначениях к рис. 6: 6–8 – Томас Рэйдж (Юта, США), 12 – Копейск (Ю. Урал), 5 – Лемоло Лейк (Орегон, США), 10 – Южный Израиль, 9 – Арани-Хеги (Венгрия), 3 – Саммит Рок (Орегон, США), 4 – ст. Лермонтовка (Сахалин), 11 – Урои (Румыния), 13 – Эммельберг (Айфель, Германия). *** Номер образца в коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

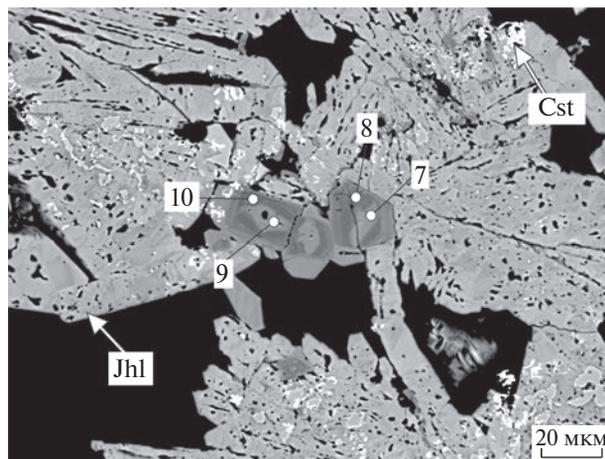


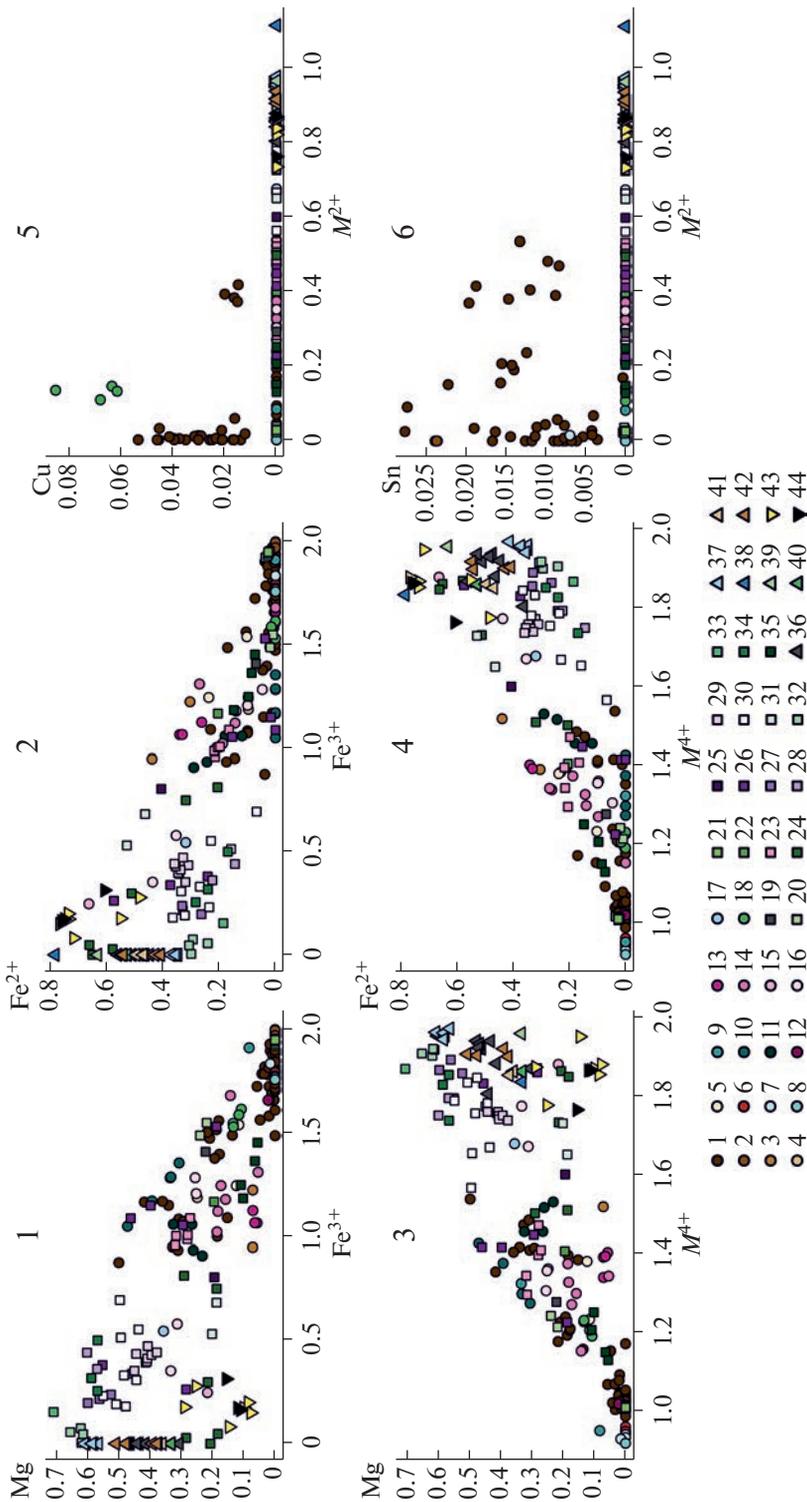
Рис. 6. Зональные кристаллы псевдобрукита на йохиллерите (Jhl) с касситеритом (Cst) из фумаролы Арсенатная. Точки № 7–10 соответствуют номерам анализов в табл. 3 (кристаллы 1 и 2). РЭМ-изображение в отраженных электронах.

Fig. 6. Zoned pseudobrookite crystals on johillerite (Jhl) with cassiterite (Cst) from the Arsenatnaya fumarole. Points N 7–10 correspond to numbers of analyses in Table 3 (crystals 1 and 2). SEM (BSE) image.

Индивидуальной особенностью состава псевдобрукита из фумарол Толбачика является нередко встречающаяся примесь халькофильных элементов — Cu и Sn (до 1.8 мас. % каждого из них, в пересчете на оксиды: табл. 1; табл. 2, ан. 2, 3), причем они иногда одновременно входят в этот минерал (табл. 2, ан. 2, 4, 6). Статистика анализов показывает, что в этом случае они замещают трехвалентное железо по гетеровалентной схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, олово может замещать титан по простой изовалентной схеме: $\text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Эмпирическая формула образца с максимальным зафиксированным содержанием меди такова: $(\text{Cu}_{0.053}\text{Fe}_{0.209}^{2+}\text{Fe}_{1.714}^{3+}\text{Al}_{0.171}\text{V}_{0.009}\text{Ti}_{1.052})_{\Sigma 3}\text{O}_5$, а образца с максимальным содержанием олова — $(\text{Mg}_{0.019}\text{Cu}_{0.021}\text{Fe}_{0.006}^{2+}\text{Fe}_{1.581}^{3+}\text{Al}_{0.326}\text{Ti}_{1.019}\text{Sn}_{0.028})_{\Sigma 3}\text{O}_5$.

В псевдобрукитах из других объектов примеси олова и меди встречаются крайне редко (рис. 5–7) и только в образцах из полостей в вулканиках (Lufkin, 1976; Jensen, 1985; наши данные). Так, максимальное известное содержание CuO в псевдобруките достигает 2.9 мас. % = 0.09 а.ф. Cu (базальты Фарерских островов, Атлантический океан: Jensen, 1985), что несколько больше значения для толбачинского минерала; примесь олова достигает 1.5 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.02$ а.ф. (риолиты Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), что меньше установленного нами значения в псевдобруките из Арсенатной.

Иногда оловосодержащие толбачинские кристаллы псевдобрукита концентрически зональны. Ядро и кайма у них обогащены Sn и Zr, а промежуточные зоны характеризуются низкими содержаниями этих компонентов и высокой концентрацией Mg (табл. 3, ан. 7–10; рис. 6). Интересно, что ранее подобная зональность наблюдалась нами у кристаллов гематита из фумарол Толбачика (Сандалов и др., 2019). Вероятно, она отражает изменение во времени концентраций редких элементов (Sn, Zr) в вулканическом газе. Устойчивые и достаточно значительные содержания Cu и Sn в фумарольном псевдобруките позволяют выделить медистую и оловянную разновидности этого минерала и говорить о том, что эти примеси типоморфны для псевдобрукита из фумарол окислительного типа с “рудной” специализацией.



←
Рис. 7. Соотношения главных компонентов и примесных халькофильных элементов – Cu и Sn (в атомах на формулу) в минералах группы псевдобрукита из объектов разных геолого-генетических типов; $M^{4+} = \text{Ti} + \text{Zr} + \text{Sn}$, $M^{2+} = \text{Fe} + \text{Mg}$.

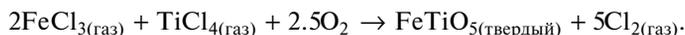
Fig. 7. Ratios of the main components and admixtures of chalcophile elements – Cu and Sn (in *a.p.f.u.*) in pseudobrookite-group minerals from objects of different geological-genetic types.

Кружки (приповерхностные образования): 1 – фумаролы Арсенатная и Ядовитая, Толбачик (наши данные), 2 – риолиты (Блэк Рэйндж, Нью-Мексико, США: Lufkin, 1976), 3 – андезиты (Саммит Рок, Орегон, США: наши данные), 4 – вулканы (ст. Лермонтовка, Сахалин; наши данные), 5 – андезиты (Лемоло Лэйк, Орегон, США: наши данные), 6 – палеофумарольные отложения в риолитах (Мэннэрс Сэйт, Томас Рэйндж, США: наши данные), 7 – то же (Томас Рэйндж, США), 8 – риолиты (Кьюбик Клэйм, Томас Рэйндж, США: наши данные), 9 – трахиандезиты (Арани-Хеги, Венгрия: наши данные), 10 – базальтовый шлак (Южный Израиль: наши данные), 11 – трахиандезиты (Урои, Румыния: наши данные), 12 – горелый террикон шахты № 45 (г. Копейск, Южный Урал: наши данные), 13 – палеофумаролы (Эммельберг, Айфель, Германия: наши данные), 14 – трахитовый поток (вулканический комплекс Вико, Лацио, Италия: Parodi et al., 1989), 15 – горелые угольные терриконы (г. Копейск: Чесноков и др., 1998), 16 – толеитовые базальты (магматическая провинция Кару, Южная Африка: Sawthorn, Biggar, 1993), 17 – базальты (магматическая провинция Кару: Knorring, Cox, 1961), 18 – базальты (Фарерские острова, Атлантический океан: Jensen, 1985). *Квадраты (относительно глубинные породы):* 19 – лампроиты (Минас Нуэстра Сеньора дель Кармен, Ла Селья, Хумилья, Мурсия, Испания: наши данные), 20 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: наши данные), 21 – эписиениты (плутон Найн Майл, Висконсин, США: Buchholz et al., 2016), 22 – тингуайты (щелочной комплекс Катценбукель, Южная Германия: Stähle, Koch, 2003), 23 – сиениты (там же: Stähle, Koch, 2003), 24 – силлиманит-содержащий ксенолит из нижней коры (Центральная Мексика: Nayob, Essene, 1995), 25 – лампроиты (Лос Nietos, Альхорра, Испания: Кажева и др., 2021), 26 – лампроиты (Хумилья, Мурсия: Brigatti et al., 1993), 27 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Sharygin et al., 1998), 28 – лампроиты (Смоки Бьютт, Монтана, США: Velde, 1975), 29 – габбро-норит-долериты (Балаклава, Крым: Спиридонов и др., 2019); 30 – пикриты (магматическая провинция Кару: Sawthorn, Biggar, 1993); 31 – лампроиты (Канкарик, Испания: Contitini et al., 1993), 32 – измененные гардбургитовые ксенолиты (архипелаг Кергелен, Индийский океан: Gregoire et al., 2000), 33 – кимберлиты (трубка Ягерсфонтейн, Южная Африка: Haggerty, 1983), 34 – включения в хромшпинелиде из ультраосновного ортокумулята (Южный Хоггар, Алжир: Lorand, Cottin, 1987), 35 – контактово-метаморфические наждаки (Ситиан Слоуиг, Аргайлшир, Шотландия: Smith, 1965). *Треугольники (лунные породы):* 36 – микробрекчия (Anderson et al., 1970), 37 – лунный метеорит Northwest Africa 8182 (Zhang et al., 2020), 38 – лунный метеорит Dhofar 280 (Nazarov et al., 2012), 39 – лунные анортозиты и троктолиты (Луна-20: Brett et al., 1973), 40 – лунные породы (Cameron, 1970), 41 – лунные высокотитанистые базальты (Stanin, Taylor, 1980), 42 – реголитовая брекчия (Haggerty, 1973). *Перевернутые треугольники (импактные образования):* 43 – импактные стекла (кратер Рис, Бавария, Германия: ElGoresy, Chao, 1976), 44 – техногенные импактные стекла (Семипалатинский ядерный полигон, Казахстан: Vlasova et al., 2022).

Скандий является еще одним примесным компонентом, установленным только в фумарольном псевдобруките, причем из разных объектов (Frondele, 1970; наши данные: табл. 4, ан. 3, 11). В толбачинском псевдобруките содержание Sc_2O_3 достигает 0.3 мас. % = 0.01 а.ф.; формула такого псевдобрукита: $(\text{Mg}_{0.184}\text{Fe}_{0.209}^{2+}\text{Fe}_{0.999}^{3+}\text{Al}_{0.196}\text{Sc}_{0.009}\text{Cr}_{0.009}\text{Ti}_{1.387}\text{Zr}_{0.007})_{\Sigma 3}\text{O}_5$.

Морфология и размер кристаллов псевдобрукита могут указывать на конкретные физико-химические условия образования данного минерала. Так, в работе (Gennari et al., 1998) приведены результаты синтеза фазы $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ со структурой псевдобрукита в атмосфере хлора, аргона или воздуха при температуре 850 и 950 °С и времени нагрева 1, 4 и 24 ч. При этом в некоторых опытах реагенты (TiO_2 и Fe_2O_3) закладывались в виде смеси (№ 1), а в других – по отдельности (№ 2). Разнообразные по морфологии кристаллы псевдобрукита (игольчатые, таблитчатые, длиннопризматические) образовались только в атмосфере хлора, причем их размер зависел от времени нагрева и температуры только в системе № 2. Самые крупные (до 0.6 мм) и хорошо ограниченные длиннопризматические кристаллы псевдобрукита сформировались при 950 °С и нагреве в

течение 24 ч (№ 2), тогда как при 850 °С и времени нагрева 4 ч размер кристаллов варьировал от 0.008 до 0.02 мм. Наиболее вероятная реакция образования псевдобрукита в атмосфере хлора, по данным (Gennari et al., 1998):



В окислительных фумаролах Толбачика псевдобрукит скорее всего формировался в схожих температурных условиях: не ниже 500 °С (данные наших прямых измерений в фумароле Арсенатная), но ниже 900–950 °С – это измеренная температура самых горячих газов, выделявшихся из лавовых потоков Второго конуса СП БТТИ в процессе извержения; эти газы имели в своей основе разогретый водяной пар, и в них в значительном количестве присутствовал HCl (Меняйлов, 1980). Так как псевдобрукит установлен в ассоциации с фумарольными безводными арсенатами и часто является по отношению к ним более поздним минералом, то, согласно оценкам в работе (Pekov et al., 2018a), верхняя температурная граница образования псевдобрукита могла находиться около 700–750 °С.

В данном диапазоне температур при давлении, близком к атмосферному, имел место процесс газовой-метасоматического изменения базальта. Из вмещающей породы выщелачивались Mg, Al, Sc, Cr, Mn, Zr и Ti (переносимый, возможно, в виде TiOCl₂ и TiCl₄; Чураков и др., 2000), участвовавшие в фумарольном минералообразовании. Халькофильные компоненты (Cu и Sn) и V скорее всего привносились в систему горячим вулканическим газом, а источник Fe, вероятно, был смешанный.

Благодаря столь специфическим условиям фумарольного минералообразования толбачинский псевдобрукит находится в необычных, экзотических для него минеральных ассоциациях: с водорастворимыми щелочными сульфатами и хлоридами – арканитом, лангбейнитом, сильвином, галитом, с безводными арсенатами (йохиллитом, тилазитом, свабитом) и с сильно обогащенными медью оксидами группы шпинели – Cu-разновидностями шпинели и ганита и купрошпинелью.

Вариации состава главных компонентов в минералах группы псевдобрукита

Серии твердых растворов между синтетическими Fe³⁺–Fe²⁺–Mg–Ti-, Mg–Al–Ti- и Fe²⁺–Ti³⁺–Ti⁴⁺-оксидами со структурой псевдобрукита хорошо изучены, и подробная сводка приведена в работе (Bowles, 1988). У природных псевдобрукитов в системе Fe²⁺–Fe³⁺–Mg–Ti наблюдается непрерывный ряд между Fe₂³⁺TiO₅ и Fe_{0.5}Mg_{0.5}Ti₂O₅, тогда как анализ образцов, близких к крайним Mg- или Fe²⁺ членам системы, не отмечено (Bowles, 1988; Nayob, Essene, 1995).

Нами изоморфизм в группе псевдобрукита исследован на материале 203 опубликованных и оригинальных анализов, рассматриваемых как корректные согласно приведенным выше критериям. Эти анализы подразделены на 44 группы. 88 полученных нами анализов распределены по 12 группам, каждая из которых соответствует одному геологическому объекту. Остальные 32 группы отражают состав псевдобрукитов из литературных источников, и каждая группа соответствует одному или серии (см. Приложение) опубликованных составов псевдобрукитов из одного геологического объекта [исключения: на две группы разделены составы псевдобрукита из работы (Sthle, Koch, 2003), авторы которой выделяют псевдобрукит из тингуаитов и сиенитов, а также составы армоколита (Cawthorn, Biggar, 1993) из пикритов и базальтов; также разделены на две группы анализы псевдобрукитов из лампроитов Смоки Бьютт (США), представленные в работах (Velde, 1975) и (Sharygin et al., 1998)]. Помимо земных и лунных псевдобрукитов, в эту подборку также включены техногенные фазы из горелых угольных терриконов г. Копейска на Южном Урале (Чесноков и др., 1998; наши данные) и из стекол, образовавшихся в результате ядерных испытаний на Семипалатин-

ском полигоне в Казахстане (Vlasova et al., 2022). Все природные и техногенные псевдобрукиты в зависимости от генезиса были подразделены на 4 типа: (1) *глубинные*, из следующих типов пород: лампроиты, тингуаиты, пикриты, сиениты, эписиениты, габбро-норит-долериты, коровые и мантийные ксенолиты, кимберлиты, контактово-метаморфические наждаки; (2) *приповерхностные*, которые обнаружены в полостях в потоках базальтов, риолитов, андезитов, трахиандезитов, в отложениях современных вулканических фумарол и палеофумарол, а также техногенные фазы со структурой псевдобрукита из горелых угольных отвалов; (3) *лунные*, установленные в лунных породах (включая лунные метеориты); (4) *импактные*, из стекол, образовавшихся в результате ударного метаморфизма, в т.ч. техногенных, возникших при ядерных взрывах. “Привязка” анализов к геолого-генетическим типам и конкретным объектам дана в легенде к рис. 7.

Составы всех образцов нанесены на треугольные диаграммы в координатах $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5\text{--Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$ (рис. 8); на центральной комбинированной диаграмме также показаны используемые нами формальные границы полей минеральных видов. Так, поле псевдобрукита ограничено отрезком, разделяющим диаграмму в соотношениях $2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} : 1\text{Mg}^{2+}$; граница ферропсевдобрукит–армолколит определена по простому соотношению $\text{Fe}_{50}^{2+}\text{Mg}_{50}$. Двойные диаграммы (рис. 7, 1–4) иллюстрируют соотношения видообразующих компонентов (в а.ф.) в псевдобрукитах из разных объектов. На треугольных диаграммах видно, что члены группы, образовавшиеся в приповерхностных условиях, в большинстве случаев попадают в поле, отвечающее минеральному виду псевдобрукиту с формулой конечного члена $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ и характеризуются максимальным содержанием Fe_2O_3 – до 66.4 мас. % = 1.99 а.ф. Fe^{3+} (Lufkin et al., 1976), что связано с высокоокислительной обстановкой минералообразования. Лунные псевдобрукиты, наоборот, располагаются вдоль линии составов $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$, концентрируясь в области приблизительно $\text{Fe}_{75}^{2+}\text{Mg}_{25}\text{--Fe}_{25}^{2+}\text{Mg}_{75}$, и характеризуются максимальным содержанием Ti – до 72.5 мас. % TiO_2 = 1.96 а.ф. Ti (Zhang et al., 2020); для данной группы характерно отсутствие Fe^{3+} по причине резко восстановительных условий формирования минералов. Все члены импактной группы лежат в поле ферропсевдурокита – в них отмечено максимальное содержание FeO – до 23.7 = 0.77 а.ф. Fe (ElGoresy, Chao, 1976) или 23.9 мас. % = 0.76 а.ф. Fe (Vlasova et al., 2022) при низкой концентрации MgO (1.3 мас. % = 0.08 а.ф. Mg и 1.9 мас. % = 0.11 а.ф. Mg соответственно). Псевдобрукиты из группы глубинных объектов достаточно равномерно распределяются между полями псевдобрукита, ферропсевдурокита и армолколита, что обусловлено большим разнообразием пород и, соответственно, широким диапазоном физико-химических условий (в первую очередь, в части окислительно-восстановительного режима) формирования минералов.

Состав примесей в минералах группы псевдобрукита

Состав примесей в псевдобрукитах довольно разнообразен. Так, примеси Cu, Mn, Sc, Cr, V, REE (Ce и Y), Sn, Zr, Hf, Nb, Ta в концентрации не менее 0.1 мас. % соответствующего оксида отмечены в псевдобрукитах из разных геолого-генетических групп. Также в количествах более 0.5 мас. % оксида отмечались примеси K, Na, Ca и Si, однако в настоящей статье мы не будем рассматривать примеси этих петрогенных компонентов (отметим ниже лишь Ca при обсуждении “Cr-Zr-Ca-армолколита”), поскольку их вхождение в структуру псевдобрукита кристаллохимически маловероятно, и скорее всего присутствие этих компонентов в анализах членов данной группы связано с механическими примесями других минералов.

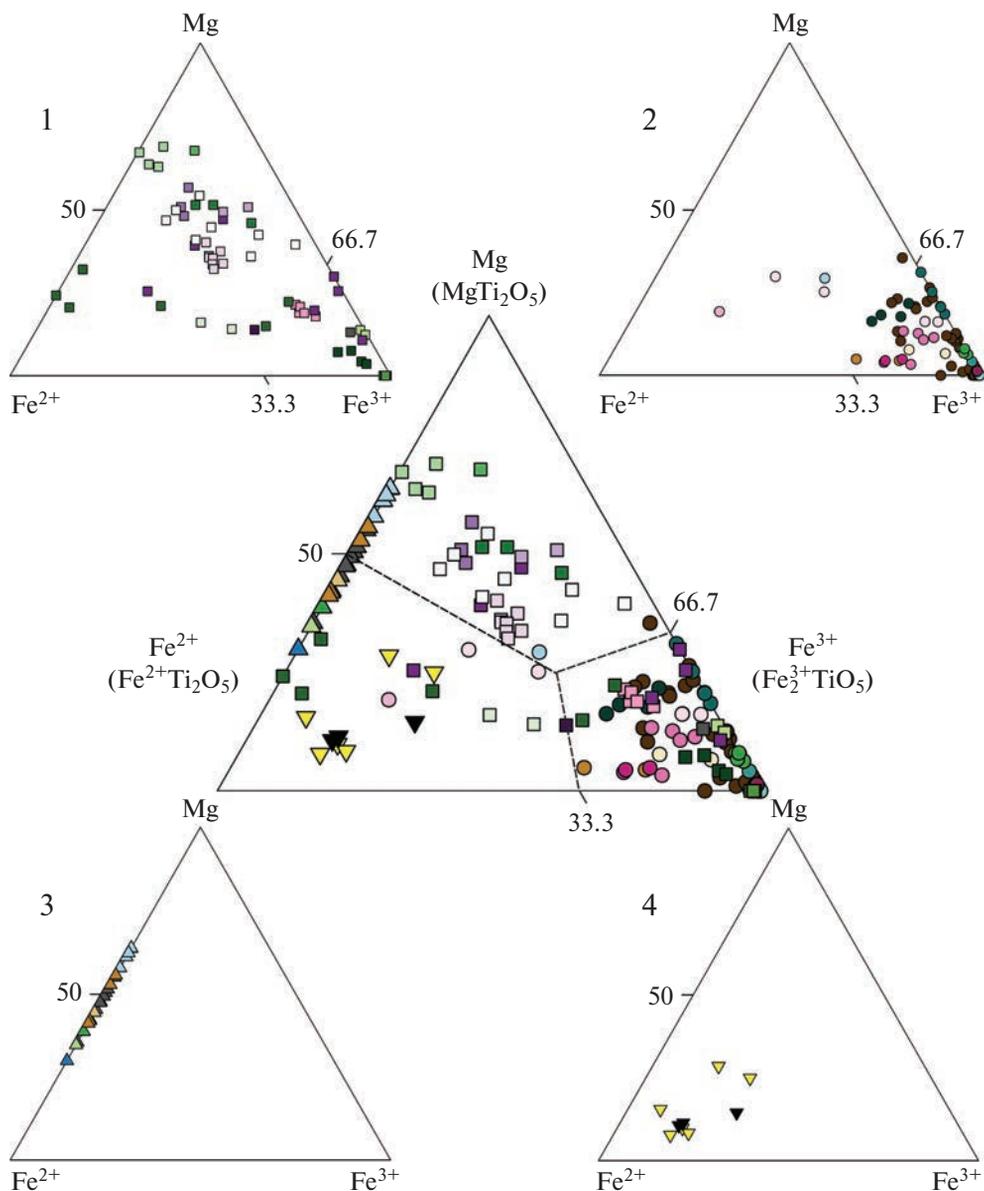


Рис. 8. Химический состав главных компонентов в минералах группы псевдобрукита из разных геолого-генетических типов: 1 – относительно глубокие породы (интрузивные, субвулканические и метаморфические породы разных типов), 2 – приповерхностные образования (вулканические породы, отложения фумарол, техногенные образования), 3 – лунные породы; 4 – импактные образования. В центре дана комбинированная диаграмма, где пунктирными линиями обозначены используемые в настоящей статье формальные границы полей минеральных видов: псевдобрукита, “ферропсевдобрукита” и армалколита. Условные обозначения см. рис. 7.

Fig. 8. Chemical composition of major components in pseudobrookite-group minerals from occurrences of different geological and genetic types: 1 – relatively deep rocks (intrusive, subvolcanic and metamorphic rocks of various types), 2 – near-surface formations (volcanic rocks, fumarole deposits, technogenic objects), 3 – lunar rocks; 4 – impact formations. In center – the combined diagram in which dotted lines indicate formal boundaries between fields of mineral species used in this article: pseudobrookite, “ferropseudobrookite”, and armalcolite. For legend see Fig. 7.

Медь в псевдобруките была впервые зафиксирована в образцах из базальтовых лавовых потоков на Фарерских островах (Jensen, 1982); более детальные исследования (Jensen, 1985) показали, что этот псевдобрукит образовался в результате реакции разложения ильменита. Он содержит от 1 до 3 мас. % CuO (0.03 и 0.09 а.ф. Cu соответственно). Также в нем обнаружены включения (от 1 до 10 мкм) гематита, содержащего более 5 мас. % CuO. Рентгенографического исследования этих образцов псевдобрукита не проводилось, и не совсем ясно, является ли медь изоморфной примесью в нем, или же при анализе псевдобрукита были захвачены включения медьсодержащего гематита. Других случаев присутствия в псевдобрукитах меди в сколь-либо значимом количестве не отмечено. Не удалось найти в литературе и сведений о синтетическом соединении CuTi_2O_5 со структурой псевдобрукита, что может быть связано с его термодинамической нестабильностью в системе $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{TiO}_2$, где при высоких температурах (845–1045 °С) в атмосфере воздуха или O_2 стабильны лишь CuO и TiO_2 (Skapski, 1963).

Другой халькофильный элемент – олово – был ранее установлен в значительном количестве только в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах Блэк Рэйндж: содержание SnO_2 в нем достигает 1.5 мас. % = 0.02 а.ф. Sn (Lufkin, 1976). Также в этих образцах псевдобрукита отмечено до 2.5 мас. % MnO_2 , что при нашем пересчете этого анализа соответствует 1.9 мас. % $\text{MnO}_2 = 0.05 \text{ Mn}^{4+}$ и 0.5 мас. % $\text{Mn}_2\text{O}_3 = 0.02$ а.ф. Mn^{3+} . Нами зафиксировано 0.4 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.01$ а.ф. Sn в псевдобруките из палеофумарольных отложений в риолитах хр. Томас Рэйндж (Юта, США).

Марганец не является редкой примесью в псевдобрукитах. Чаще всего этот элемент присутствует в двухвалентной форме: максимальное содержание MnO зафиксировано в ферропсевдобруките из импактных стекол кратера Рис (Бавария, Германия) – до 2.6 мас. % MnO = 0.09 а.ф. Mn^{2+} (ElGoresy, Chao, 1976). В псевдобруките из сиенитов щелочного массива Катценбукель (Германия) тоже отмечено высокое содержание MnO – до 1.3 мас. % = 0.04 а.ф. Mn^{2+} (Stähle, Koch, 2003). Нами установлено высокое содержание Mn^{3+} в образцах псевдобрукита из пустот в риолитах хр. Томас Рэйндж (табл. 4, ан. 1–3) – от 2.6 до 6.2 мас. % Mn_2O_3 (0.08 и 0.19 а.ф. Mn^{3+} соответственно). Присутствие трехвалентного марганца в этом псевдобруките хорошо согласуется с минеральным парагенезисом: здесь же обычен биксбиит $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$.

Примесь титанового компонента Al_2TiO_5 в том или ином количестве присутствует в большинстве образцов псевдобрукита, ферропсевдобрукита и армолколита как из лунных, так и из земных образцов. Максимальное содержание Al_2O_3 – до 7.9 мас. % = 0.34 а.ф. Al – зафиксировано в псевдобруките из имеющих контактово-метаморфическое происхождение специфических наждаков Ситиан Слоуиг (Аргайлшир, Шотландия), который находится в ассоциации с корундом, шпинелью, магнетитом, кордиеритом, муллитом, санидином (Smith, 1965). Такое высокое содержание Al в псевдобруките, несомненно, является следствием его нахождения в составе богатых глиноземом пород. Значительная концентрация алюминия (6.7–6.8 мас. % Al_2O_3 = 0.30 а.ф. Al) установлена нами в псевдобруките из горелого угольного террикона шахты № 45 в г. Копейске (табл. 2, ан. 4).

Примесь ванадия в псевдобрукитах встречается нечасто, но иногда значительна: до 4 мас. % V_2O_5 (отметим, что у псевдобрукита есть формульный аналог с другой структурой – моноклинный бердесинскиит $\text{V}_2^{3+}\text{TiO}_5$; Bernhardt et al., 1983). Максимальное содержание V зафиксировано в псевдобруките из санидинитового ксенолита в трахитовом потоке в пределах молодого вулканического комплекса Вико (Лацио, Италия), однако авторы этой находки (Parodi et al., 1989) почему-то посчитали ванадий в этом минерале пятивалентным и привели цифры до 4.4 мас. % V_2O_5 ; при нашем пересчете

этому значению соответствует 3.6 мас. % $V_2O_3 = 0.11$ а.ф. V^{3+} . В этом же псевдобруките указан Hf в количестве до 0.5 мас. % $HfO_2 = 0.01$ а.ф. Hf, однако стоит отметить, что цирконий при этом отсутствует. Близкое содержание ванадия (до 3.2 мас. % $V_2O_3 = 0.10$ а.ф. V^{3+}) установлено в ферропсевдобруките из силлиманитсодержащих парагенейсовых ксенолитов из вулканического шлакового конуса в провинции Эль Торо, Центральная Мексика (Hayob, Essene, 1995). Содержание V_2O_3 на уровне 1–2 мас. % (до 0.05 а.ф. V^{3+}) наблюдается в армолколите из габбро-норит-долеритов Крыма (Спиридонов и др., 2019).

Редкоземельные элементы, в первую очередь, Ce и Y характерны для лунных псевдобрукитов. Так, максимальное содержание Y отмечено в ферропсевдобруките из реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 0.5 мас. % $Y_2O_3 = 0.01$ а.ф. Y, а концентрация Ce_2O_3 достигает 0.1 мас. % = 0.001 а.ф. Ce^{3+} в лунных анортозитах (Brett et al., 1973); однако максимальное содержание Ce_2O_3 (0.2 мас. % = 0.002 а.ф. Ce^{3+}) установлено в армолколите из измененных гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен в Индийском океане (Gregoire et al., 2000).

Специфический аносовитовый компонент $Ti_2^{3+}TiO_5$ в качестве примеси характерен в большинстве случаев для ферропсевдобрукита-армолколита из лунных пород (Anderson et al., 1970; Haggerty, 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020), а на Земле фиксируется в псевдобруките из ксенолитов нижней коры (Hayob, Essene, 1995). При нашем методе пересчета максимальное содержание Ti_2O_3 оказывается в лунном армолколите (Anderson et al., 1970) – до 8.7 мас. % = 0.26 а.ф. Ti^{3+} . Содержание аносовитового компонента в нижнекоровых ксенолитах невелико – до 0.7 мас. % $Ti_2O_3 = 0.02$ а.ф. Ti^{3+} (Hayob, Essene, 1995).

Изредка в псевдобруките встречается примесь скандия. Первая находка Sc-содержащего псевдобрукита сделана К. Фронделом (1970) в пневматолитовых ассоциациях (по нашему мнению, это отложения палеофумарол) в риолитах хр. Томас Рэйндж: в нем отмечено 0.73 мас. % Sc_2O_3 , однако полный химический анализ этого псевдобрукита не был опубликован. Годом позже вышла в свет работа И. Ито, в которой охарактеризована синтезированная ее автором полная серия твердых растворов $Fe_2^{3+}TiO_5-Sc_2TiO_5$ со структурой псевдобрукита (Ito, 1971). В наших образцах из риолитов хр. Томас Рэйндж (табл. 4, ан. 1, 3) установлено до 0.2 мас. % $Sc_2O_3 = 0.01$ а.ф. Sc; аналогичное содержание Sc зафиксировано нами для псевдобрукита из палеофумарол Айфеля в Германии (табл. 4, ан. 11).

Нетривиальным является вопрос об изоморфной емкости псевдобрукитов в отношении Cr, Zr и Ca. Согласно литературным данным, по отдельности Cr и Zr зафиксированы в псевдобруките в следующих количествах: до 3.0 мас. % Cr_2O_3 и до 4.0 мас. % ZrO_2 , а вхождение в структуру армолколита такого крупного катиона как Ca ограничивается 1 мас. % CaO (Zhang et al., 2020). Согласно другим данным (Friel et al., 1977), кальций вообще не может входить в структуру армолколита или псевдобрукита. В литературе неоднократно упоминался т.н. “Cr-Zr-Ca-армолколит” (например, Steele, Smith, 1972; Contini et al., 1993; Gregoire et al., 2000; полную сводку см. у Zhang et al., 2020), содержащий каждый из обсуждаемых элементов в количестве более 1 мас. %. А. Чжан с соавторами недавно показали, что образцы такого “армолколита” на самом деле являются лаврингитом, минералом с упрощенной формулой $(Ca,Ce,La)(Zr,Fe)(Mg,Fe)_2(Ti,Fe,Cr,Al)_{18}O_{38}$ из группы кричтонита (Zhang et al., 2020).

Максимальное содержание хрома установлено в армолколите из пикритов магматической провинции Кару, Южная Африка (до 3.2 мас. % $Cr_2O_3 = 0.09$ а.ф. Cr: Sawthorn, Biggar, 1993) и ксенолитов архипелага Кергелен (до 3.0 мас. % $Cr_2O_3 = 0.08$ а.ф.

Cr: Gregoire et al., 2000). Высокое содержание Cr (1–3 мас. % Cr_2O_3 = до 0.07 а.ф. Cr) характерно для членов ряда ферропсевдобрукит-армолколит из многих лунных пород (Anderson et al., 1970; Brett et al., 1973; Haggerty et al., 1973; Stanin, Taylor, 1980; Zhang et al., 2020) и некоторых лампроитов (Velde, 1975; Brigatti et al., 1993; Sharygin et al., 1998) и кимберлитов (Haggerty, 1983). Максимальное содержание циркония отмечено в ферропсевдобруките из лунной реголитовой брекчии (Haggerty, 1973) – до 3.9 мас. % ZrO_2 = 0.07 а.ф. Zr. Меньшее, но все равно достаточно высокое содержание этого элемента (1.7 мас. % ZrO_2 = 0.03 а.ф. Zr) зафиксировано в псевдобруките из лампроитов Испании (Brigatti et al., 1993), а 1.1 мас. % ZrO_2 = 0.02 а.ф. Zr установлено нами в псевдобруките из трахиандезитов Урой в Румынии (табл. 4, ан. 10), то есть из места первой находки (type locality) этого минерала.

Также в минералах группы псевдобрукита отмечены примеси Nb и, существенно реже, Ta. Так, в сиенитах Катценбукеля (Stähle, Koch, 2003) обнаружен Nb-содержащий псевдобрукит – до 8.6 мас. % Nb_2O_5 = 0.15 а.ф. Nb^{5+} , где ниобий входит по гетеровалентной схеме $\text{Nb}^{5+} + (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$. Достаточно высокое содержание ниобия (до 2.6 мас. % = 0.05 а.ф. Nb: табл. 4, ан. 2) установлено нами в псевдобруките из риолитов Томас Рэйндж. До 0.7 мас. % Nb_2O_5 = 0.01 а.ф. Nb отмечено в ферропсевдобруките из лунных пород (Haggerty, 1973). Содержание тантала в псевдобруките невелико – до 0.1 мас. % Ta_2O_5 = 0.001 а.ф. Ta. Эта примесь отмечена в минерале из эписиенитов гранитного плутона Найн Майл, Висконсин, США (Buchholz et al., 2016), а также в образцах армолколита из измененных гарцбургитовых ксенолитов архипелага Кергелен (Gregoire et al., 2000) и кимберлитов трубки Ягерсфонтейн в ЮАР (Haggerty, 1983).

Таким образом, в минералах группы псевдобрукита реализуются, с разными пределами замещений, как простые изовалентные схемы изоморфизма $M_2^{2+} \rightarrow M_1^{2+}$, $M_2^{3+} \rightarrow M_1^{3+}$ и $M^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, так и гетеровалентные схемы: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2M_1^{3+}$, $(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + M^{2+} \rightarrow M^{4+} + M^{3+}$, где $M^{2+} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cu}$; $M^{3+} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Sc}, \text{REE}$; $M^{4+} = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые охарактеризован псевдобрукит из отложений активных высокотемпературных фумарол окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке. В фумароле Арсенатная псевдобрукит находится в значительном количестве и является самым распространенным собственным минералом Ti. Также исследованы особенности состава примесей и характер изоморфизма в минералах группы псевдобрукита (система $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5\text{--Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5\text{--MgTi}_2\text{O}_5$) в целом – на материале 203 новых и ранее опубликованных корректных анализов образцов из 44 объектов. Для изучения типохимизма минералов этой группы выделены 4 крупных геолого-генетических типа, где они формируются: относительно глубинные породы, приповерхностные образования, лунные породы и импактные образования. Установлены специфические особенности типохимизма фумарольного псевдобрукита, относящегося к приповерхностному генетическому типу.

Псевдобрукит из фумарол Толбачика представлен кристаллами размером до 0.3 мм, обладающими богатой и разнообразной морфологией. Он находится в необычной для членов этой группы минеральной ассоциации, в т.ч. с водорастворимыми щелочными сульфатами и хлоридами, с арсенатами, с Cu-содержащими шпинелидами, и характеризуется специфическим составом примесных компонентов. В фумарольном псевдобруките частично реализуется система твердых растворов псевдобрукит-тиалит-

ферропсевдобрукит. Ряд псевдобрукит-армолколит здесь протягивается от не содержащего Mg псевдобрукита до пограничного с псевдобрукитом армолколита [образец с формулой $(\text{Mg}_{0.498}\text{Fe}_{0.038}^{2+}\text{Fe}_{0.874}^{3+}\text{Al}_{0.054}\text{Ti}_{1.517}\text{Sn}_{0.013}\text{Zr}_{0.006})_{\Sigma 3}\text{O}_5$]. Во всех толбачинских образцах установлена примесь Al, достигающая 7.1 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.33$ а.ф. Al: такое содержание титанового компонента не отмечалось для псевдобрукитов из других постмагматических образований. Встречаются зональные кристаллы псевдобрукита, в которых ядро и кайма обогащены высокозарядными примесными элементами (Sn и Zr), а промежуточная зона богата Mg при низких концентрациях Zr и Sn. Для толбачинского фумарольного псевдобрукита оказались характерны примеси меди (до 1.8 мас. % $\text{CuO} = 0.053$ а.ф. Cu) и олова (до 1.8 мас. % $\text{SnO}_2 = 0.028$ а.ф. Sn), в то время как сколь-либо значительные содержания этих элементов для минералов этой группы из объектов других генетических типов необычны. Такая концентрация олова в псевдобруките является самой высокой из зафиксированных. Медь и олово нередко совместно входят в толбачинский псевдобрукит согласно ранее не известной для этого минерала изоморфной схеме $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Также в толбачинском псевдобруките зафиксирована примесь Sc (до 0.3 мас. % $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.01$ а.ф. Sc), ранее отмечавшаяся для этого минерала из отложений палеофумарол, связанных с молодыми риолитами Юты (США).

Статистика составов минералов группы псевдобрукита из разных объектов показывает, что присутствие примесей Cu и Sn является главной индивидуальной типоморфной особенностью псевдобрукита из вулканических фумарол окислительного типа с “рудной” специализацией. Нами выделены медистая и оловянная разновидности псевдобрукита. Присутствие значительной примеси Al и, пусть и небольшой, примеси Sc тоже можно отнести к особенностям типохимизма фумарольных минералов группы псевдобрукита, образовавшихся при высоких температурах и низком (атмосферном) давлении при участии газового транспорта вещества.

Главной схемой изоморфных замещений в толбачинском псевдобруките является изовалентная, по которой Al и другие примесные трехвалентные катионы замещают Fe^{3+} : $(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{V})^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Олово, а также Zr, входят в структуру псевдобрукита по двум схемам $(\text{Sn}, \text{Zr})^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ и $(\text{Sn}, \text{Zr})^{4+} + (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Наиболее типичная для минералов группы псевдобрукита в целом изоморфная схема $\text{Ti}^{4+} + (\text{Mg}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ широко проявлена и здесь.

Минералы группы псевдобрукита, относящиеся к приповерхностным образованиям, кристаллизуются в основном в поле псевдобрукита: в таком псевдобруките отмечено максимальное содержание Fe^{3+} . Лунные породы содержат только промежуточные по величине $\text{Fe}^{2+} : \text{Mg}$ отношения минералы ряда ферропсевдобрукит–армолколит (их составы лежат в области приблизительно $\text{Mg}_{0.25-0.75}\text{Fe}_{0.75-0.25}\text{Ti}_2\text{O}_5$), в которых фиксируется максимальное содержание Ti^{4+} и по причине сильно восстановительных условий минералообразования отсутствует Fe^{3+} . В импактных образованиях минералы группы псевдобрукита представлены лишь ферропсевдобрукитом, в котором отмечено максимальное содержание Fe^{2+} при низкой концентрации Mg. Составы псевдобрукитов из глубинных пород достаточно равномерно распределены между псевдобрукитом, армолколитом и ферропсевдобрукитом.

Псевдобрукит в отложениях толбачинских фумарол, вероятнее всего, кристаллизовался в температурном интервале 500–750 °C (что хорошо согласуется с данными экспериментов), при участии процессов газовой метасоматического изменения вмещающего фумарольные камеры базальта, который послужил источником в первую очередь компонентов, обладающих низкой летучестью в вулканическом газе – Ti, Al и Mg, а также, вероятно, Sc, Cr, Zr; вулканический газ определенно привнес в эту минерало-

образующую систему халькофильные элементы (Cu, Sn) и V, а для Fe и Mn источник был, предположительно, смешанный.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Авторы благодарны А.О. Карпову за помощь в отборе образцов для исследования из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 (ред. С.А. Федотов). М.: Наука, **1984**. С. 637.

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

Евдокимов А.Н., Багдасаров Э.А. Ассоциация и последовательность образования окислов хрома, титана и железа в кимберлитах и пикритовых порфиритах Куонамского района (Якутия) // ЗВМО. **1981**. № 2. С. 204–212.

Кажева О.Н., Зубкова Н.В., Шефер К., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Бритвин С.Н., Пушаровский Д.Ю. Группы псевдобрукита: кристаллохимические особенности железистого аналога армоколита // Доклады РАН. Науки о Земле. **2021**. Т. 497. № 2. С. 145–150.

Меняйлов И.А., Никитина А.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности экзгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. С. 235.

Мец О.Ф., Полежаева Л.И., Богданова А.Н. Армоколлит из микроклино–плагиоклазовых пегматитов на Кольском полуострове // ЗВМО. **1985**. № 4. С. 444–454.

Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г. Пирофанит, манганоильменит и Mn–армоколлит из гипербазитовых массивов Камчатки // ЗВМО. **1999**. № 6. С. 68–73.

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

Розова Е.В., Францесон Е.В., Ботова М.М., Пантелеев В.В., Филиппова Л.П. Самородное железо и сложные окислы железа, титана и марганца в кимберлитах // ДАН СССР. **1984**. Т. 278. № 2. С. 456–461.

Русаков А.А., Жданов Г.С. Кристаллическая структура и химическая формула окисла титана Ti_3O_5 (аносовита) // ДАН СССР. **1951**. Т. 77. № 3. С. 411–414.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Япаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г. Касситерит из фумарольных экзгаляций вулкана Толбачик (Камчатка): химический состав и морфогенетические особенности // Новые данные о минералах. **2019**. Т. 53. № 3. С. 60–70.

Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Япаскурт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н. Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутил и высокотитанистые разновидности трипугита и касситерита из вознонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗВМО. **2020**. № 2. С. 22–41.

Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Нишанбаев Т.П. Кристаллическая структура армоколита // Вестник Московского университета. **1991**. Сер. 4. Геология. № 3. С. 82–86.

Спиридонов Э.М., Семиколенных Е.С., Лысенко В.И., Филимонов С.В., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Армоколлитсодержащие островодужные плагиолецциты и оливиновые габбро–норит–долериты района Балаклавы, Крым // Вестник Московского университета. **2019**. Сер. 4, геология. № 3. С. 51–60.

Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Легкова Г.В., Егорова Л.Н. Армоколлит – первая находка в СССР // Минер. журн. **1980**. Т. 2. № 5. С. 28–36.

Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П. Армоколлит и ассоциирующие с ним рудные минералы из трахибазальтов Припятского вала // Минер. журн. **1982**. Т. 4. № 5. С. 87–94.

Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф., Вилсов В.А., Крецер Ю.Л., Макагонов Е.П., Нишанбаев Т.П., Рочев А.В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение одиннадцатое) // Уральский минералогический сборник. **1998**. № 8. С. 3–17.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов на вулкане Кудрявый, Итуруп, Курилы // Геохимия. **2000**. № 5. С. 485–501.

**Pseudobrookite from Active Fumaroles of the Tolbachik Volcanic Massif (Kamchatka).
Chemistry of Pseudobrookite-Group Minerals and Its Indicator Role**

F. D. Sandalov^{a,*}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, D. A. Ksenofontov^a, and P. S. Zhegunov^b

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

^b*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatski, Russia*

*e-mail: fyodor.sandalov@yandex.ru

For the first time there is characterized pseudobrookite from deposits of active volcanic fumaroles Arsenatnaya and Yadovitaya of the Tolbachik volcanic massif (Kamchatka). Chemical composition of pseudobrookite-group minerals and isomorphism in these oxides of different origin were studied on the base of 203 analyses (literature data and original analyses of 40 samples) from 44 localities. It is shown that at the near-surface levels pseudobrookite crystallized mainly with composition chemically close to the end-member $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$. It is known that lunar rocks contain only minerals of the “ferropseudobrookite” $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ – armalcolite MgTi_2O_5 series characterized by an intermediate value of the $\text{Fe}^{2+}:\text{Mg}$ -ratio, the highest Ti content and the absence of Fe^{3+} . Impact minerals and there technogenic analogues are chemically close to $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$. Pseudobrookite from Tolbachik fumaroles is characterized by the high Al content (up to 7.1 wt % Al_2O_3), a stable level of Cu (up to 1.8 wt % CuO) and Sn (up to 1.8 wt % SnO_2) admixtures, and, sporadically by the small admixture of Sc (up to 0.3 wt % Sc_2O_3). Cu and Sn admixtures are indicative features of the pseudobrookite of this genetic type. These elements usually are incorporated into pseudobrookite together, according to the isomorphic scheme $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$, which is revealed for the first time for minerals of this group. Pseudobrookite of Tolbachik fumaroles was formed participating the process of gas–metasomatic alteration of basalt at temperature 500–750 °C. Presumably, Cu and Sn were brought by volcanic gas, while basalt was a source of Ti, Al and Sc; for Fe a source could be mixed.

Keywords: pseudobrookite, armalcolite, cation isomorphism, mineral indicators, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Agrell S.O., Long J.V.P. The application of the scanning X–ray microanalyser to mineralogy. In: *X–ray Microsc. Microanal.* **1960**. P. 391.
- Anderson A.T., Bunch T.E., Cameron E.N., Haggerty S.E., Boyd F.R., Finger L.W., James O.B., Keil K., Prinz M., Ramdohr P., El Goresy A. Armalcolite, a new mineral from the Apollo 11 samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1970**. Vol. 34. P. 55–63.
- Bernhardt H.–J., Schmetzer K., Medenbach O. Berdesinskiite, V_2TiO_5 , a new mineral from Kenya and additional data for schreyerite, $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte.* **1983**. H. 3. P. 110–118.
- Bowles J.F. Definition and range of composition of naturally occurring minerals with the pseudobrookite structure. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 1377–1383.
- Brett R., Gooley R.C., Dowty E., Prinz M., Keil K. Oxide minerals in lithic fragments from Luna 20 fines. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1973**. Vol. 37. N 4. P. 761–773.
- Brigatti M.F., Contini S., Capredi S., Poppi L. Crystal chemistry and cation ordering in pseudobrookite and armalcolite from Spanish lamproites. *Eur. J. Miner.* **1993**. Vol. 5. P. 73–84.
- Buchholz T.W., Falster A.U., Simmons W.B. Pseudobrookite from the Nine Mile Pluton, Marathon County, Wisconsin: an Occurrence from a Plutonic Environment. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. N 4. P. 935–944.
- Cameron E.N. Opaque minerals in lunar samples. *Science.* **1970**. Vol. 167. N 3918. P. 623–625.
- Cawthorn R.G., Biggar G.M. Crystallization of titaniferous chromite, magnesian ilmenite and armalcolite in tholeiitic suites in the Karoo Igneous Province. *Contrib. Miner. Petrol.* **1993**. Vol. 114. N 2. P. 221–235.
- Černý P., Chapman R., Simmons W.B., Chackowsky L.E. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado: Solid solution, exsolution, and oxidation. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. N 5–6. P. 754–763.

Chesnokov B.V., Bushmakin A.Ph., Vilisov V.A., Kretser Yu.L., Makagonov E.P., Nishanbaev T.P., Rochev A.V. New minerals from burnt dumps of Chelyabinsk coal basin (message eleventh). *Ural Miner. Miscellany*. **1998**. N 8. P. 3–17 (in Russian).

Churakov S.V., Tkachenko S.I., Korzhinsky M.A., Bocharnikov R.E., Shmulovich K.I. Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* **2000**. Vol. 38. P. 436–451.

Contini S., Venturelli G., Toscani L. Cr-Zr-armalcolite-bearing lamproites of Cancarix, SE Spain. *Miner. Mag.* **1993**. Vol. 57. P. 203–216.

El Goresy A., Chao E.C.T. Identification and significance of armalcolite in the Reis glass. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1976**. Vol. 30. P. 200–208.

Evdokimov A.N., Bagdasarov E.A. Association and sequence of formation of chromium, titanium and iron oxides in kimberlites and picrite porphyrites of Kuonamskii region (Yakutia). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1981**. N 2. P. 204–212 (in Russian).

Friel J.J., Harker R.I., Ulmer G.C. Armalcolite stability as a function of pressure and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1977**. Vol. 41. P. 403–410.

Frondel C. Scandium-rich minerals from rhyolite in the Thomas range, Utah. *Am. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 1058–1060.

Fujimaki H., Matsu-Ura M., Aoki K., Sunagawa I. Ferropseudobrookite silica-mineral-albite-chondrule in the ALH-7701 5 chondrite (L3). *Memoirs of the NIPR Special Issue*. **1981**. Vol. 20. P. 119–123.

Gennari F.C., Andrade Gamboa J.J., Pasquevich D.M. Formation of pseudobrookite through gaseous chlorides and by solid-state reaction. *J. Mater. Sci.* **1998**. Vol. 33. N 6. P. 1563–1569.

Grégoire M., Lorand J.P., O'Reilly S.Y., Cottin J.Y. Armalcolite-bearing, Ti-rich metasomatic assemblages in harzburgitic xenoliths from the Kerguelen Islands: Implications for the oceanic mantle budget of high-field strength elements. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2000**. Vol. 64. P. 673–694.

Guéguin M., Cardarelli F. Chemistry and mineralogy of titania-rich slags. Part 1—Hemo-ilmenite, sulphate, and upgraded titania slags. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2007**. Vol. 28. N 1. P. 1–58.

Haggerty S.E. Armalcolite and genetically associated opaque minerals in the lunar samples. *Proc. 4th. Lunar Sci. Conf.* **1973**. P. 777–797.

Haggerty S.E. The chemistry and genesis of opaque minerals in kimberlites. *Phys. Chem. Earth.* **1975**. Vol. 9. P. 295–307.

Haggerty S.E. The mineral chemistry of new titanates from the Jagersfontein kimberlite, South Africa: implications for metasomatism in the upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1983**. Vol. 47. N 11. P. 1833–1854.

Haggerty S.E., Lindsley D.H. Stability of the pseudobrookite (Fe₂TiO₅) – ferropseudobrookite (FeTi₂O₅) series. *Carnegie Inst. Washington Year Book*. **1970**. Vol. 68. P. 247–249.

Hayob J.L., Essene E.J. Armalcolite in crustal paragneiss xenoliths, central Mexico. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. N 7–8. P. 810–822.

Ito J. Synthesis of scandium pseudobrookite, Sc₂TiO₅. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 1105–1108.

Jensen A. Cupriferous pseudobrookite in a Tertiary basalt from the Faeroe Islands. *Bull. Geol. Soc. Denmark*. **1985**. Vol. 34. N 3–4. P. 87–95.

Jensen A. The distribution of Cu across three basaltic lava flows from the Faeroe Islands. *Bull. Geol. Soc. Denmark*. **1982**. Vol. 31. P. 1–10.

Kazheva O.N., Zubkova N.V., Schäfer C., Chukanov N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. The pseudobrookite group: crystal chemical features of the armalcolite Fe²⁺ analogue. *Doklady Earth Sci.* **2021**. Vol. 497. N 2. P. 305–309.

Kleck W.D. Cavity minerals at summit rock, Oregon. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 1396–1404.

Koch A. XXII. Neue Minerale aus dem Andesit des Aranyer Berges in Siebenbürgen. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1.1878**. P. 331–361.

Lindsley D.H. Experimental studies of oxide minerals. *Mineral. Soc. Am. Short Course Notes*. **1976**. V. 3. P. L61–L88.

Lindsley D.H., Kesson S.E., Hartzman M.J., Cushman M.K. The stability of armalcolite: Experimental studies in the system MgO–Fe–Ti–O. *Proc. 5th. Lunar Sci. Conf.* **1974**. Vol. 5. P. 521–534.

Litasov K.D., Bekker T.B., Kagi H. Reply to the discussion of “Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags” by Litasov et al. (Lithos, Vol. 340–341, P.181–190) by W.L. Griffin, V. Toledo and S.Y. O’Reilly. *Lithos*. **2019**. P. 348–349.

Lorand J.P., Cottin J.Y. Ilménite et pseudobrookite (kennedyite) magnésiennes dans les cumulats ultrabasiqes de l’intrusion stratifiée occidentale de Laouni, Hoggar méridional (Algérie). *Bull. Minéral.* **1987**. Vol. 110. N 4. P. 373–378.

Lufkin J.L. Oxide minerals in miarolitic rhyolite, Black Range, New Mexico. *Amer. Miner.* **1976**. Vol. 61. N 5–6. P. 425–430.

Ma C., Bindi L., Cámara F., Toledo V. Griffinit, IMA 2021–110. CNMNC Newsletter 66. *Eur. J. Miner.* **2022a**. Vol. 34. P. 253–257.

Ma C., Griffin W.L., Bindi L., Cámara F., Toledo V. Sassite, IMA 2022–014. CNMNC Newsletter 68. *Miner. Mag.* **2022b**. Vol. 86. N 5 P. 854–859.

Meniyaylov I.A., Nikitina L.P., Shapar' V.N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Tolbachik Fissure Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. 235 p. (in Russian).

Mets O.F., Polezhayeva L.I., Bogdanova A.N. Armalcolite from microcline–plagioclase pegmatites of the Kola Peninsula. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1985**. N 4. P. 444–454 (in Russian, English translation: *Int. Geol. Rev.* 1985. Vol. 27. N 12. P. 1470–1480).

Nakajima T., Kurosawa M. Rare-element mineralogy of the Uzumine granitic pegmatite, Abukuma Mountains, northeastern Japan. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. N 1. P. 31–44.

Nazarov M.A., Demidova S.I., Anosova M.O., Kostitsyn Y.A., Ntaflos T., Brandstaetter F. Native silicon and iron silicides in the Dhofar 280 lunar meteorite. *Petrology*. **2012**. Vol. 20. N 6. P. 506–519.

Nickel E.H. Nomenclature for mineral solid solutions. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 660–662.

Osipenko A.B., Sidorov E.G. Pyrophanite, manganoilmenite and Mn–armalcolite from ultramafic massifs of Kamchatka. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1999**. N 6. P. 68–73 (in Russian).

Parodi G.C., Della Ventura G., Lorand J.P. Mineralogy and petrology of an unusual osumilite + vanadium-rich pseudobrookite assemblage in an ejection from the Vico Volcanic Complex (Latium, Italy). *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. N 11–12. P. 1278–1284.

Pedersen A.K. Armalcolite-bearing Fe-Ti oxide assemblages in graphite-equilibrated salic volcanic rocks with native iron from Disko, central West Greenland. *Contrib. Miner. Petrol.* **1981**. Vol. 77. N 4. P. 307–324.

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

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

Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018b**. Vol. 8. N 11. P. 498.

Rozova E.V., Frantsesson E.V., Botova M.M., Pantelev V.V., Filippova L.P. Native iron and complex oxides Fe, Ti and Mn in kimberlites. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1984**. Vol. 278. N 2. P. 456–461 (in Russian).

Rusakov A.A., Zhdanov G.S. Crystal structure and chemical formula of titanium oxide Ti_3O_5 (anosovite). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1951**. Vol. 77. P. 411–414 (in Russian).

Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Khanin D.A., Sidorov E.G. Cassiterite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka): chemical composition and morphogenetic features. *New Data on Minerals*. **2019**. Vol. 53. N 3. P. 60–70 (in Russian).

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Britvin S.N. Rutile enriched in chalcophile elements (Sb, Sn, Te), and Ti-rich varieties of tripluyte and cassiterite from sublimates of active fumaroles at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 2. P. 22–41. (in Russian, English translation: *Geology of Ore Deposits*. 2021. Vol. 63. N 7. P. 682–695).

Sharygin V.V., Panina L.I., Vladykin N.V. Silicate–melt inclusions in minerals of lamproites from Smoky Butte (Montana, USA). *Rus. Geol. Geophys.* **1998**. Vol. 39. N 1. P. 35–51.

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

Skapski A.C. Part I: Some mixed oxide systems containing titanium. Part 2: An X-ray structural study of antimony tetroxide. Doctoral dissertation. University of London, **1963**. P. 184.

Smith D.G.W. The chemistry and mineralogy of some emery-like rocks from Sithean Sluagh, Strachur, Argyllshire. *Amer. Miner.* **1965**. Vol. 50. N 11–12. P. 1982–2022.

Sokolova E.V., Egorov-Tismenko Yu.K., Nishanbaev T.P. The crystal structure of armalcolite. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 4. Geol.* **1991**. N 3. P. 82–86 (in Russian).

Spiridonov E.M., Semikolennykh E.S., Lysenko V.I., Filimonov S.V., Korotayeva N.N., Krivitskaya N.N. Armalcolite-bearing island arc plagiolherzolites and olivine gabbro-norite-dolerites of the Balaklava area (Crimea). *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2019**. Vol. 74. N 4. P. 380–392.

Stähle V., Koch M. Primary and secondary pseudobrookite minerals in volcanic rocks from the Katzenbuckel Alkaline Complex, southwestern Germany. *Swiss Bull. Miner. Petrol.* **2003**. Vol. 83. N 2. P. 145–158.

Stanin F.T., Taylor L.A. Armalcolite: an oxygen fugacity indicator. *Proc. 11th. Lunar Planet. Sci. Conf.* **1980**. Vol. 1. P. 117–124.

Steele I.M., Smith J.V. Occurrence of diopside and Cr-Zr-armalcolite on the Moon. *Nat. Physic. Sci.* **1972**. Vol. 237. P. 105–106.

The Great Tolbachik Fissure Eruption (eds. S.A. Fedotov and Y.K. Markhinin). Cambridge University Press, New York, **1983**. P. 341.

Tsybal S.N., Tatarintsev V.I., Garanin V.K., Kudryatseva G.P. Armalcolite and constituent minerals of ores which are associated with trachybasalts of Pripet shock. *Miner. J.* **1982**. N 4. P. 28–36 (*in Russian*).

Tsybal S.N., Tatarintsev V.I., Legkova G.V., Egorova L.N. Armalcolite – the first find in the USSR. *Mineral. J.* **1980**. Vol. 2. N 5. P. 87–95 (*in Russian*).

Velde D. Armalcolite–Ti-phlogopite–diopside–analcite-bearing lamproites from Smoky Butte, Garfield County, Montana. *Amer. Miner.* **1975**. Vol. 60. P. 566–573.

Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcanol. Seismol.* **2016**. Vol. 10. P. 3–17.

Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Averin A.A., Melnik O.E., Zolotov D.A., Senin R.A., Poliakova T.R., Nevolin I.M., Kalmykov S.N., Shiryayev A.A. Nuclear melt glass from experimental field, Semipalatinsk test site. *Energies.* **2022**. Vol. 15. P. 9121.

Von Knorring O., Cox K.G. Kennedyite, a new mineral of the pseudobrookite series. *Miner. Mag.* **1961**. Vol. 32. N 252. P. 676–682.

Warr L. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 3. P. 291–320.

Zhang A.C., Pang R.L., Sakamoto N., Yurimoto H. The Cr–Zr–Ca armalcolite in lunar rocks is lovirite: Constraints from electron backscatter diffraction measurements. *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. N 7. P. 1021–1029.

**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ФОСФАТЫ СВИНЦА (ПИРОМОРФИТ И ФОСФОГЕДИФАН)
ИЗ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ БАРИТ-СВИНЦОВЫХ РУД
МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III, ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН**

© 2023 г. Д. чл. А. И. Брусницын¹, *, Е. Н. Перова¹,
Е. С. Логинов¹, д. чл. Н. В. Платонова², **, Л. А. Панова²

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

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

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

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

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Приведена характеристика Са-Рb фосфатов (пироморфита и фосфогедифана) из зоны окисления барит-свинцовых (кальцит-барит-галенитовых) руд месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Показано, что фосфаты, соответствующие по химическому составу фосфогедифану и пироморфиту, на данном месторождении встречаются одинаково часто. Фосфаты свинца сосуществуют как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими). По мере развития процессов гипергенных процессов (при переходе от слабо к сильно окисленным рудам) составы новообразованных фосфатов закономерно изменяются в последовательности: фосфогедифан → ритмично-зональный Са-Рb фосфат → пироморфит. Одновременно происходит изменение габитуса (и облика) кристаллов фосфатов от дипирамидально-призматического через удлиненно-призматический (бочонковидный) к пинакоидально-призматическому (короткостолбчатому). Кристаллизация пироморфита (и фосфогедифана) возможна уже при очень низких концентрациях свинца, фосфора и хлора в растворе. Главными источниками хлора являются грунтовые воды, а фосфора – органическое вещество перекрывающего рудоносные отложения почвенного покрова. Особенности химического состава, кристаллической структуры Са-Рb фосфатов, а также характер их минеральных ассоциаций позволяет предполагать наличие разрыва изоморфных смесимостей в рядах пироморфит – фосфогедифан и фосфогедифан – хлорапатит.

DOI: 10.31857/S0869605523010021, EDN: NFIRAL

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты свинца из надгруппы апатита – пироморфит $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и фосфогедифан $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$ – типичные минералы зон окисления свинцовых руд. Пироморфит был открыт еще в 1813 г. на месторождениях в районе г. Чопау в Рудных Горах, Германия (Hausmann, 1813; Pasero et al., 2010), и с тех пор он установлен на многих других рудных объектах. Фосфогедифан же как новый минерал был утвержден только

в 2006 г. Минерал был найден в окисленных медно-свинцово-серебрянных рудах месторождения Капитана (Capitana) в пустыне Атакама, Чили (Kampf et al., 2006). Причем, сами авторы этой находки отмечали, что фосфаты свинца, химический состав которых соответствует фосфогедифану, были известны задолго до 2006 г. Проведенная ими ревизия большого количества опубликованных к тому моменту данных показала, что примерно в 20% случаев “пироморфит” и “кальциевый пироморфит” с позиции современных представлений должны называться фосфогедифаном. Таким образом, сразу было очевидно, что фосфогедифан, также как и пироморфит, не является редким минералом. Последующие исследования подтвердили этот факт (см., например, Birch, Mills, 2007; Jirasek et al., 2020; Ondrejka et al., 2020; и ссылки в этих работах).

Однако, несмотря на широкое распространение Са-Рb фосфатов, каждая их новая находка заслуживает внимания, поскольку позволяет уточнить минералогию и условия формирования гипергенных руд свинца. В этом отношении не исключением является и широко известное месторождение Ушкатын-III в Атакусском районе Центрального Казахстана, объединяющее залежи железных, марганцевых и барит-свинцовых руд и продуктов их окисления. Этому месторождению посвящено большое количество публикаций (см. работы Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Каюпова, 1974; Митряева, 1979; Калинин, 1985; Скрипченко, 1989; Варенцов и др., 1993; Брусницын и др., 2021a, 2021б, 2022a; и ссылки в них). При этом сведения о минералогии зоны его окисления до недавнего времени оставались крайне ограниченными. Тем ни менее пироморфит, как один из главных рудных минералов свинца, здесь отмечали практически все предыдущие исследователи. Упоминался и фосфогедифан (И.В. Пеков, устное сообщение). Но, какой-либо конкретной информации об этих минералах не приводилось. Наши работы направлены на восполнение этих пробелов. В ходе всестороннего изучения месторождения Ушкатын-III были получены новые данные о минералогии зоны окисления барит-свинцовых руд, и в том числе о пироморфите и фосфогедифане: особенностях их морфологии, минеральных ассоциаций, химического состава, последовательности и условиях кристаллизации. Обзор минералогии окисленных руд дан нами в предыдущей публикации (Брусницын и др., 2022б). Настоящая статья посвящена фосфатам свинца.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западной г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное – в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизованные гидротермально-осадочные руды марганца и железа.

Месторождение приурочено к палеорифтогенной структуре, выполненной терригенно-кремнисто-карбонатными осадочными породами верхнего девона–нижнего карбона. На участке месторождения с севера-востока на юго-запад происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения (известковыми алевролитами, песчаниками и седиментогенными брекчиями) и далее слоистыми органогенно-детритовыми известняками. В рифовых известняках локализовано гнездовидно-сетчатое и прожилково-вкрапленное барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение, явно наложенное на вмещающие известняки. Органогенно-детритовые же известняки содержат серию пластов (в различных разрезах пачки от 5 до 14) железных (гематитовых) и марганцевых (гаусманнитовых и браунитовых) руд, сингенетичных с вмещающими их карбонатными отложениями.

На месторождении развита латеритная кора выветривания линейно-площадного типа мезозой-кайнозойского возраста (Калинин, 1985; Atlas..., 2004; Жайремский ГОК, 2015).

Ее средняя мощность составляет от 30 до 50 м, но в зонах тектонических нарушений достигает 100–120 м, а в единичных случаях и 220 м. Продукты выветривания представляют собой рыхлую массу дресвяно-пелитовой размерности кремнисто-глинистого состава с характерной буро-желтой окраской. Литологические особенности первичных рудовмещающих известняков здесь практически полностью утрачиваются, лишь очень редко сохраняются “теневые” реликты исходного слоисто-полосчатого строения. Марганцевые и железные руды в зоне окисления замещаются оксидами Fe^{3+} и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ – гётитом, пиролюзитом, вернадитом, манганитом, коронадитом, литиофоритом и криптомеланом. В окисленных барит-свинцовых рудах образуются церуссит, фосфаты свинца и другие минералы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы для исследований. Образцы для работы были отобраны авторами в 2016–2019 гг. Опробование производилось в северо-восточной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей залежь исходных гидротермальных руд и развивающуюся по ним зону окисления. Кроме того, часть образцов была отобрана на рудном складе АО “Жайремский ГОК”. Минералогические исследования и термодинамические расчеты проведены на кафедре минералогии и в ресурсных центрах Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Всего изучено более 10 образцов окисленных руд, содержащих фосфатную минерализацию.

Минералогическое изучение образцов. Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным спектральным анализом.

Первичная диагностика минералов проведена на кафедре минералогии СПбГУ с использованием оптического микроскопа Leica DM2500P. Изучение аншлифов методом электронной микроскопии осуществлено в двух ресурсных центрах (РЦ) СПбГУ: “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”. В РЦ “Микроскопии и микроанализа” на растровом электронном микроскопе (РЭМ) HITACHI TM 3000, оснащенного приставкой для энерго-дисперсионного микроанализа OXFORD, проведена диагностика минералов, на РЭМ QUANTA 200 3D (FIA, Нидерланды) осуществлено фотографирование объемных микрообразцов. В РЦ “Геомодель” проведен количественный химический анализ минералов. Анализы выполнены на РЭМ Hitachi S-3400N, оборудованном приставкой для энерго-дисперсионного анализа (Oxford Instruments AzTec Energy X-Max 20). Спектры получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе 2 нА, время экспозиции 60 с. В качестве стандартов использованы природные и синтетические соединения. Аналитики: А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, С.Ю. Янсон, Н.С. Власенко.

Рентгенофазовые анализы выполнены в РЦ СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования” порошковым методом. Исследования проводились по двум направлениям. Первое – это диагностика минералов. Анализы выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini Flex II с CuK_α излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2θ от 5° до 60° , при скорости 1 град. $2\theta/\text{мин}$. Аналитики А.И. Брусницын, Е.С. Логинов, Н.В. Платонова, Л.А. Панова. Второе направление – использование метода Ритвельда для оценки распределения катионов свинца и кальция по различным позициям в кристаллической структуре фосфатов. Для этого один из образцов (Уш-403) был снят на дифрактометре Ultima IV с CuK_α излучением в диапазоне углов 2θ от 5° до 125° , скорость съемки $0.125^\circ 2\theta/\text{мин}$. Полученные данные обрабатывались с помощью программы Topas 5.0 (Bruker AXS (2014) Topas 5.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany). В качестве стартовых структурных моделей для уточнения методом Ритвельда использовали структурные данные из базы ICSD (Inorganic Crystal Structure Database 2021) для Са-

пироморфита (ICSD 201724, Miyake et. al., 1986) и для фосфогедифана (ICSD 156171, Kampf et al., 2006). Аналитик Н.В. Платонова.

Расчеты минеральных равновесий. Физико-химические диаграммы построены с использованием программного пакета Geochemist's Workbench Essentials (GWB) 6.0, включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat (Bethke, 1999; <https://www.gwb.com/essentials.php>). Расчеты проводились для $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ бар и широкого диапазона Eh, pH и концентраций растворенных компонентов. Исполнители Е.Н. Перова и А.И. Брусницын.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ассоциация, морфология и анатомия выделений фосфатов. Исходные гидротермальные барит-свинцовые руды сложены преимущественно кальцитом, баритом и галенитом (Брусницын и др., 2022a). Главными минералами окисленных руд являются барит, церуссит, минералы ряда фосфогедифан–пироморфит, кварц, монтмориллонит и каолинит, второстепенными – гётит, гематит, иллит, манганит и другие оксиды марганца (предположительно вернадит и коронадит), аксессуарными – акантит, науманнит, иодаргирит, киноварь, малахит и апатит. Даже в сильно измененных рудах сохраняется реликтовый галенит. Кроме того, в слабо окисленных рудах присутствуют реликтовые кальцит, родохрозит, пирит и намного реже – шерл, калиевый полевоый шпат, альбит, шамозит, клинохлор и рутил (Брусницын и др. 2022б).

Преобразование руд в зоне окисления начинается с растворения кальцита и образования на его месте кварца (местами, возможно, опала?) и продуктов окисления галенита – церуссита и фосфогедифана. На этой стадии основная масса руд остается монолитной. При дальнейшем наращивании гипергенных процессов выщелачивание кальцита уже не компенсируется образованием новых минералов. В результате целостность породы нарушается, в ней появляются многочисленные микро- и макрокарстовые образования – поры, микрокаверны и более крупные пустоты, отчасти заполняемые друзами кристаллов церуссита, фосфогедифана, пироморфита, барита и гётита. Эти же минералы кристаллизуются и в общей массе породы. В конечном счете, происходит полное растворение кальцита и дезинтеграция руд с образованием типичных для зон окисления рыхлых песчано-глинистых отложений.

Фосфаты свинца установлены в рудах разной степени изменения. Они представлены несколькими последовательно образующимися минералами, различающимися по морфологии и анатомии кристаллов, а также химическому составу (рис. 1–3). На самых ранних стадиях окисления в рудах кристаллизуется фосфогедифан. Для него характерны однородные по составу кристаллы дипирамидально-призматического габитуса размером около 30 мкм по удлинению и 10 мкм в поперечнике (рис. 1, а и 3, а). Количество кристаллов раннего фосфогедифана не превышает 1–3% от объема породы, большая их часть сосредоточена в кварце, цементирующем не полностью растворенные зерна кальцита. В этой же ассоциации установлены церуссит с включениями галенита, пирит в виде идиоморфных или частично корродированных с поверхностями кристаллов, реже встречаются родохрозит, шамозит и некоторые другие минералы.

В образующихся позднее полостях выщелачивания кальцита фосфаты свинца представлены намного шире. Содержание их в породе здесь достигает уровня главных минералов (более 5 об. %), а благодаря своей яркой салатно-зеленой окраске они хорошо узнаются уже в полевых условиях. Именно такие фосфаты свинца из каверн растворения кальцита широко известны минералогам и коллекционерам как типичные “пироморфиты” месторождения Ушкатын-III. Однако, на самом деле состав этих минералов более сложный. На этой стадии формирования зоны окисления происходит рост ритмично-зональных по распределению кальция и свинца фосфатов, химический состав которых варьирует от фосфогедифана до пироморфита. Зональный фосфат фор-

Зональный Са-Pb фосфат-II
ряда фосфогедифан-пироморфит

Фосфогедифан-I

Пироморфит-III

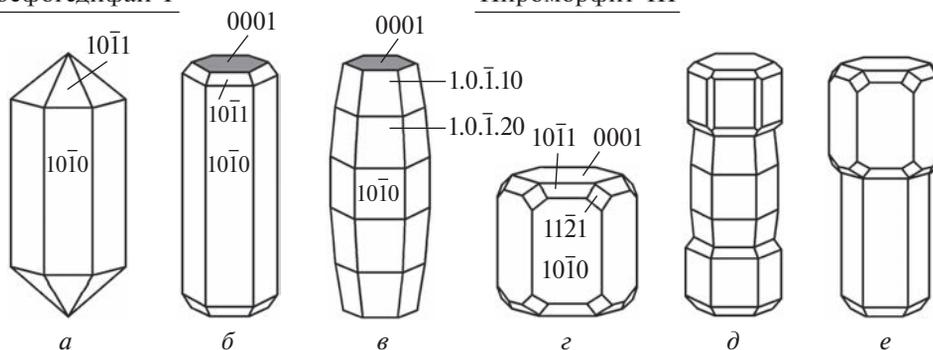


Рис. 1. Идеализированная морфология кристаллов фосфатов свинца. Габитус (и облик) кристаллов: *a* – дипирамидально-призматический, *б* – удлиненно-призматический, *в* – пинокоидально-пирамидальный (бочонковидный), *г* – коротко-столбчатый (пинокоидально-призматический), *д* и *е* – скипетровидные кристаллы с коротко-столбчатыми нарастаниями пироморфита на бочонковидные (*д*) и удлиненно-призматические (*е*) основания зонального Са-Pb фосфата. Серым цветом показаны грани пинакоида, имеющие неровную поверхность, образованную многочисленными бугорками роста.

Fig. 1. Idealized morphology of crystals of lead phosphate minerals.

мирует почковидные скопления радиально-лучистых сферолитов размером до 2–3 мм в поперечнике, а также неправильных сростков (микродроз) хорошо ограненных кристаллов, размер которых достигает 50–300 мкм по удлинению и 10–80 мкм в поперечнике (рис. 2, *a–г*, 3, *б* и *в*). Главными простыми формами таких кристаллов являются гексагональная призма $\{10\bar{1}0\}$, серия гексагональных дипирамид с индексами от $\{10\bar{1}1\}$ до $\{1.0\bar{1}.20\}$ и пинакоид $\{10\bar{1}0\}$. Сочетания этих простых форм определяют удлиненно-призматический или бочонковидный облик кристаллов (рис. 1, *a–в*), что в целом типично как для фосфатов свинца, так и для других минералов надгруппы апатита. Грани призмы и дипирамид, как правило, гладкие, иногда на них проявлена блочность с небольшим смещением субиндивидов друг относительно друга. Вместе с тем, скульптура граней пинакоида всегда неровная, созданная многочисленными бугорками роста. Местами из-за несогласованных скоростей роста призм, дипирамид и пинакоида кристаллы приобретают футляровидный облик, имея внешние грани, но частично полые внутренние части. С зональными фосфатами ассоциируют церуссит и барит, все эти минералы сверху часто покрыты корками гётита.

В тех же полостях выщелачивания кальцита на поздних стадиях минералобразования кристаллизуется однородный по составу пироморфит. Он формирует коротко-столбчатые кристаллы, в которых по площади доминируют грани гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$ и пинакоида $\{10\bar{1}0\}$, а существенно меньше развиты грани дипирамид $\{10\bar{1}1\}$ и $\{1.0\bar{2}.1\}$. Такие кристаллы могут встречаться в виде самостоятельных индивидов, но чаще всего они образуют скипетровидные нарастания на более ранние удлиненно-призматические кристаллы зонального Са-Pb фосфата (рис. 1, *г–е*, 2, *д* и *е*, 3, *г*).

Таким образом, в слабо окисленных рудах, еще сохраняющих монолитность, наблюдается следующий ряд последовательного образования фосфатов свинца: 1) однородный по химическому составу фосфогедифан, представленный дипирамидально-призм-

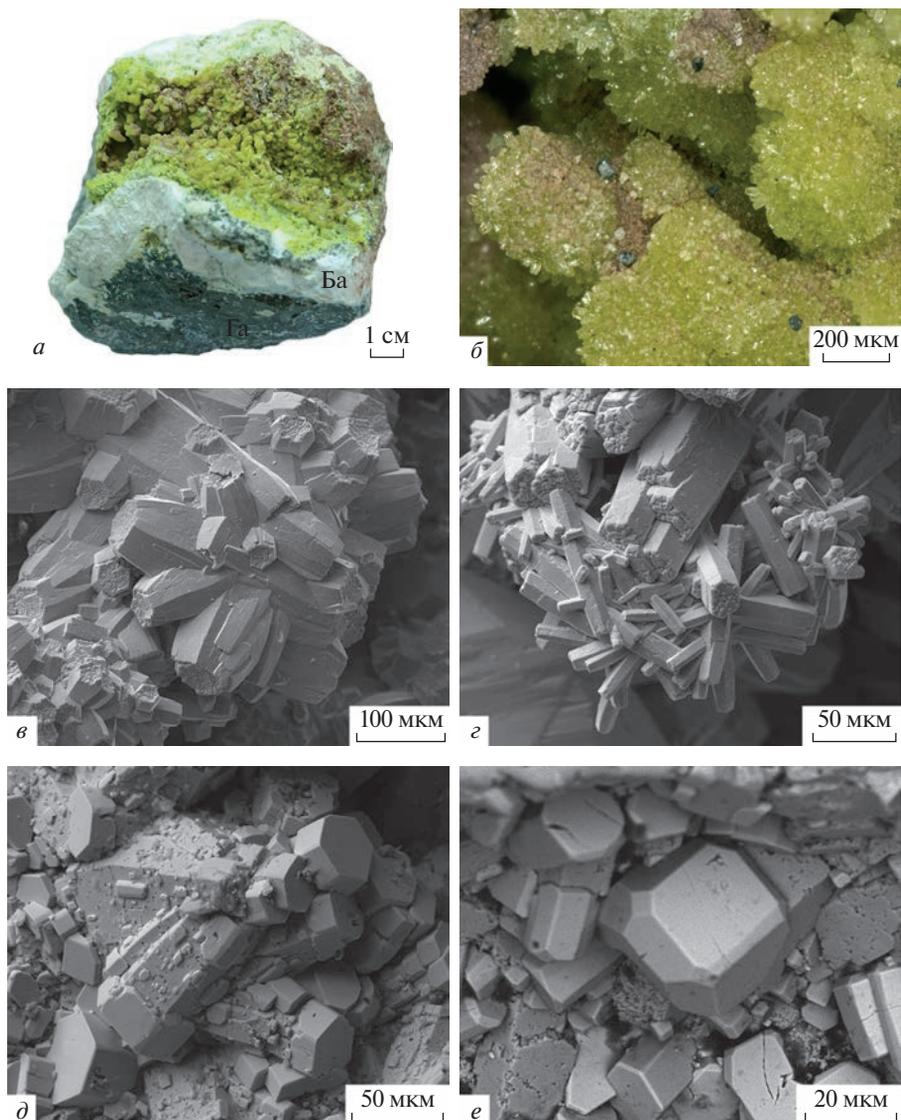


Рис. 2. Морфология выделения фосфатов свинца. Фотографии образцов: *a* и *б* – в отраженном свете, *в*–*з* – во вторичных электронах. *a* и *б* – сферолиты и друзы микроскопических кристаллов фосфатов свинца, обр. Уш-409: *a* – общий вид образца, *б* – деталь; *в* и *з* – незакономерные сростания (микродрузы) удлиненных кристаллов зонального Ca-Pb фосфата бочонковидного (*в*) и удлиненно-призматического облика (*з*), обр. Уш-409 (видно, что грани призмы и дипирамид ровные, а пинакоида – бугристые); *д* и *е* – септеровидные кристаллы с коротко-столбчатыми нарастаниями пироморфита на удлиненно-призматические основания зонального Ca-Pb фосфата, обр. Уш-403 (видно, что кристаллы пироморфита обладают совершенными ровными гранями, тогда как грани Ca-Pb фосфата – “микроячейным”, блочным строением). Пористые скопления в центре кадра на рис. *е* – гётит. Га – галенит, Ба – барит.

Fig. 2. Morphology of segregations of lead phosphate minerals. Photographs of specimens: *a*–*б* – in reflected light, *в*–*з* – in secondary electrons; *a* – general view of specimen, *б* – detail; *в* and *з* – irregular intergrowths (microdruses) of zonal barrel-shaped (*в*) and elongated-prismatic (*з*) Ca-Pb phosphates (it is visible that faces of prism and dipyramid are even, but pinacoid ones – with tuberoses); *д* and *е* – septer-like crystals with short-columnar pyromorphite overgrowing the elongated-prismatic Ca-Pb phosphate (perfectly even faces of pyromorphite, and “micro-cellular”, block-structured faces of the Ca-Pb phosphate). Porous segregation in center of Fig. *е* – goethite; Га – galena, Ба – barite.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) фосфатов
Table 1. Chemical composition (wt %) of phosphates

Компо- нент	Номера образцов														
	Уш- 151	Уш-409									Уш-403				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	19.50	16.54	17.24	19.20	18.97	16.23	19.14	16.60	19.81	16.11	19.43	18.80	20.06	18.42	15.90
CaO	8.40	1.46	4.05	7.41	6.62	0.56	7.26	1.38	8.43	0.63	7.61	6.51	9.70	5.81	0.00
PbO	69.15	80.17	76.36	71.30	71.71	81.49	71.49	79.87	70.08	82.13	70.54	71.94	66.90	73.34	82.23
Cl	2.96	2.45	2.48	2.80	2.76	2.42	2.78	2.27	2.97	2.33	2.65	3.07	3.31	2.85	2.59
Сумма	100.01	100.62	100.13	100.71	100.06	100.70	100.67	100.12	101.29	101.20	100.23	100.32	99.97	100.43	100.72
O=Cl ₂	0.68	0.56	0.57	0.64	0.63	0.56	0.64	0.52	0.68	0.54	0.61	0.71	0.76	0.66	0.60
Сумма	99.33	100.06	99.56	100.07	99.43	100.14	100.03	99.60	100.61	100.66	99.62	99.61	99.21	99.77	100.12
Коэффициенты в формулах рассчитаны на 25 зарядов															
P	2.98	3.01	2.97	3.00	3.01	3.02	3.00	3.02	3.00	3.00	3.01	3.01	2.99	3.00	3.01
Pb	3.04	2.98	3.07	3.01	2.96	2.95	3.00	2.95	3.00	3.01	2.97	3.66	3.02	3.00	2.96
Сумма VII M ₂	3.04	2.98	3.07	3.01	2.96	2.95	3.00	2.95	3.00	3.01	2.97	2.98	3.02	3.00	2.96
Pb	0.35	1.66	1.12	0.53	0.67	1.87	0.56	1.68	0.38	1.85	0.51	0.68	0.16	0.80	2.00
Ca	1.65	0.34	0.88	1.47	1.33	0.13	1.44	0.32	1.62	0.15	1.49	1.32	1.84	1.20	0.00
Сумма IX M ₁	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Cl	1.01	0.90	0.87	0.89	0.89	0.91	0.88	0.84	0.91	0.88	0.83	1.00	1.00	0.94	1.00
(OH) ^{выч}	0.00	0.10	0.13	0.11	0.11	0.09	0.12	0.16	0.09	0.12	0.17	0.00	0.00	0.06	0.00
Сумма X	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

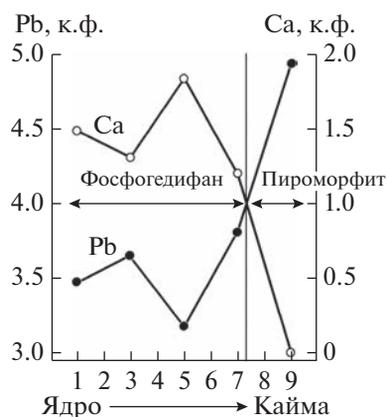
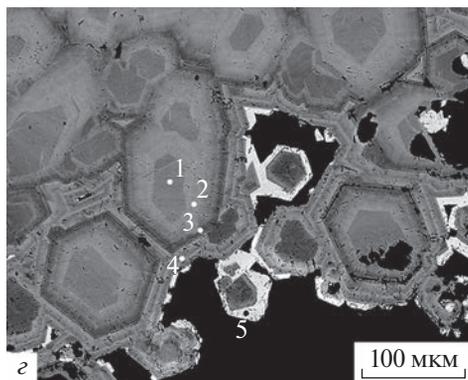
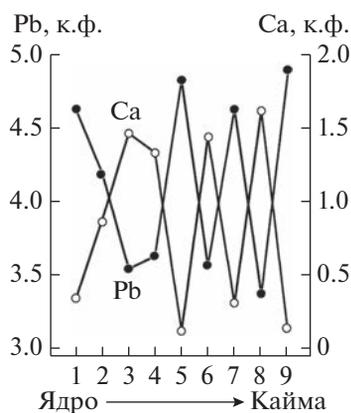
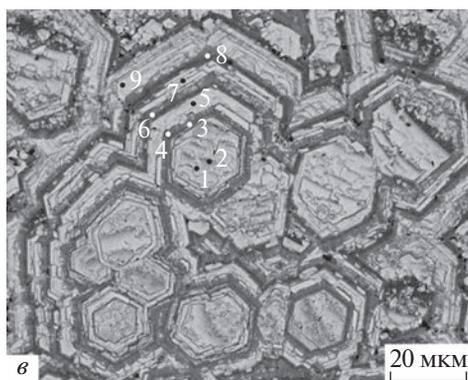
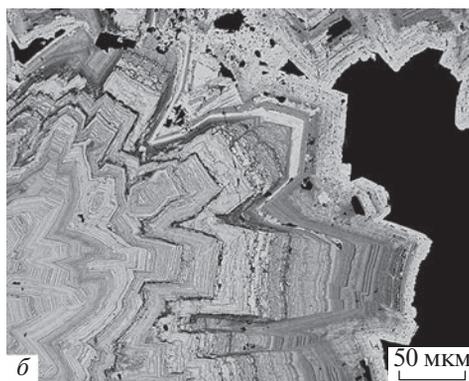
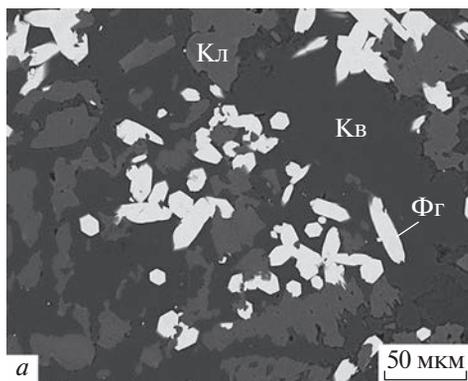
Примечание. Представлены анализы минералов из слабо окисленных руд: обр. Уш-151 – массивная порода, фосфогедифан из кварца, замещающего кальцит; обр. Уш-409 и Уш-403 – кавернозные породы: зональные Са-Рb фосфаты из полостей растворения кальцита (обр. Уш-409 – ритмично-зональные кристаллы с максимально-контрастным распределением кальция и свинца по зонам роста, обр. Уш-403 – зональный фосфогедифан с каемкой (скипетровидным нарастанием) пироморфита). Номера анализов 1–9 и 1–5 соответствуют точкам на рис. 3, в и г.

матическими кристаллами → 2) зональный по соотношению свинца и кальция фосфат, представленный удлиненными призматическими и бочонковидными кристаллами → 3) однородный по химическому составу пироморфит, представленный короткостолбчатыми кристаллами. В первом приближении этот ряд отражает уменьшение концентрации кальция в минералообразующей среде.

В сильно окисленных рыхлых рудах определить последовательность кристаллизации минералов чрезвычайно трудно. Полуколичественные микроанализы фосфатов показали присутствие среди них как пироморфита, так и фосфогедифана. Однако, нельзя с уверенностью судить о том, образуются ли они на поздних стадиях развития зоны окисления, или унаследованы от более ранних стадий.

Химический состав фосфатов. Изученные фосфаты имеют простой химический состав (табл. 1). В минералах установлено присутствие только пяти главных элементов – O, P, Ca, Pb, Cl, а концентрации всех остальных находятся ниже предела обнаружения энерго-дисперсионным детектором. Лишь в единичных анализах определены следовые примеси мышьяка (As < 0.10 мас. %).

Пересчет анализов на типовую кристаллохимическую формулу минералов надгруппы апатита $(^{IX}M_1^{VII}M_2)_2(^{IV}TO_4)_3X$ показывает, что содержание фосфора в позиции



IVT практически соответствует теоретическим содержаниям $P = 2.97-3.02$ к.ф. (к.ф. – коэффициент в кристаллохимической формуле), в анионной позиции X резко доминирует хлор $Cl = 0.83-1.01$ к.ф., оставляя (OH) -группам не более 0.17 к.ф., катионные позиции $IXM1$ и $VII M2$ в разных пропорциях заселены кальцием и свинцом. Соотношения между катионами изменяются в широком диапазоне от $(Ca_{1.84}Pb_{3.18})_{\Sigma} = 5.02$ до

($\text{Ca}_{0,00}\text{Pb}_{4,96}$) $_{\Sigma=4,96}$ (рис. 4). Показательно, что содержания кальция не превышают 2 к.ф., а свинца не опускаются ниже 3 к.ф. Вероятнее всего, так же как и в других минералах надгруппы апатита, это связано с особенностями распределения катионов по двум структурным позициям $\text{IX}M1$ и $\text{VII}M2$, когда первая из них заселяется ионами кальция, и свинца, а вторая — исключительно ионами свинца (Kampf et al., 2006; Pasero et al., 2010). В таком случае фосфаты свинца с $\text{Ca} > 1$ к.ф. должны быть отнесены в фосфогедифану, а с $\text{Ca} < 1$ к.ф. — к пироморфиту. На месторождении Ушкатын-III оба минерала встречаются почти одинаково часто. Соотношение кальция и свинца в пироморфите чаще всего (78% анализов) находятся в интервале ($\text{Ca}_{0,00-0,40}\text{Pb}_{4,60-5,00}$) $_{\Sigma=5,00}$, а в фосфогедифане (69% анализов) — ($\text{Ca}_{1,40-1,70}\text{Pb}_{3,30-3,60}$) $_{\Sigma=5,00}$, другие составы встречаются намного реже. С учетом вероятного распределения кальция и свинца по позициям $\text{IX}M1$ и $\text{VII}M2$ медианный состав катионов в минералах таков: пироморфит — [($\text{Ca}_{0,22}\text{Pb}_{1,78}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{2,99}$) $_{\Sigma=4,99}$], фосфогедифан — [($\text{Ca}_{1,48}\text{Pb}_{0,52}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{2,99}$) $_{\Sigma=4,99}$].

Наиболее ранний по времени образования фосфогедифан из массивных кальцит-кварцевых скоплений однороден по химическому составу и характеризуется одним из самых высоких среди изученных фосфатов содержанием кальция (табл. 1, анализ обр. Уш-151). Кристаллохимическая формула минерала имеет вид: [($\text{Ca}_{1,65}\text{Pb}_{0,35}$) $_{\Sigma=2,00}$ ($\text{Pb}_{3,04}$) $_{\Sigma=5,04}$ ($\text{P}_{2,98}\text{O}_{12}$) $\text{Cl}_{1,01}$].

Удлиненно-призматические кристаллы фосфатов из полостей выщелачивания кальцита всегда зональны по распределению кальция и свинца (табл. 1, анализы обр. Уш-409 и Уш-403). Зональность ростовая тонко-ритмичная осцилляционного типа с частым чередованием контрастных по составу зон (толщиной 3–10 мкм, редко больше), резко обогащенных либо свинцом ($\text{Pb} \gg 4$ к.ф., $\text{Ca} \ll 1$ к.ф.), либо кальцием ($\text{Ca} \gg 1$ к.ф., $\text{Pb} \ll 4$ к.ф.) (см. рис. 3, б и в). В пределах отдельных зон часто наблюдается более тонкая зональность второго порядка. Установлены также и случаи, когда колебание концентраций свинца и кальция по зонам роста происходит менее резко, а состав минерала в целом отвечает пироморфиту ($\text{Ca} < 1$ к.ф.) или фосфогедифану ($\text{Ca} > 1$ к.ф.) (см. рис. 3, з). Частных вариантов зональности, различающихся по толщине зон роста, их количеству, колебаниям состава и т.п. достаточно много. Это может быть обусловлено несколькими причинами. Например, разными уровнями среза объемного образца в плоском препарате, разной пространственной ориентировкой кристал-

Рис. 3. Анатомия кристаллов фосфатов свинца. Фотографии аншлифов в обратно-отраженных электронах. а — скопления однородных по химическому составу дипирамидально-призматических кристаллов фосфогедифана в кварце, замещающем кальцит, обр. Уш-151; б — продольное сечение радиально-лучистых сростаний тонко-ритмично-зональных кристаллов Ca-Pb фосфата, обр. Уш-409; в и з — поперечные сечения зональных кристаллов Ca-Pb фосфата обр. Уш-409 (в) и фосфогедифана с каемками (скипетрами) позднего пироморфита (з) обр. Уш-403 (слева фотографии образцов, справа — графики распределения кальция и свинца по зонам роста кристаллов, цифры 1–9 на графиках соответствуют точкам на фотографиях и номерам анализов в табл. 1). На фотографиях б–з градации серого цвета соответствуют переходу от зон, обогащенных свинцом (светло-серые) к зонам, обогащенным кальцием (темно-серые); черные участки — полости. Кв — кварц, Кл — кальцит, Фг — фосфогедифан. к.ф. — коэффициенты в кристаллохимических формулах.

Fig. 3. Anatomy of lead phosphate crystals. Photographs of polished sections in back-scattered electrons: а — segregations of chemically homogenous dipyramidal-prismatic crystals of phosphohedyphane in quartz replacing calcite; б — lengthwise section of radial-columnar intergrowths of thinly-rhythmic-zonal Ca-Pb phosphate crystals; в and з — cross-sections of zonal Ca-Pb phosphate crystals (в) and of phosphohedyphane with rims of the later pyromorphite (з). At left — photographs of specimens, at right — plots of Ca and Pb distribution by zones of crystal growth. Numbers 1–9 on plots correspond to points on photographs and to numbers of analyses in Table 1. Grades of gray color on photographs б–з correspond to transition from zones enriched in Pb (light-gray) to zones enriched in Ca (dark-gray); black spots — cavities. Кв — quartz, Кл — calcite, Фг — phosphohedyphane. к.ф. — coefficients in crystal-chemical formulas.

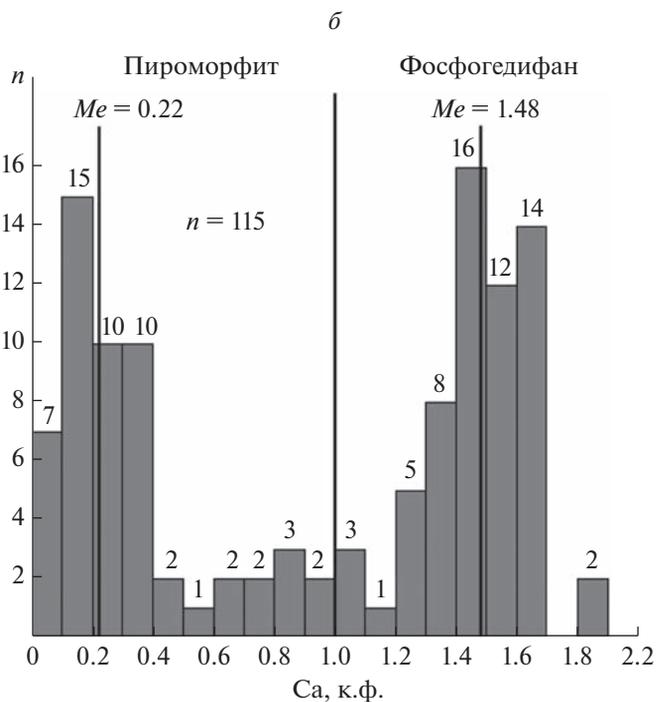
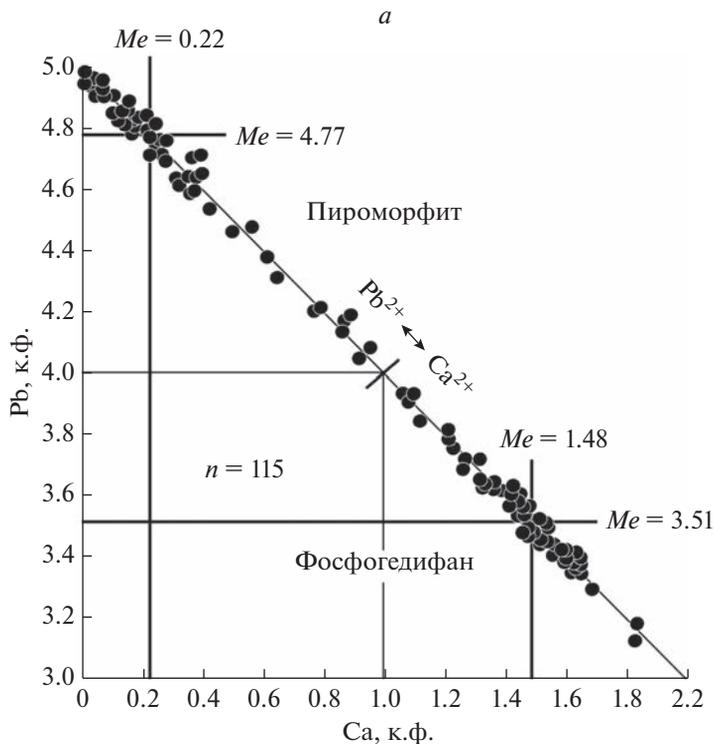


Рис. 4. Соотношение содержаний кальция и свинца (а) и гистограмма распределения кальция (б) в фосфатах свинца. n – число анализов, Me – медиана. Цифры над столбиками на рисунке б – число анализов.

Fig. 4. Distribution of calcium and lead contents (a) and histogram of calcium contents (b) in lead phosphates minerals. n – number of analyses, Me – median. Numbers over columns at Fig. б – number of analyses.

лов, неодинаковыми скоростями роста соседних кристаллов или даже их отдельных граней, локальными вариациями физико-химических условий и т.п. Тем не менее, статистически прослеживается вполне определенная тенденция к постепенному росту содержания свинца во внешних частях зональных кристаллов. Дополнительным подтверждением ее служит образование скипетровидных сростков, основание которых составляют зональные кристаллы, а внешнее завершение – однородный по составу пироморфит.

Самый поздний из фосфатов – пироморфит, образующий короткостолбчатые кристаллы в полостях выщелачивания кальцита, имеет однородный химический состав, практически идентичный теоретическому составу этого минерала (табл. 1, анализ 5 обр. Уш-403).

Рентгенографические характеристики. Дифрактограммы всех изученных образцов по положению и интенсивности пиков близки к эталонным данным для пироморфита, “кальциевого пироморфита” и фосфогедифана (PDF-2 ICDD-2020 № 01-075-8296, 01-084-0815, 01-083-3040). Главными диагностическими линиями являются (обр. Уш-403, $d(\text{Å})/I$): 8.51/6, 4/27/18, 4.07/52, 3.61/17, 3.33/16, 3.12/22, 2.95/100, 2.92/57, 2.85/25, 2.41/4, 2.16/11, 2.14/6, 2.04/11, 1.98/7, 1.93/15, 1.89/10, 1.84/10 и 1.81/5.

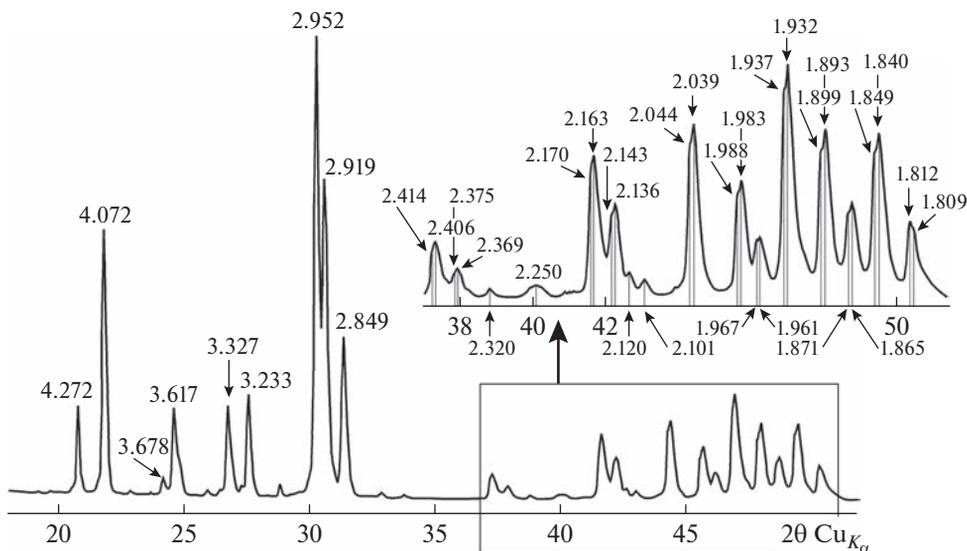


Рис. 5. Рентгенограмма зонального Са-Рб фосфата. Показаны данные для образца Уш-403, основной объем кристаллов которого по химическому составу соответствует фосфогедифану, а тонкая внешняя кайма – пироморфиту. Дробными цифрами отмечены значения межплоскостных расстояний отражений в ангстремах.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of a zonal Ca-Pb phosphate. Data for the specimen Уш-403 where the principal volume of crystals corresponds to phosphohedyphane, and thin outer rim – to pyromorphite. Fraction numbers mark values of inter-planar distances of reflections, angströms.

На большинстве дифрактограмм фиксируется уширение, а часто и расщепление рефлексов, особенно отчетливо проявленное начиная с углов $2\theta = 37^\circ$ (рис. 5). Очевидно, что это связано с неоднородностью химического состава проанализированных образцов, вариациями содержаний кальция и свинца по зонам роста кристаллов, обуславливающими изменения параметров элементарной ячейки, и соответственно смещение рентгеновских отражений от одних и тех же сеток кристаллической решетки (с одинаковыми символами hkl). Отсюда возникает возможность оценить методом Ритвельда количественные соотношения разных по химическому составу участков одного и того же образца, а также заселенность структурных позиций $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$ в фосфатах катионами кальция и свинца. Последнее особенно важно для фосфогедифана, для которого преимущественное концентрирование кальция в позиции $^{\text{IX}}M1$ (а не принципиально возможное равномерное распределение катионов данного элемента между обеими позициями $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$) является одним из критериев, определяющих видовую принадлежность минерала. В связи с этим для исследований был выбран образец Уш-403, где основной объем кристаллов (примерно 80–90%) по химическому составу соответствует фосфогедифану, а тонкая внешняя кайма – пироморфиту. Содержания кальция во внутренних частях таких кристаллов различаются по зонам роста, но всегда превышают единицу в расчете на кристаллохимическую формулу, концентрации же кальция во внешних зонах ниже предела обнаружения энерго-дисперсионным детектором (см. табл. 1 и рис. 3, з).

Результаты обработки рентгенограммы по методу Ритвельда показали, что в составе изученного образца примерно в равном количестве присутствуют две основные кристаллические фазы с параметрами элементарной ячейки соответственно: “фаза-1” $a = 9.877(1)$, $c = 7.214(1)$ и “фаза-2” $a = 9.907(1)$, $c = 7.255(1)$ Å. В обеих “фазах” одна из катионных позиций ($^{\text{IX}}M1$) заселяется ионами свинца и кальция в пропорциях: “фаза-1” $\text{Pb}^{2+} - 33\%$, $\text{Ca}^{2+} - 67\%$, “фаза-2” – $\text{Pb}^{2+} - 56\%$, $\text{Ca}^{2+} - 44\%$, а вторая катионная позиция ($^{\text{VII}}M2$) целиком занята ионами свинца. С учетом стехиометрии фосфатов рассчитанное распределение катионов по кристаллохимическим позициям таково: “фаза-1” – $[(\text{Ca}_{1.34}\text{Pb}_{0.66})_{\Sigma} = 2.00\text{Pb}_{3.00}]_{\Sigma} = 5.00$, “фаза-2” – $[(\text{Ca}_{0.88}\text{Pb}_{1.12})_{\Sigma} = 2.00\text{Pb}_{3.00}]_{\Sigma} = 5.00$.

Полученные данные не полностью соответствуют результатам химических анализов. В пересчете на кристаллохимическую формулу минералов, усредненные химические составы центральных (доминирующих по объему) частей кристаллов хорошо сопоставимы с составом “фазы-1”. Однако, составы, отвечающие “фазе-2”, в проанализированных кристаллах не установлены. Причины подобного расхождения вполне понятны, принимая во внимание тонкое ритмично-зональное строение кристаллов. Их химические анализы выполнены “точечно”, по отдельным зонам роста. В то же время рентгеновские исследования проводились на объемной порошковой пробе, валовый состав которой не в полной мере отвечает совокупности единичных микроанализов. Скорее всего, именно поэтому рассчитанный состав “фазы-2” заметно отклоняется от реальной стехиометрии изученных фосфатов. Видимо приписываемые “фазе-2” рефлексы в реальности характеризуют тонкие срастания фосфогедифана и пироморфита, развивающиеся на границе внешних и внутренних зон кристаллов. Уточнение рентгеновских параметров “фазы-2” требует дополнительных исследований, трудно реализуемых на имеющемся материале.

Главный же результат расчетов по методу Ритвельда заключается в подтверждении закономерного распределения катионов Ca^{2+} и Pb^{2+} по двум кристаллохимическим позициями $^{\text{IX}}M1$ и $^{\text{VII}}M2$. Тем самым, независимым способом дополнительно обоснованы предположения, сделанные ранее на основе интерпретации данных химических анализов и общих представлений о кристаллической структуре Ca-Pb фосфатов. Таким образом, отнесение минералов с $\text{Ca} > 1$ к.ф. и $\text{Ca} < 1$ к.ф., соответственно, к фосфогедифану и пироморфиту для месторождения Ушкатын-III вполне правомерно.

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Условия образования минералов свинца в приповерхностных обстановках активно изучаются экспериментальными и расчетными методами в связи с решением как геологических, так и экологических вопросов (Гаррелс, Крайст, 1968; Nriagu, 1974, 1984; Manecki et al., 2000, 2020; Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Brookins, 2011; Burmann et al., 2013; Markl et al., 2014; Keim, Markl, 2015; Ondrejka et al., 2020; Li et al., 2021, 2022). Результаты этих работ, в совокупности с оригинальными расчетами фазовых равновесий, помогают корректнее проинтерпретировать полученные минералогические наблюдения. При этом в отношении фосфатов приходится ориентироваться на данные о пироморфите, так как экспериментальные исследования устойчивости фосфогедифана пока не проводились, и соответственно для этого минерала не определены значения термодинамических констант.

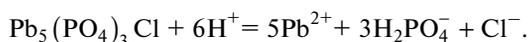
На месторождении Ушкатын-III ключевые минералогические преобразования исходно гидротермальных барит-свинцовых руд при воздействии на них приповерхностных метеорных вод сводятся к растворению кальцита, замещению галенита церусситом и фосфатами свинца, барит при этом остается устойчивым. Рассмотрим эти процессы с точки зрения протекания химических реакций.

Образование церуссита на месте ассоциации кальцита с галенитом удобно представить в виде схематичной реакции (Брусницын и др., 2022б)

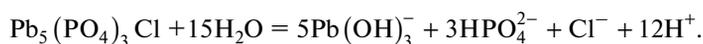


Согласно этому уравнению, высвобождающаяся при растворении кальцита углекислота отчасти концентрируется в составе карбоната свинца, отчасти поступает в раствор. Кальций и сульфат-ион также поступают в раствор, свинец же не выносятся из системы, а фиксируется в виде трудно растворимого церуссита. Физико-химические расчеты показывают, что в окислительной обстановке при относительно высоких концентрациях углекислоты в растворе церуссит может кристаллизоваться в широком диапазоне рН условий. Например, при активности растворенного свинца 10^{-6} , а углекислоты 10^{-2} церуссит устойчив при рН от 5.5 до 9.5, т.е. в интервале, охватывающем составы практически любых грунтовых вод (рис. 6, а). Церуссит стабилен как в ассоциации с кальцитом (при рН ≥ 8), так и в более кислых средах, когда кальцит уже полностью растворен.

Кристаллизация фосфатов свинца происходит практически в тех же условиях, что и образование церуссита. При наличии в растворе фосфора и хлора пироморфит устойчив в очень большом интервале окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий (Nriagu, 1974, 1984). На Eh–рН диаграммах поле стабильности пироморфита располагается в центральной части. Левая граница поля его устойчивости со стороны кислых сред (рН ≈ 5) определяется реакцией



Снижение кислотности (например, за счет растворения кальцита) будет смещать это равновесие влево, в сторону образования фосфата. Правая граница со стороны щелочных сред контролируется реакцией



Однако, реализация ее в природе крайне маловероятна, поскольку в грунтовых водах, тем более контактирующих с карбонатами, всегда присутствует углекислота. За счет этого в щелочных условиях происходит не растворение пироморфита, а замещение его карбонатами свинца: при низкой активности углекислоты – гидроцерусситом, при более высокой – церусситом. Именно этим и определяется возможность сосуществования пироморфита с церусситом

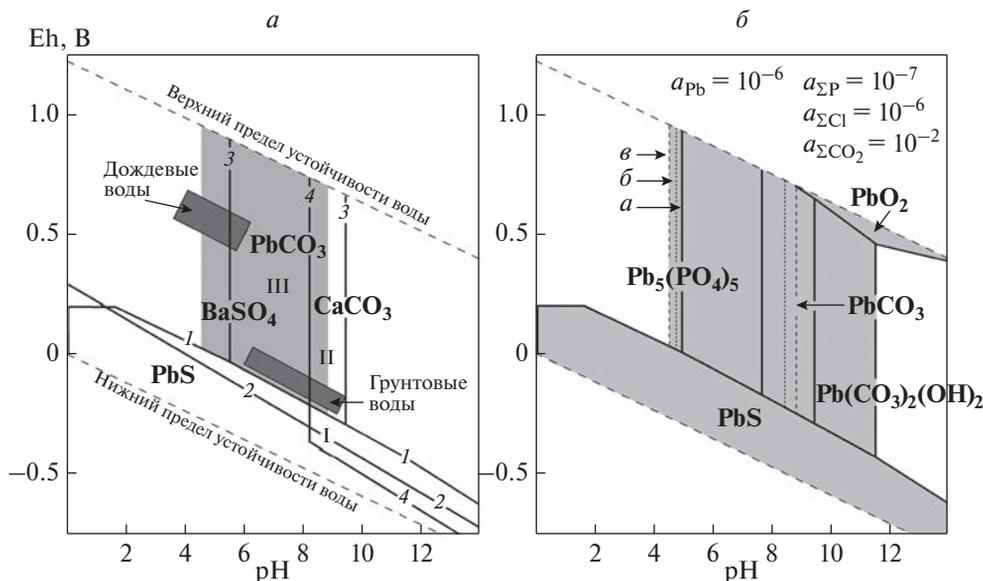


Рис. 6. Eh–pH диаграммы устойчивости минералов в воде при 25°C и 1 бар: *a* – для галенита, церуссита, барита, кальцита и пироморфита (Брусницын и др. 2022*б* с дополнениями), *б* – для минералов свинца. На диаграмме *a* арабскими цифрами отмечены линии, ограничивающие поля устойчивости галенита (1), барита (2), церуссита (3) и кальцита (4). Римскими цифрами обозначены поля устойчивости минеральных ассоциаций первичных гидротермальных руд (I): кальцит + галенит + барит; слабо окисленных руд (II): кальцит + церуссит + барит; сильно окисленных руд (III): церуссит + барит. Светло-серым полем показана область устойчивости пироморфита (максимально большое поле на диаграмме *б*), темно-серыми прямоугольниками показаны поля Eh–pH параметров для дождевых и грунтовых вод (Гаррелс, Крайст, 1968). Диаграмма построена для условий: активность растворенных свинца и бария – 10^{-6} , кальция – 10^{-4} , общей активности растворенных соединений серы и углерода – 10^{-2} . На диаграмме *б* серым цветом закрашены поля устойчивости твердых фаз, толстыми сплошными линиями (*a*) показаны границы устойчивости минералов при условиях показанных на рисунке, тонкими пунктирными – при условиях: (*б*) общей активности растворенных соединений фосфора – 10^{-7} , хлора – 10^{-4} , (*в*) общей активности растворенных соединений фосфора – 10^{-6} , хлора – 10^{-6} . Во всех случаях общая активность растворенных соединений серы – 10^{-2} . PbS – галенит, PbO₂ – платнерит, PbCO₃ – церуссит, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – гидроцеруссит, CaCO₃ – кальцит, BaSO₄ – барит, Pb₅(PO₄)₃Cl – пироморфит.

Fig. 6. Eh–pH diagrams of stability of minerals in water at 25°C and 1 bar: *a* – for galena, cerussite, baryte, calcite and pyromorphite (Brusnitsyn et al. 2022*b*, with additions), *b* – for lead minerals. Numbers mark boundaries delineating stability fields for galena (1), barite (2), cerussite (3) and calcite (4). Roman numbers mark stability fields for mineral associations of primary hydrothermal ores (I): calcite + galena + barite; weakly oxidized ores (II): calcite + cerussite + barite; strongly oxidized ores (III): cerussite + barite. Light-gray area – the field of pyromorphite stability (the largest field on diagram *b*); dark-grey rectangles show fields of Eh–pH parameters of rain and ground waters. Diagram is composed for the following conditions: activity of dissolved Pb and Ba – 10^{-6} , Ca – 10^{-4} , general activity of dissolved S and C compounds – 10^{-2} . On the diagram *b* grey color shows fields of stability of solid phases, thick continuous lines (*a*) delineate boundaries of stability for minerals under conditions shown on the figure, thin dotted lines – under following conditions: (*b*) general activity of dissolved phosphorus compounds – 10^{-7} , chlorine – 10^{-4} , (*v*) general activity of dissolved phosphorus compounds – 10^{-6} , chlorine – 10^{-6} . In all cases general activity of dissolved sulfur compounds – 10^{-2} . PbS – galena, PbO₂ – plattnerite, PbCO₃ – cerussite, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ – hydrocerussite, CaCO₃ – calcite, BaSO₄ – barite, Pb₅(PO₄)₃Cl – pyromorphite.



Положение линии равновесия пироморфит–церуссит зависит от состава раствора. Рост концентраций фосфат-иона и/или хлора увеличивает поле стабильности пироморфита и сдвигает его границу вправо в сторону больших значений pH, сокращая тем самым поле устойчивости церуссита. Напротив, увеличение концентрации углекислоты сужает поле устойчивости пироморфита, но расширяет – церуссита. Соответственно граница полей стабильности этих минералов смещается влево в сторону меньших значений pH. На рис. 6, б приведен вариант Eh–pH диаграммы, где граница полей устойчивости пироморфита и церуссита располагается вблизи pH ≈ 8–8.5, при котором происходят процессы растворения/осаждения кальцита в приповерхностных обстановках. По всей видимости, именно такие условия контролируют сосуществование пироморфита и церуссита в изученных рудах.

Устойчивость пироморфита в широком диапазоне кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий обуславливают возможность его сосуществования как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (на месторождении Ушкатын-III – с галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими).

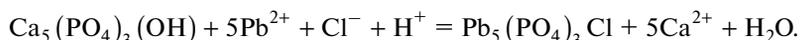
Образование фосфатов свинца не требует больших концентраций фосфора и хлора в растворе. Произведения растворимости минералов серии пироморфита оцениваются экстремально низкими значениями: для гидроксилпироморфита $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ цифрами порядка $\text{PP} = n \times 10^{-77}$, а для собственно пироморфита $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – $\text{PP} = n \times 10^{-84}$ (Nriagu, 1984; Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Лурье, 2012; Li et al., 2022). Поэтому даже ничтожно низкие концентрации свинца, фосфора и хлора в растворе способны привести к кристаллизации пироморфита. Причем до исчерпания растворенного фосфора и хлора свинец будет концентрироваться в составе именно пироморфита, а не, например, церуссита, произведение растворимости которого на семь порядков (!) больше ($\text{PP}_{\text{PbCO}_3} = 8 \times 10^{-14}$ (Nriagu, 1984; Лурье, 2012; Li et al., 2022)).

Хлор является одним из наиболее типичных анионов грунтовых вод разного состава и происхождения (Браунлоу, 1984; Линдер, 1986; Зверев, 2007). Источников же фосфора могло быть несколько: 1) ксеногенный “неорганический” апатит, присутствующий в исходных рудах и вмещающих их известняках в составе обломочного материала из окружающих район месторождения метаморфических и магматических пород; 2) аутигенный “органический” апатит, образовавшийся в ходе диагенеза биогенного фосфатного вещества, аккумулярованного в форме отмерших микроорганизмов при накоплении карбонатных отложений; 3) фосфат-ион, растворимый метеорными водами из органического вещества почвенного покрова, перекрывающего рудные залежи.

Последний вариант представляется наиболее вероятным. В неокисленных барит-свинцовых рудах и вмещающих их известняках апатит является акцессорным минералом. Его количество существенно меньше 1% от объема породы. Этого явно недостаточно для образования наблюдаемых в окисленных рудах количеств фосфогедифана и пироморфита, содержания которых местами достигает уровня породобразующих минералов. Кроме того, по данным ОАО “Жайремский ГОК” (2015) средние содержания фосфора в окисленных рудах почти в 20 раз превышают его концентрации в исходных рудах (Брусницын и др., 2022б). Столь большой прирост трудно объяснить только лишь результатом полного растворения кальцита, и соответственно, увеличения концентрации в окисленных рудах всех остальных компонентов. Так, например, по сравнению с исходной рудой, содержания свинца, бария и кремния в окисленной руде увеличивается в среднем примерно в 2 раза, а титана, алюминия и железа – соответственно примерно в 3, 5 и 6 раз. На фоне этих значений рост концентраций фосфора

представляется аномально высоким. Разумнее всего связать его с дополнительным поступлением фосфора из внешних источников.

Тем ни менее, образование небольшой части фосфатов свинца за счет содержащегося в исходных рудах апатита нельзя исключать полностью. Произведения растворимости гидроксилapatита $PP_{Ca_5(PO_4)_3(OH)} = n \times 10^{-58}$ и фторапатита $PP_{Ca_5(PO_4)_3F} = n \times 10^{-28}$ на много порядков больше, чем у пироморфита (Miretzky, Fernandez-Cirelli, 2008; Лурье, 2012). Следовательно, в присутствии в растворе ионов свинца (появившихся в результате растворения галенита) апатит становится неустойчивым, и будет замещаться пироморфитом:



Однако, кристаллизация основной массы фосфатов свинца, вероятнее всего, происходит за счет биогенного фосфат-иона, привносимого в руды просочившимися через почвенный покров метеорными водами. Для большого числа месторождений это доказано анализами изотопного состава кислорода пироморфита (Burmann et al., 2013). В этом случае пироморфит может осаждаться как непосредственно из раствора, так и образовываться путем замещения ранее образованного церуссита. Соответствующие реакции были приведены выше.

Присутствие в среде минералообразования кальция заметно сказалось на химических составах фосфатов, которые эволюционируют во времени от максимально обогащенного кальцием фосфогедифана через промежуточные Са-Рb минералы ряда фосфогедифан–пироморфит до почти безкальциевого пироморфита. Подобный генеральный тренд отражает постепенное снижение концентраций кальция в растворе по мере развития процессов выветривания, сопровождавшихся истощением кальцита (главного источника кальция) и разбавлением поровых растворов новыми порциями метеорных вод. Однако, изменение состава раствора было не линейным: на общем регрессивном фоне периодически происходили тонкие флуктуации концентраций кальция, и до тех пор, пока этот элемент оставался в растворе, он “конкурировал” со свинцом за место в кристаллической структуре фосфата. В результате кристаллизовались зональные по составу фосфаты. Причем, появление зональности может быть обусловлено разными причинами, как внешними по отношению к участкам образования минералов, так и внутренними, связанными с механизмом роста кристаллов при относительно стабильных внешних условиях. К первым относятся, например, сезонные вариации состава грунтовых вод, что в целом характерно для приповерхностных обстановок. Ко вторым – “пульсирующее” изменение пересыщения отдельными элементами (в данном случае кальцием и/или свинцом) на фронте роста граней кристаллов из неомогенных по химическому составу растворов. Регулярное “снятие” подобного локального пересыщения за счет захвата минералом соответствующих элементов приводит к возникновению осцилляционной зональности (Григорьев, Жабин, 1975; Краснова, Петров, 1997).

Интересно подчеркнуть еще две особенности. Во-первых, широкое развитие зональных кристаллов фосфата с контрастным разделением элементов по зонам роста и ярко выраженной группировкой химических составов вокруг двух экстремумов с содержаниями кальция, соответственно, 0.22 и 1.48 к.ф., могут отражать неполную смешимость свинца и кальция и в изоморфном ряду фосфогедифан $Ca_2Pb_3(PO_4)_3Cl$ – пироморфит $Pb_2Pb_3(PO_4)_3Cl$. Во-вторых, содержание кальция в фосфогедифане месторождения Ушкатын-III не превышает 2 к.ф., даже если этот минерал тесно ассоциирует с кальцитом, несущим отчетливые следы растворения. Очевидно, в данном случае состав минерала определялся не только составом материнского раствора, насыщенного как кальцием, так и свинцом, но также и кристаллохимическими факторами, допускающими вхождение катионов кальция только в позицию $IXM1$ фосфатов. Косвенно

это подтверждает предположение предыдущих исследователей (Kampf et al., 2006) о существовании разрыва смесимости $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$ в ряду фосфогедифан $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ – хлорапатит $\text{Ca}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ при низких температурах. Однако, нельзя не отметить, что в природе все же известны фосфогедифан с содержанием кальция до 2.46 к.ф. и его обогащенная (ОН)-группами разновидность (потенциально новый минеральный вид с (ОН) > Cl) с содержанием кальция до 2.74 к.ф. (Ondrejka et al., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главные результаты проведенных исследований:

1) В зоне окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III Са–Рб фосфаты, соответствующие по химическому составу фосфогедифану и пироморфиту, встречаются одинаково часто.

2) По мере развития процессов окисления руд составы новообразованных фосфатов закономерно изменяются в последовательности: фосфогедифан → ритмично-зональный Са-Рб фосфат → пироморфит. Одновременно происходит изменение габитуса (и облика) кристаллов фосфатов от дипирамидально-призматического через удлиненно призматический (бочонковидный) к пинакоидально-призматическому (короткостолбчатому).

3) Пироморфит (и, вероятно всего, фосфогедифан) устойчивы в широком диапазоне кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий. Фосфаты свинца могут сосуществовать как с минералами почти не затронутыми приповерхностными изменениями руд (галенитом, пиритом, баритом, кальцитом, родохрозитом, церусситом, шамозитом и другими), так и с минералами сильно окисленных руд (церусситом, монтмориллонитом, каолинитом, гётитом и другими).

4) Кристаллизация пироморфита возможна уже при очень низких концентрациях свинца, фосфора и хлора в растворе. Главными источниками хлора являются грунтовые воды, а фосфора – органическое вещество перекрывающего рудоносные отложения почвенного покрова.

5) Особенности химического состава, кристаллической структуры Са-Рб фосфатов, а также характер их минеральных ассоциаций позволяет предполагать наличие разрыва изоморфных смесимостей в рядах пироморфит–фосфогедифан и фосфогедифан–хлорапатит.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Браунлоу А.Х. Геохимия. М.: Недра, 1984. 463 с.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2021а. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO₄–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. 2021б. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Брусницын А.И., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Генезис барит-галенитовых руд комплексного (Fe, Mn, Pb, BaSO₄) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан: анализ геологических, минералогических и ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) данных // Геология рудных месторождений. 2022а. № 3. С. 247–275.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Логинов Е.С., Платонова Н.В., Панова Л.А., Верещагин О.С., Бритвин С.Н. Минералогия и условия формирования зоны окисления барит-свинцовых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. 2022б. № 5. С. 1–27.

Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Серeda В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений. 1975. № 1. С. 32–46.

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

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

Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогенез минералов (индивиды). М.: Наука, 1975. 339 с.

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

Жайремский ГОК (горно-обогатительный комбинат). Годовой отчет за 2015 год. Издательство АО ЖГОК: 2015. 103 с.

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

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

Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.

Линдер М.Р. Седиментология. Процессы и продукты. М.: Мир, 1986. 439 с.

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

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

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

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

Lead Phosphates (Pyromorphite and Phosphohedyphane) from the Oxidation Zone of Baryte-Lead Ores in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{a, *}, E. N. Perova^a, E. S. Loginov^a, N. V. Platonova^{b, **}, and L. A. Panova^b

^aSaint Petersburg State University, Department of Mineralogy,
Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia

^bResearch Center for X-ray Diffraction Studies, Saint Petersburg
State University, Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199155 Russia

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

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

The paper describes Ca-Pb phosphates—pyromorphite and phosphohedyphane from the oxidation zone of barite-lead (calcite-barite-galena) ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. Both minerals occur equally frequently within the deposit. Lead phosphates coexist with minerals as almost unaffected by surface changes in ores (galena, pyrite, barite, calcite, rhodochrosite, chamosite, and others), so with minerals of highly oxidized ores (cerussite, montmorillonite, kaolinite, goethite, and others). As the processes of supergene processes develop (during the transition from weakly to strongly oxidized ores), the compositions of newly formed phosphates change regularly in the following consequence: phosphohedyphane → rhythmically zonal Ca-Pb phosphate → pyromorphite. At the same time, the habit (and appearance) of mineral crystals changes from dipyramidal-prismatic through elongated prismatic (barrel-shaped) to pinacoidal-prismatic (short-columnar). Crystallization of pyromorphite is possible already at very low concentrations of lead, phosphorus and chlorine in solution. The main source of chlorine is groundwater, and phosphorus is coming from the organic matter of the soil cover overlying ore-bearing deposits. Peculiarities of the chemical composition and crystal structure of Ca-Pb phosphates, as well as the nature of their mineral associations, suggest the presence of a discontinuity in isomorphous miscibility in the series pyromorphite—phosphohedyphane and phosphohedyphane—chlorapatite.

Keywords: lead phosphates, pyromorphite, phosphohedyphane, oxidation zone, barite-lead ores, Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan

REFERENCES

- Atlas of Mineral deposit models of the Republic of Kazakhstan. Eds. Daukeev S.Zh., Uzhkenov B.S., Bespaev Kh.A., Miroshnichenko L.A., Mazurov A.K., Sayduakasov M.A. Almaty: Printing House "Center for geoinformation of the MF RK", **2004**. 141 p.
- Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc., **1996**. 397 p.
- Birch W.D., Mills S.J. Sulphide-carbonate reaction in recrystallised limestone at Lilydale, Victoria, Australia: a new occurrence of phosphohedyphane. *Australian J. Miner.* **2007**. Vol. 13. P. 73–82.
- Brownlow A.H. Geochemistry. Englewood Cliffs and London: Prentice-Hall Inc., **1979**. 498 p.
- Brookins D.G. Eh–pH diagrams for geochemistry. Springer Berlin, Heidelberg New York, Totyo, **2011**. 176 p.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The Mineralogy of iron and manganese ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2021a**. N 1. P. 1–29 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits, **2021a**. Vol. 63, N 8. P. 1–21).
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe–Mn and BaSO₄–Pb) Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.
- Brusnitsyn A.I., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Genesis of barite–galena ores at the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan: analysis of geological, mineralogical, and isotopic ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) data. *Geol. Ore Deposits*. **2022a**. Vol. 63. N 3. P. 1–21.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Loginov E.S., Platonova N.V., Panova L.A., Vereshchagin O.S., Britvin S.N. Mineralogy and genesis of the oxidation zone of baryte-lead ores of the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022b**. N 5. P. 1–27 (in Russian).
- Burmam F., Keim M.F., Oelmann Y., Teiber H., Marks M.A.W., Markl G. The source of phosphate in the oxidation zone of ore deposits: Evidence from oxygen isotope compositions of pyromorphite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2013**. Vol. P. 427–439.
- Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (Central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits*. **1975**. N 1. P. 32–46 (in Russian).
- Hausmann J.F.L. Handbuch der Mineralogie. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht, Bd., **1813**. S. 1090–1096.
- Jirasek J., Matysek D., Minaříková A. Phosphohedyphane from the abandoned iron deposit Hraničná (Silesia, Czech Republic). *Bull. Mineral. Petrolog.* **2020**. Vol. 28. 2570–7345 (online) <https://doi.org/10.46861/bmp.28.044> (in Czech).
- Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, **1965**. 450 p.
- Grigoriev D.P., Zhabin A.G. Ontogeny of minerals. Moscow: Nauka, **1975**. 339 p. (in Russian).
- Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (Central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. p. 5–64 (in Russian).
- Kampf A.R., Steele I.M., Jenkins R.A. Phosphohedyphane, Ca₂Pb₃(PO₄)₃Cl, the phosphate analog of hedyphane: Description and crystal structure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 1909–1917.
- Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Almaty: Nauka, **1974**. 232 p. (in Russian).
- Keim M.F., Markl G. Weathering of galena: Mineralogical processes, hydrogeochemical fluid path modeling, and estimation of the growth rate of pyromorphite. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 1584–1594.
- Krasnova N.I., Petrov T.G. Genesis of mineral individuals and aggregates. Saint Petersburg: Nevsky Courier, **1997**. 228 p. (in Russian).
- Leeder M.R. Sedimentology. Process and Product. London: George Allen & Unwin, **1982**. 344 p.
- Li J., Tian X., Bai R., Xiao X., Yang F., Zhao F. Transforming cerussite to pyromorphite by immobilizing Pb(II) using hydroxyapatite and *Pseudomonas rhodesiae*. *Chemosphere*. **2022**. Vol. 287. 132235.
- Li X., Azimzadeh B., Martinez C.E., McBride M.B. Pb Mineral precipitation in solutions of sulfate, carbonate and phosphate: measured and modeled Pb solubility and Pb²⁺ activity. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. 620.
- Lur'e Yu.Yu. A Reference Book on Analytical Chemistry. Moscow: Kniga po trebovaniyu, **2012**. 440 p. (in Russian).
- Manecki M., Maurice P.A., Traina S.J. Kinetic of aqueous Pb reaction with apatites. *Soil Science*. **2000**. Vol. 165. N 12. P. 920–933.
- Manecki M., Kwasiak-Kominek M., Majka J.M., Rakovan J. Model of interface-coupled dissolution-precipitation mechanism of pseudomorphic replacement reaction in aqueous solutions based on the system of cerussite PbCO₃ – pyromorphite Pb₃(PO₄)₃Cl. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2020**. Vol. 289. P. 1–13.

Markl G., Marks M.A.W., Holzappel J., Wenzel T. Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW German. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1133–1146.

Miyake M., Ishigaki K., Suzuki T. Structure refinements of Pb²⁺ ion-exchanged apatites by X-ray powder pattern-fitting. *J. Solid State Chem.* **1986**. Vol. 61. P. 203–235.

Miretzky P., Fernandez-Cirelli A. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environ. Chem. Lett.* **2008**. Vol. 6. P. 121–133.

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

Nriagu J.O. Lead orthophosphates—IV: Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1974**. Vol. 38. P. 887–898.

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

Ondrejka M., Bacik P., Putis M., Uher P., Mikus T., Luptakova J., Ferenc S., Smirnov A. Carbonate-bearing phosphohedyphane—“hydroxylphosphohedyphane” and cerussite: supergene products of galwana alteration in permian aplite (Western Carpathians, Slovakia). *Canad. Miner.* **2020**. Vol. 58. P. 347–365.

Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. P. 163–179.

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

Skripchenko N.S. Prediction of non-ferrous metal deposits in sedimentary rocks. Moscow: Nedra, **1989**. 207 p. (in Russian).

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

Zhayremsky GOK (mining and processing plant). Annual report for 2015. Publishing house of JSC ZHGМК: **2015**. 103 p. (in Russian).

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

**МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ
ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

**ПЕТЕРСИТ-(Y) ИЗ МЕДНОРУДЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(СРЕДНИЙ УРАЛ) И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

© 2023 г. Д. чл. С. Г. Суставов^{1, *}, д. чл. С. Н. Бритвин², В. О. Япаскурт³,
д. чл. Д. А. Клеймёнов⁴, почетный член И. В. Пеков³

¹Уральский государственный горный университет, кафедра минералогии, петрографии и геохимии,
ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

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

³Московский государственный университет, геологический факультет,
Воробьевы Горы, Москва, 119991 Россия

⁴Уральский геологический музей, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144 Россия

*e-mail: sustavov.s@ursmu.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Петерсит-(Y) установлен в зоне окисления Меднорудянского месторождения (Средний Урал). Он образует в полостях голубые игольчатые гексагональные кристаллы размером до 0.5×0.007 мм, обычно собранные в пучки; с ним ассоциируют малахит, хризокolla, опал и рансеит. Это первая находка фосфатного члена группы миксита на территории России. Химический состав меднорудянского петерсита-(Y) (электронно-зондовые данные, содержание H_2O вычислено по стехиометрии, мас. %): CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, H_2O 11.85, сумма 100.70. Эмпирическая формула: $(Y_{0.59}Ca_{0.24}La_{0.14}Nd_{0.05}Dy_{0.01})_{\Sigma 1.03}Cu_{6.04}(P_{2.96}As_{0.05})_{\Sigma 3.01}O_{12}(OH)_6 \cdot 3H_2O$. На монокристалле меднорудянского петерсита-(Y) впервые решена кристаллическая структура собственно редкоземельного фосфата со структурным типом миксита, $R_1 = 2.5\%$. Минерал гексагональный, пространственная группа $P6_3/m$, $a = 13.2348(4)$, $c = 5.8574(2)$ Å, $V = 888.53(6)$ Å³, $Z = 2$. В целом петерсит-(Y) изоструктурен арсенатам группы миксита, однако в нем обнаружена ранее неизвестная для представителей этого структурного типа кристаллохимическая особенность: в широких каналах (туннелях) зафиксированы октаэдрические кластеры $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$. Впервые опубликована порошковая рентгенограмма фосфатного члена группы миксита, однозначно проиндицированная на основе структурных данных.

Ключевые слова: петерсит-(Y), группа миксита, фосфат меди и редкоземельных элементов, кристаллическая структура, зона окисления, Меднорудянское месторождение, Средний Урал

DOI: 10.31857/S0869605523020090, **EDN:** TCMOWY

ВВЕДЕНИЕ

Группа миксита объединяет 12 природных гексагональных арсенатов и фосфатов, имеющих, в зависимости от заряда A-катиона, общую формулу $A^{3+}Cu_6(T^{5+}O_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ или $A^{2+}Cu_6(T^{5+}O_4)_2(T^{5+}O_4OH)(OH)_6 \cdot 3H_2O$, где видообразующие компоненты таковы: $T = As, P$; $A^{3+} = REE, Bi, Al$; $A^{2+} = Ca, Pb$. Эти минералы

имеют гипергенное происхождение и находятся в зоне окисления различных объектов, содержащих первичную медную минерализацию. Арсенатные представители этой группы, хотя и встречаются как правило в малых количествах, к очень редким минералам не относятся (Dietrich et al., 1969; Sarp et al., 1981; Olmi et al., 1991; Sejkora, Srein, 1995; Kunov et al., 2002; Walenta, 2003; Walenta, Theye, 2005; Pekov et al., 2011; Касаткин и др., 2014), тогда как фосфатные ее члены весьма редки в природе. В группе миксита известно четыре фосфата, которые различаются по видообразующему *A*-катиону: петерсит-(Y) (“родоначальник” фосфатной подгруппы в группе миксита, $A^{3+} = Y$: Peacor, Dunn, 1982; Okamoto et al., 1988), петерсит-(Ce) ($A^{3+} = Ce$: Morrison et al., 2016), петерсит-(La) ($A^{3+} = La$: Nishio-Hamane et al., 2020) и кальциопетерсит ($A^{2+} = Ca$: Sejkora et al., 2005; Biagioni et al., 2011).

Минералы группы миксита принято считать изоструктурными друг другу, однако вопросы кристаллохимии сколь-либо разработаны только для арсенатных членов группы с трехвалентными видообразующими катионами – изучены кристаллические структуры миксита ($A^{3+} = Bi$: Mereiter, Preisinger, 1986), агардита-(Y) ($A^{3+} = Y$: Aruga, Nakai, 1985; Morrison et al., 2013), агардита-(Ce) ($A = Ce^{3+}$: Hess, 1983; Aksenov et al., 2018) и ряда их синтетических аналогов (Miletich et al., 1997; Golubev et al., 2020). Некоторые аспекты кристаллохимии минералов группы миксита остаются не вполне ясными, например, для не изученного в структурном аспекте гоудейита $AlCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ не очень понятна специфика вхождения Al в позицию, где во всех других членах группы размещаются только намного более крупные катионы – REE^{3+} , Bi^{3+} , Ca, Pb^{2+} . Что же касается фосфатной подгруппы, то структурные данные (и то не очень высокого качества) получены только для минерала с двухвалентным видообразующим *A*-катионом – кальциопетерсита (Biagioni et al., 2011)¹, тогда как редкоземельные фосфаты – собственно петерситы – до настоящего времени оставались в структурном отношении неизученными. Найти в литературе какие-либо сведения о синтетических микситподобных фосфатах нам вообще не удалось.

Настоящая работа посвящена минералогической и кристаллохимической характеристике петерсита-(Y) – минерала с формулой конечного члена $YCu_6(PO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$ – из зоны окисления Меднорудянского месторождения на Среднем Урале. Это первая находка фосфатного представителя группы миксита на территории России и первые данные о структуре собственно редкоземельного фосфата из этой группы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение микроморфологии и первичное определение химического состава меднорудянского петерсита-(Y) выполнено методом сканирующей электронной микроскопии в двух лабораториях. В Научно-исследовательской и испытательной лаборатории вещественного состава пород и руд (НИИЛ ВСПиР) Уральского государственного горного университета (УГГУ) исследования проводились с помощью электронного микроскопа VEGA LMS фирмы TESCAN с приставкой для энергодисперсионного анализа Xplore30 (Oxford Instruments) с программным обеспечением Aztec Live (аналитик И.А. Власов). В Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ морфология и химический состав минерала изучались нами с использованием электронного микроскопа Jeol IT-500, оснащенного энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Количественные анализы выполнялись при 20 кВ и 0.7 нА, зонд был расфокусирован до площадки 3×3 мкм во избежание повреждения минерала в процессе анализа. Использовались следующие

¹ Надо отметить, что в ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) и других крупных базах данных, содержащих информацию о кристаллических структурах минералов, эти данные отсутствуют.

Таблица 1. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры петерсита-(Y)**Table 1.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details of petersite-(Y)

Размеры кристалла, мм	0.005 × 0.005 × 0.1
Сингония, пространственная группа	Гексагональная, $P6_3/m$
a, c (Å), V (Å ³), Z	13.2348(4), 5.8574(2), 888.53(6), 2
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, детектор HyPix
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Температура, К	293(2)
$2\Theta_{\max}$, °	60
Рефлексы измеренные/независимые	11 528, 944
Независимые рефлексы $I > 2\sigma(I)$	857
$F(000)$	920
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.038, 0.018
Диапазон сканирования	$h - 18 \rightarrow 14; k - 17 \rightarrow 18; l - 8 \rightarrow 8$
Метод уточнения структуры	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	70
$R_1 [F^2 > 2\sigma(F^2)], wR_2, S = GoF$	0.025, 0.053, 1.086
Параметры уточнения атомов водорода	Полное уточнение всех параметров
Остаточная электронная плотность ($e \text{ \AA}^{-3}$)	min -0.62, max 0.71

стандарты: Ca – диопсид; Cu – CuFeS₂; Y – Y; индивидуальные Ln – LnPO₄ (Ln = La, Nd, Dy); P – GaP; As – InAs. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Порошковое рентгенографическое исследование петерсита-(Y) выполнено нами также в двух лабораториях. В УГГУ дебаеграмма получена фотометодом на установке УРС-55 в камере РКД-57.3 (излучение FeK α + β , напряжение 30 кВ, ток 10 мА). В ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ порошковая дебаеграмма получена на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II с цилиндрическим IP детектором (монохроматизированное CoK α -излучение; геометрия Дебая–Шеррера, $d = 127.4$ мм, экспозиция 15 мин); интегрирование исходных данных с цилиндрического детектора произведено с помощью программного пакета osc2tab (Бритвин и др., 2017).

В том же РЦ СПбГУ получены монокристалльные рентгенодифракционные данные для меднорудянского петерсита-(Y). Съемка выполнена на монокристалльном дифрактометре Rigaku-Oxford Diffraction XtaLab Synergy-S. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры петерсита-(Y) приведены в табл. 1. Интегрирование полученного массива данных производилось в программном пакете CrysAlis Pro v. 41.118a (Rigaku-OD). Расшифровка и уточнение кристаллической структуры выполнены с использованием программного комплекса SHELX-2018 (Sheldrick, 2015), интегрированного в графическую оболочку Olex2 v.1.5 (Dolomanov et al., 2009).

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕДНОРУДЯНСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ И ИСТОРИИ НАХОДКИ ПЕТЕРСИТА-(Y)

Меднорудянское месторождение меди, железа и поделочного малахита расположено в черте города Нижний Тагил. В геологическом отношении оно находится на юж-

ном продолжении Восточной зоны Высокогорского скарнового месторождения железных руд. Месторождение локализовано в субмеридиональной тектонической зоне и находится в антиклинальной складке, опрокинутой на запад. Залежь первичных руд скарнового типа залегает в тектонической зоне согласно. По простиранию она прослежена на 700 м, а по падению до 350 м; мощность ее в средней части достигает 40 м. В верхней части месторождения рудная залежь сильно окислена (Вертушков и др., 1976).

Отработка медных руд здесь была начата в 1762 г., но производилась в тот период нерегулярно из-за большого притока воды. Планомерная разработка Меднорудянского месторождения шахтным способом приходится на XIX век, уже в первой половине которого оно обрело всемирную славу благодаря находкам выдающихся по размерам скоплений высококачественного малахита. На то время это было крупнейшее в мире месторождение поделочного малахита. В 1835 г. в шахте Надежная на глубине 36 сажен была встречена гигантская малахитовая “глыба”, масса которой, по оценке П.В. Еремеева, составляла около 40 т. Этим малахитом сегодня можно любоваться в Исаакиевском соборе в Санкт-Петербурге и в целом ряде дворцов. В 1918 г. шахты были затоплены. С 1973 по 1988 г. месторождение обрабатывалось карьером, где шла добыча медных руд с попутным извлечением поделочного малахита. В самом начале XXI века из этого карьера добывали окисленные железные руды, а в настоящее время он законсервирован (Попов и др., 2015).

На протяжении длительной истории обработки Меднорудянского месторождения изучением его минералогии занимались многие отечественные и зарубежные исследователи. Этой теме посвящены десятки публикаций, детальный обзор которых дан в недавней обобщающей работе В.А. Попова с соавторами (2015). Почти половина из сотни описанных на месторождении минералов относится к гипергенным. Нельзя не отметить, что как минералогический объект Меднорудянское месторождение получило известность именно благодаря богатству и разнообразию гипергенной минерализации, и в первую очередь медной. Здесь впервые описаны брошантит (1824) и делафоссит (1873), а особенно разнообразны гипергенные фосфаты. Среди них наиболее знамениты псевдомалахит и либетенит, прекрасные образцы которых украшают коллекции всего мира. Все редкоземельные минералы, известные на месторождении, также являются представителями этого химического класса. В составе эндогенных парагенезисов здесь были встречены монацит-(Ce) и монацит-(La), а в зоне окисления – черчит-(Y) и рабдофан-(La). Эти два гипергенных водных фосфата найдены в виде мелких выделений в агрегатах малахита и, предположительно, планшеита (Попов и др., 2015).

В период 1988–1991 гг. Нейвинской партией производственного геологического объединения “Уралкварцсамоцветы” со дна карьера на Меднорудянском месторождении были пройдены три штольни для добычи малахита. Их проходка столкнулась с рядом трудностей: высокая обводненность, присутствие крепи старых горных выработок, обилие пластичных глинистых пород. Одна из штолен обвалилась, другая была остановлена по техническим причинам. Все это время работала только первая штольня, пройденная в западном направлении и вышедшая к началу 1991 г. к известнякам, где и было встречено гнездо плисового малахита. В этот период на склад коллекционного сырья бывшей 101-й экспедиции был доставлен богатый материал с малахитом и хризоколлой. Некоторые эффектные образцы попали в частные коллекции и сохранились до настоящего времени. В одном из них нами и обнаружен описываемый в настоящей статье минерал.



Рис. 1. Пучки, кустообразные и веерообразные сростки игольчатых кристаллов петерсита-(Y) бледно-бирюзового цвета между густо-зелеными сферолитами и пучками кристаллов малахита на голубовато-белой корочке опала. Меднорудянокое месторождение. Фото И.С. Костылева.

Fig. 1. Sprays and bush- and fan-like clusters of light turquoise-colored acicular crystals of petersite-(Y) between deep green spherulites and bunches of malachite crystals on bluish-white opal crust. Mednorudyanskoe deposit. Photo by I.S. Kostylev.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ, МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕТЕРСИТА-(Y)

Петерсит-(Y) найден в штупфе брекчированной сильно выветрелой породы, трещины и полости в которой частично или полностью заполнены голубой или зеленой хризokolлой с пленками рансьеита и тонкими корочками малахита. В полостях хризokolла с поверхности покрыта бледно-голубой или беловатой тонкой корочкой опала с редкими трещинами дегидратации, открытыми или же заполненными малахитом. В некоторых участках на ее поверхности присутствуют мелкие (до 0.3 мм в поперечнике) белесые почки опала. На опал нарастают малахит и петерсит-(Y). Призматические кристаллы густо-зеленого малахита длиной до 0.5 мм, нередко расщепленные, располагаются по отдельности или, чаще, собраны в пучки и радиальные сферолиты (полусферолиты). Между ними находятся сростки кристаллов петерсита-(Y) (рис. 1). Они в одних случаях вырастают в агрегаты малахита, а в других (реже) нарастают на отдельные кристаллы, сростки кристаллов и сферолиты этого карбоната (рис. 1, 2, а). Можно заключить, что образование малахита и петерсита-(Y) происходило близкоодновременно, причем кристаллизация петерсита-(Y) продолжалась и после того, как малахит закончил свой рост. Оба этих минерала возникли после отложения хризokolлы и опала.

Петерсит-(Y) образует длиннопризматические, а чаще игольчатые кристаллы с шестигонным сечением. Длина их достигает 0.5 мм, а толщина варьирует от 1 до 7 мкм. Боковые грани – грани гексагональной призмы – гладкие, а головки кристаллов как

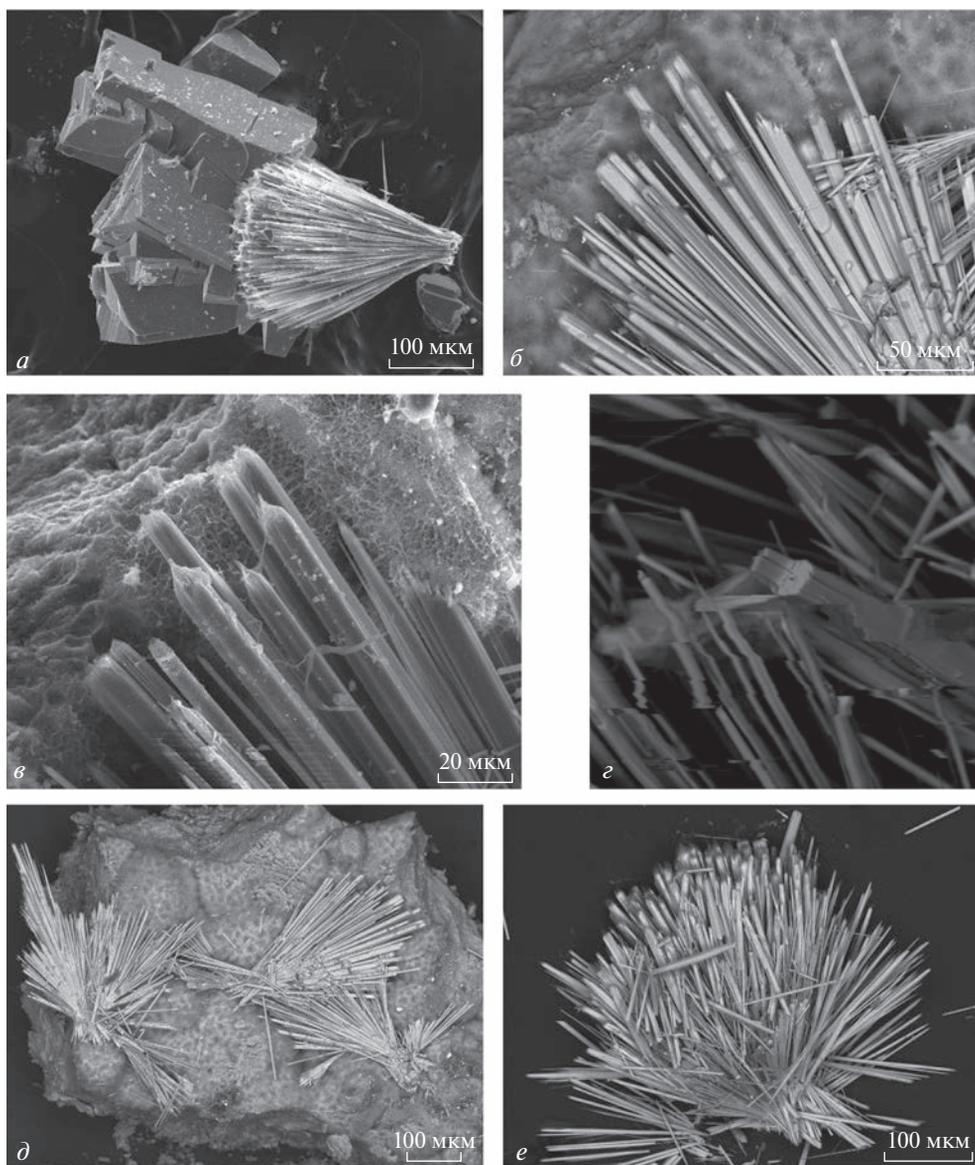


Рис. 2. Морфология кристаллов и агрегатов петерсита-(Y) из Меднорудянского месторождения: *a* – пучок игольчатых кристаллов на сростке призматических кристаллов малахита; *б, в, д* – пучки кристаллов на корочках опала; *е* – параллельный сросток сильно вытянутых гексагонально-призматических субиндивидов, формирующий “совокупный” длиннопризматический кристалл с шестиугольным поперечным сечением (скол поперек главной оси; ширина кадра 0.1 мм); *е* – кустообразный сросток игольчатых кристаллов. СЭМ-изображения во вторичных (*a, в, з*) и отраженных (*б, д, е*) электронах.

Fig. 2. Morphology of crystals and aggregates of petersite-(Y) from the Mednorudnyanskoe deposit: *a* – bunch of acicular crystals on cluster of prismatic malachite crystals; *б, в, д* – sprays of crystals on opal crust; *е* – parallel intergrowth of strongly elongated hexagonal prismatic sub-individuals which form a “joint” long-prismatic crystal with hexagonal cross section (FOV width: 0.1 mm); *е* – bush-like cluster of acicular crystals. SEM images, SE (*a, в, з*) and BSE (*б, д, е*) modes.

правило образованы плохо (рис. 2, б, в). Сколь-либо четко выраженные грани тупой гексагональной дипирамиды наблюдаются лишь в редких случаях (рис. 2, б: видны два таких кристалла в правой части снимка), обычно же кристаллы оканчиваются грубой зазубренной остроугольной вершиной или параллельным, а иногда сходящимся пучком тонких игл или волокон – типичный результат многоглавого роста (рис. 2, б, в). На поперечном сколе некоторых относительно толстых кристаллов видно, что они, по сути, представляют собой параллельные сростки нескольких субиндивидов, сохраняющих общую гексагональную симметрию (рис. 2, з). Возможно, в этом и заключается причина того, что вершины кристаллов демонстрируют многоглавый рост. Иногда такие сростки имеют циклический характер, а на гранях гексагональной призмы “совокупного” кристалла просматривается параллельная [001] линия срастания субиндивидов. Она визуально напоминает двойниковый шов, и можно было бы предположить здесь поворотный двойник с осью [001]. Однако монокристалльная дифракционная картина не показывает признаков двойникового, так что скорее всего субиндивиды срастаются в параллельном положении. Для уверенного ответа на этот вопрос требуются более детальные исследования.

По отдельности иголки петерсита-(Y) в изученных образцах встречаются редко. Обычно они собраны в пучки, кустообразные или веерообразные сростки, полусферолиты с “пушистой” поверхностью (рис. 1, 2, а, д, е).

Цвет меднорудянского петерсита-(Y) варьирует от бледно-голубого (мелкие иглы почти бесцветны) с шелковистым отливом до достаточно яркого бирюзово-голубого, иногда с зеленоватым оттенком. Насыщенность окраски агрегата обычно зависит от того, насколько плотно прилегают друг к другу слагающие его кристаллы: как правило, самый яркий цвет наблюдается у основания пучков, где они тесно срастаются. Блеск здесь стеклянный, а в “распушенной” части агрегатов шелковистый.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав меднорудянского петерсита-(Y) таков (мас. %; содержание H_2O вычислено по стехиометрии): CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, $H_2O_{выч}$ 11.85, сумма 100.70. Эмпирическая формула, рассчитанная на $O_{12}(OH)_6$ при $3H_2O$: $(Y_{0.59}Ca_{0.24}La_{0.14}Nd_{0.05}Dy_{0.01})_{\Sigma 1.03}Cu_{6.04}(P_{2.96}As_{0.05})_{\Sigma 3.01}O_{12}(OH)_6 \cdot 3H_2O$. Таким образом, минерал здесь представлен разновидностью, содержащей существенную примесь Ca и небольшую примесь As. В составе редкоземельных элементов у меднорудянского петерсита-(Y) значительно преобладает Y, содержание которого втрое (в атомных количествах) превышает суммарную концентрацию лантаноидов. Среди последних доминирует La, ощутимо содержание Nd, а количество Ce оказалось ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Не вызывает сомнения, что это является следствием сильно окислительных условий минералообразования в зоне гипергенеза, которые привели к переходу Ce^{3+} в Ce^{4+} и отделению его от REE^{3+} .

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Порошковые рентгенограммы меднорудянского петерсита-(Y), полученные в обеих лабораториях, близки как между собой, так и к ранее опубликованным порошкограммам минералов группы миксита (см., например: Dietrich et al., 1969; Peacor, Dunn, 1982; Pekov et al., 2011; Morrison et al., 2016). В табл. 2 приведена рентгенограмма, снятая нами на дифрактометре Rigaku R-AXIS Rapid II, в сравнении с порошкограммой, опубликованной авторами первого описания петерсита-(Y) (Peacor, Dunn, 1982), и вычисленные из этих данных параметры элементарных ячеек. Результаты определения структуры меднорудянского минерала (см. ниже) позволили рассчитать интен-

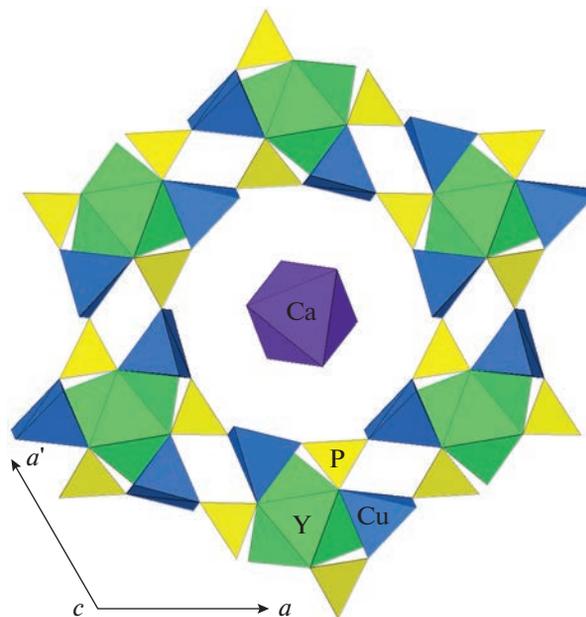


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры петерсита-(Y), проекция на плоскость (001): поперечное сечение туннеля, стенки которого сложены полиэдрами $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$ (синие), $[\text{YO}_9]$ (зеленые) и $[\text{PO}_4]$ (желтые). Осевая часть туннеля частично заполнена аквагидратированными катионами кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (фиолетовый октаэдр).

Fig. 3. A fragment of the crystal structure of petersite-(Y), the (001) projection: cross-section of the tunnel with the walls composed of polyhedra $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$ (blue), $[\text{YO}_9]$ (green) and $[\text{PO}_4]$ (yellow). An axial zone of the tunnel is partially populated with aquated calcium cations $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (violet octahedron).

сивности рефлексов порошковой рентгенограммы, которые оказались в очень хорошем соответствии с экспериментально полученными значениями, и на этом основании удалось впервые для фосфатов группы миксита однозначно проиндексировать все эти рефлексы (табл. 2).

Координаты атомов, параметры их тепловых смещений и длины межатомных связей в кристаллической структуре петерсита-(Y) приведены в табл. 3, 4 и 5. Как и у других минералов группы миксита, основа структуры петерсита-(Y) – бесконечные цепочки квадратных пирамид $[\text{CuO}_3(\text{OH})_2]$, вытянутые вдоль оси c . Медные полиэдры связаны общими ребрами между собой и с девятивершинниками $[\text{AO}_9]$, где $A = (\text{Y}, \text{Ln})$, а общими вершинами – с тетраэдрами $[\text{PO}_4]$. В целом структура представляет собой ажурный каркас из широких туннелей, вытянутых вдоль $[001]$ (рис. 3).

Традиционно считается, что в минералах группы миксита эти туннели заполнены только молекулами воды, однако анализ кристаллической структуры меднорудянского петерсита-(Y) выявил присутствие в туннелях октаэдрических кластеров $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_6]$, где X означает неопределенную электронную плотность. Расстояние $X\text{—O}$ до атома кислорода молекулы воды WO1 составляет $2.29(2)$ Å (табл. 5), что лежит в пределах нормальной длины связи Ca—O катиона Ca^{2+} , координированного молекулами воды. Уточнение кристаллической структуры со свободной заселенностью Ca в позиции X дало содержание Ca в этой позиции, равное $0.13(1)$ атома на вышеприведенную фор-

Таблица 2. Результаты расчета порошковых рентгенограмм (d в Å) и параметры элементарной ячейки петерсита-(Y)

Table 2. Powder X-ray diffraction data (d in Å) and unit-cell parameters of petersite-(Y)

Меднорудянокое месторождение (наши данные)				Лаурель Хилл, Нью Джерси, США (Peacor, Dunn, 1982)		hkl
$I_{изм}, \%$	$d_{изм}$	$I_{выч}, \%*$	$d_{выч}^*$	$I_{изм}, \%$	$d_{изм}$	
100	11.47	100	11.462	100	11.6	100
0.5	6.62	1	6.617			110
33	4.338	29	4.332	50	4.36	210
6	4.101	5	4.096	10	4.12	201
6	3.825	6	3.821	10	3.84	300
14	3.488	13	3.483	40	3.49	211
5	3.313	4	3.309	10	3.32	220
8	3.183	7	3.179	5	3.19	310
0.5	2.929	0.5	2.929			002
13	2.872	5, 11	2.881, 2.865	40	2.877	221, 400
4	2.798	4	2.794	10	2.805	311
4	2.678	3	2.681	10	2.687	112
9	2.633	9	2.629	15	2.634	320
1	2.577	1	2.574			401
11	2.505	12	2.501	30	2.509	140
20	2.430	27	2.427	60	2.433	122
3	2.402	3	2.399	1	2.411	231
1	2.302	0.5	2.300			141
3	2.196	4	2.193	5	2.197	222
2	2.169	1.5	2.166			420
3	2.159	2	2.154	2	2.161	132
4	2.061	3	2.059	2	2.061	150
3	2.051	2	2.048			402
2	2.035	2	2.032			241
5	1.960	7	1.957	20	1.961	232
0.5	1.928	0.5	1.925			103
0.5	1.905	0.5	1.902			142
1	1.887	1.5	1.884	1	1.888	430
0.5	1.851	0.5	1.848			203
0.5	1.808	1	1.805			502
1.5	1.797	1.5	1.794			431
1	1.782	1.5	1.780			123
4	1.765	5	1.762	10	1.767	332
7	1.745	1, 9	1.748, 1.742	20	1.742	160, 242
5	1.687	6	1.684	15	1.687	152
3	1.657	3	1.654	2	1.659	440
1.5	1.640	1.5	1.637			350
3	1.603	4	1.600	5	1.603	602

Таблица 2. Окончание

Меднорудянский месторождение (наши данные)				Лаурель Хилл, Нью Джерси, США (Reacor, Dunn, 1982)		hkl
$I_{изм}, \%$	$d_{изм}$	$I_{выч}, \%^*$	$d_{выч}^*$	$I_{изм}, \%$	$d_{изм}$	
1.5	1.588	0.5, 1	1.589, 1.585			260, 342
1.5	1.580	1.5	1.577	1	1.583	531
2	1.558	3	1.555	5	1.559	252
0.5	1.536	0.5	1.534			261
2	1.521	2	1.518	2	1.523	170
3	1.503	3	1.501	5	1.505	612
2	1.466	3	1.464	5	1.466	004
1	1.454	1	1.453			104
3	1.443	4	1.440	5	1.444	442
1	1.432	0.5, 1	1.433, 1.429			800, 532
2	1.402	2	1.400	5	1.403	720
1	1.390	2	1.387	2	1.394	214
0.5	1.365	0.5, 0.5	1.367, 1.362			304, 271
0.5	1.359	1	1.356			343
0.5	1.350	1	1.348			172
0.5	1.343	0.5	1.341			810
1	1.316	1	1.315			640
0.5	1.307	1.5	1.304			404
1	1.291	1	1.290			730
0.5	1.282	1.5	1.279			234
2	1.266	3, 1.5	1.264, 1.263	15	1.265	414, 272
Параметры гексагональной элементарной ячейки						
13.257(2)		13.2348(4)		13.288(5)		$a, \text{Å}$
5.869(1)		5.8574(2)		5.877(5)		$c, \text{Å}$
893.3(4)		888.53(6)		898.6(8)		$V, \text{Å}^3$

Примечание. * Вычислено для $CoK\alpha$ -излучения из структурных данных, полученных на монокристалле; включены только рефлексы с $I \geq 0.5\%$.

малу (табл. 3). Из полученных результатов можно заключить, что по крайней мере часть кальция в составе изученного петерсита-(Y) находится в туннелях кристаллической структуры в виде октаэдров $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ (рис. 3). Можно предположить, что аналогичная позиция кальция есть и в ранее описанном кальциопетерсите, в структуре которого один из максимумов электронной плотности приписывается молекуле воды (W3), находящейся в октаэдрическом окружении атомов кислорода других молекул воды, занимающих позицию W2 (Biagioni et al., 2011).

Отметим, что акватированные катионы двухвалентных металлов – известное явление в туннельных гексагональных структурах. Классическим примером в минералах можно считать октаэдр $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, установленный во всех теллуритах группы земаннита, имеющих общую формулу $Mg_{0.5}[Me^{2+}Me^{3+}(Te^{4+}O_3)_3] \cdot 3-4.5H_2O$, где $Me^{2+} = Mn, Ni, Zn$, а $Me^{3+} = Mn, Fe$ (см. Pekov et al., 2018; Missen et al., 2021 и ссылки в этих работах).

Таблица 3. Координаты атомов, изотропные параметры их теплового смещения (\AA^2) и заселенность позиций в кристаллической структуре петерсита-(Y)**Table 3.** Fractional atomic coordinates, isotropic thermal displacement parameters of atoms (\AA^2) and site occupancies in the crystal structure of petersite-(Y)

Позиция	x	y	z	U_{iso}	Заселенность*	
A (2c)	2/3	1/3	1/4	0.00703(17)	Y _{0.93} La _{0.07}	
Cu (12i)	0.58712(3)	-0.09690(2)	0.49686(4)	0.01063(11)		
P (6h)	0.65608(6)	0.14950(6)	3/4	0.00590(16)		
O1 (6h)	0.6093(2)	0.01466(19)	3/4	0.0107(4)		
O2 (6h)	0.5529(2)	-0.1984(2)	3/4	0.0124(5)		
O3 (6h)	0.79244(19)	0.2099(2)	3/4	0.0108(4)		
O4 (6h)	0.6367(2)	0.0108(2)	1/4	0.0104(4)		
O5 (12i)	0.61222(14)	0.17966(14)	0.9663(3)	0.0118(3)		
Ca (2b)	0	0	1/2	0.08(1)		0.13(1)
OW1 (12i)	0.1708(16)	0.1445(16)	0.848(4)	0.22(2)		0.56(4)
OW2 (12i)	0.152(5)	0.151(4)	0.434(11)	0.45(4)		0.44(4)
H2 (6h)	0.585(5)	-0.237(5)	3/4	0.041(16)		
H4 (6h)	0.599(4)	0.034(4)	1/4	0.019(13)		

Примечание. * Свободно уточненная заселенность позиции с использованием структурных факторов рассеяния атомов Y и La.

Таблица 4. Анизотропные параметры теплового смещения (\AA^2) в кристаллической структуре петерсита-(Y)**Table 4.** Anisotropic displacement parameters (\AA^2) in the crystal structure of petersite-(Y)

Позиция	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
A	0.0078(2)	0.0078(2)	0.0055(2)	0.00390(10)	0	0
Cu	0.01755(17)	0.00888(15)	0.00474(16)	0.00607(11)	0.00082(10)	0.00049(9)
P	0.0065(3)	0.0060(3)	0.0044(3)	0.0024(3)	0	0
O1	0.0168(11)	0.0062(10)	0.0063(10)	0.0037(9)	0	0
O2	0.0225(12)	0.0104(10)	0.0074(10)	0.0105(10)	0	0
O3	0.0076(10)	0.0126(10)	0.0090(10)	0.0027(9)	0	0
O4	0.0139(11)	0.0084(10)	0.0086(10)	0.0053(9)	0	0
O5	0.0115(7)	0.0140(7)	0.0098(7)	0.0063(6)	0.0010(6)	-0.0022(6)
Ca	0.050(9)	0.050(9)	0.12(3)	0.025(4)	0	0

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В зоне окисления знаменитого Меднорудянского месторождения меди, железа и поделочного малахита на Среднем Урале установлен петерсит-(Y) $\text{YCu}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это первая находка фосфатного члена группы миксита в России.

Меднорудянский петерсит-(Y) представлен Ca- и As-содержащей разновидностью. Среди редкоземельных элементов в нем существенно преобладает иттрий, концентрация которого втрое (в атомных количествах) превышает суммарное содержание лантаноидов ($\text{La} > \text{Nd} \gg \text{Dy}$). Количество церия в этом минерале ничтожно – ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом, что однозначно объясняется сильно

Таблица 5. Избранные межатомные длины связей (Å) в кристаллической структуре петерсита-(Y)
Table 5. Selected interatomic bond lengths (Å) in the crystal structure of petersite-(Y)

A–O2	2.538(3) × 3
A–O5	2.4397(17) × 6
Cu–O1	2.0077(15)
Cu–O2	1.8971(15)
Cu–O3	2.0371(16)
Cu–O4	1.9022(15)
Cu–O5	2.3027(17)
P–O1	1.569(2)
P–O3	1.5667(19)
P–O5	1.5268(14) × 2
Ca–OW1	2.29(2) × 6
Ca–OW2	2.04(4) × 6

окислительными условиями образования, в результате чего Ce^{3+} перешел в Ce^{4+} и отделился от REE^{3+} .

На монокристалле, извлеченном из меднорудянского образца, впервые определена кристаллическая структура фосфата группы миксита с видообразующим редкоземельным A-катионом. Также впервые установлена возможность вхождения, пусть и в небольшом количестве, крупного катиона (Ca) в широкий канал в структуре типа миксита. Это объясняет некоторый общий избыток катионов металлов в эмпирической формуле минерала и позволяет добавить к уже известной для этих минералов схеме гетеровалентного изомерфизма $A^{2+} + (\text{TO}_3\text{OH})^{2-} \rightarrow A^{3+} + (\text{TO}_4)^{3-}$ новую схему: $2A^{2+} + (A')^{2+} \rightarrow 2A^{3+} + \text{H}_2\text{O}^0$.

Впервые публикуется порошковая рентгенограмма фосфатного члена группы миксита, однозначно проиндицированная с опорой на структурные данные.

Многие кристаллы меднорудянского петерсита-(Y), внешне выглядящие как сильно вытянутые вдоль главной оси гексагональные призмы, на самом деле представляют собой сложные параллельные сростки нескольких субиндивидов такой же формы, но более тонких. Не исключено присутствие в этих сростках поворотных двойников с осью [001], но убедительных доказательств этому не обнаружено.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны И.С. Костылеву и И.А. Власову, сделавшим ряд микрофотографий. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ. Исследование микроморфологии и первичное определение состава петерсита-(Y) проведено в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030” (ФГБОУ ВО “Уральский государственный горный университет”, соглашение № 075-15-2021-1216).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Вертушков Г.Н., Веретенникова Т.Ю., Мазурин К.П. Месторождения малахита в окрестностях Нижнего Тагила / Минералогия и петрография Урала. Свердловск: Изд. СГИ, 1976. Вып. 124. С. 3–21.

Касаткин А.В., Клопотов К.И., Плашиц Я. Гипергенные минералы Шерловой Горы // Минер. альманах. **2014**. Т. 19. Вып. 2. С. 94–137.

Попов В.А., Попова В.И., Блинов И.А., Пономарев В.С. Минералы Меднорудянского месторождения (Средний Урал) // Минер. альманах. **2015**. Т. 20. Вып. 3. С. 128.

Petersite-(Y) from the Mednorudyanskoe Deposit (Middle Urals, Russia) and Its Crystal Structure

S. G. Sustavov^{a,*}, S. N. Britvin^b, V. O. Yapaskurt^c, D. A. Kleimenov^d, and I. V. Pekov^c

^aUral State Mining University, Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry, Yekaterinburg, Russia

^bSaint Petersburg State University, Department of Crystallography, Saint-Petersburg, Russia

^cMoscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia

^dUral Geological Museum, Yekaterinburg, Russia

*e-mail: sustavov.s@ursmu.ru

Petersite-(Y) was found in the oxidation zone of the Mednorudyanskoe deposit (Middle Urals). The mineral occurs as light blue acicular hexagonal crystals up to 0.5 mm long and up to 7 μm thick, usually combined in bunches. Associated minerals are malachite, chrysocolla, opal, and rancieite. This is the first find of a mixite-group phosphate mineral in Russia. The chemical composition of the studied petersite-(Y) (electron-microprobe data, H_2O content is calculated by stoichiometry, wt %) is: CaO 1.48, CuO 52.65, Y_2O_3 7.34, La_2O_3 2.51, Nd_2O_3 1.01, Dy_2O_3 0.19, P_2O_5 23.05, As_2O_5 0.62, H_2O 11.85, total 100.7. The empirical formula is $(\text{Y}_{0.59}\text{Ca}_{0.24}\text{La}_{0.14}\text{Nd}_{0.05}\text{Dy}_{0.01})_{\Sigma 1.03}\text{Cu}_{6.04}(\text{P}_{2.96}\text{As}_{0.05})_{\Sigma 3.01}\text{O}_{12}(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The crystal structure of a mixite-type phosphate with species-defining REE was first studied on the single crystal extracted from this specimen, $R_1 = 2.5\%$. The mineral is hexagonal, space group $P6_3/m$, $a = 13.2348(4)$, $c = 5.8574(2)$ Å, $V = 888.53(6)$ Å³, and $Z = 2$. In general, petersite-(Y) is isotypic to mixite-group arsenates, however, it has a crystal chemical feature earlier unknown for representatives of the mixite structure type: the presence of the octahedral $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ clusters in wide channels. The powder X-ray diffraction pattern reliably indexed based on the crystal-structure data is first reported for a mixite-type phosphate.

Keywords: petersite-(Y), mixite group, copper and rare-earth elements phosphate, crystal structure, oxidation zone, Mednorudyanskoe deposit, Middle Urals

REFERENCES

Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J., Möckel S., Varlamov D., Van K.V., Rastsvetaeva R.K. New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb-analogue of auriacusite. *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 39–50.

Aruga A., Nakai I. Structure of Ca-rich agardite, $(\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.31}\text{Fe}_{0.09}\text{Ce}_{0.06}\text{La}_{0.04}\text{Nd}_{0.01})\text{Cu}_{6.19}[(\text{AsO}_4)_{2.42}(\text{HASO}_4)_{0.49}](\text{OH})_{6.38} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **1985**. C41. P. 161–163.

Biagioni C., Bonaccorsi E., Orlandi P. Occurrence and crystal structure of calciopetersite from Monte Beni (Firenzuola, Florence, Tuscany, Italy). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memorie.* **2011**. Vol. 116. P. 17–22.

Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russia Miner. Soc.)* **2017**. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).

Dietrich J.E., Orlicak M., Permingeat F. L'agardite, une nouvelle espèce minérale, et le problème du chlorotile. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **1969**. Vol. 92. P. 421–434.

Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339–341.

Golubev A.M., Brücher E., Schulz A., Kremer R.K., Glaum R. La- and Lu-agardite – preparation, crystal structure, vibrational and magnetic properties. *Zeitschrift für Naturforschung B.* **2020**. Vol. 75. N 1–2. P. 191–199.

Hess H. Die Kristallstruktur des Chlorotils, $\text{SECu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($SE = \text{seltene Erdmetalle}$). *N. Jb. Miner. Mh.* **1983**. P. 385–392.

Kasatkin A.V., Klopotov K.I., Plášil J. Supergene minerals of Sherlova Gora. *Mineral. Almanac*. **2014**. Vol. 19. Iss. 3. P. 94–139.

Kunov A.Y., Nakov R.A., Stanchev C.D. First agardite-(Y), -(Nd), -(La) find in Bulgaria. *N. Jb. Miner. Mh.* **2002**. P. 107–116.

Mereiter K., Preisinger A. Kristallstrukturdaten der Wismutminerale Atelestite, Mixite, und Pucherite. In: *Anzeiger der Österreichische Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Anzeiger*. **1986**. Bd. 123. P. 79–81.

Miletich R., Zemann J., Nowak M. Reversible hydration in synthetic mixite, $\text{BiCu}_6(\text{OH})_6(\text{AsO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 3$): hydration kinetics and crystal chemistry. *Phys. Chem. Miner.* **1997**. Vol. 24. P. 411–422.

Missen O.P., Back M.E., Mills S.J., Roberts A.C., LePage Y., Pinch W.W., Mandarino J.A. Crystal chemistry of zemannite-group structures: III. Keystoneite, the Ni^{2+} -analogue of zemannite, and ferrotellurite discredited. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 355–364.

Morrison S.M., Domanik K.J., Origlieri M.J., Downs R.T. Agardite-(Y), $\text{Cu}_6^{2+}\text{Y}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **2013**. E69. i61–i62.

Morrison S.M., Domanik K.J., Yang H., Downs R.T. Petersite-(Ce), $\text{Cu}_6^{2+}\text{Ce}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mixite group mineral from Yavapai County, Arizona, USA. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 1505–1511.

Nishio-Hamane D., Ohnishi M., Shimobayashi N., Momma K., Miyawaki R., Inaba S. Petersite-(La), a new mixite-group mineral from Ohgurusu, Kiwa, Kumano City, Mie Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2020**. Vol. 115. N 3. P. 286–295.

Okamoto A., Miyawaki R., Nakai I. Petersite from the Haiyama quarry, Shiga Prefecture, Japan. *Geosci. Mag.* **1988**. Vol. 37. P. 191–193.

Olmi F., Sabelli C., Trosit Ferroni R. A contribution to the crystal chemistry of mixite group minerals from Sardinia (Italy). *N. Jb. Miner. Mh.* **1991**. P. 487–499.

Peacor D.R., Dunn P.J. Petersite, a REE and phosphate analog of mixite. *Amer. Miner.* **1982**. Vol. 67. N 9–10. P. 1039–1042.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Zadov A.E., Voudouris P., Magganis A., Katerinopoulos A. Agardite-(Nd), $\text{NdCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from the Hilarion Mine, Lavrion, Greece: mineral description and chemical relations with other members of the agardite-zálesite solid-solution system. *J. Geosci.* **2011**. Vol. 56. P. 249–255.

Pekov I.V., Siidra O.I., Vlasov E.A., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Apletalin A.V. Ilirneyite, $\text{Mg}_{0.5}[\text{ZnMn}^{3+}(\text{TeO}_3)_3] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Chukotka, Russia. *Canad. Miner.* **2018**. Vol. 56. P. 913–921.

Popov V.A., Popova V.I., Blinov I.A., Ponomarev V.S. Minerals of the Mednorudnyanskoe Deposit, Russia. *Mineral. Almanac*. **2015**. Vol. 20. Iss. 3. P. 128.

Sarp H., Bertrand J., Deferne J. Présence de Goudeyite, $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dans des échantillons provenant de l'ancienne mine de Chessy (Rhône, France). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. **1981**. Vol. 61. P. 173–176.

Sejkora J., Šrein V. A contribution to crystal chemistry of mixite from localities in the Czech Massif. In: *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1995*. **1995**. P. 153–155.

Sejkora J., Novotný P., Novák M., Šrein V., Berlepsch P. (2005) Calciopetersite from Domašov nad Bystřicí, northern Moravia, Czech Republic, a new mineral species of the mixite group. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1393–1400.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. C71. P. 3–8.

Vertushkov G.N., Veretennikova T.Yu., Mazurin K.P. Malachite deposits in vicinity of Nizhny Tagil. In: *Mineralogy and Petrography of Urals*. Sverdlovsk, **1976**. Vol. 124. P. 3–21 (in Russian).

Walenta K. Mineralien der Mixitgruppe aus dem Schwarzwald. *Erzgräber*. **2003**. Bd. 17. S. 46–51.

Walenta K., Theye Th. Plumboagardite, a new mineral of the mixite group from an occurrence in the Southern Black Forest, Germany. *N. Jb. Miner. Abh.* **2005**. Vol. 181. P. 219–224.

**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-

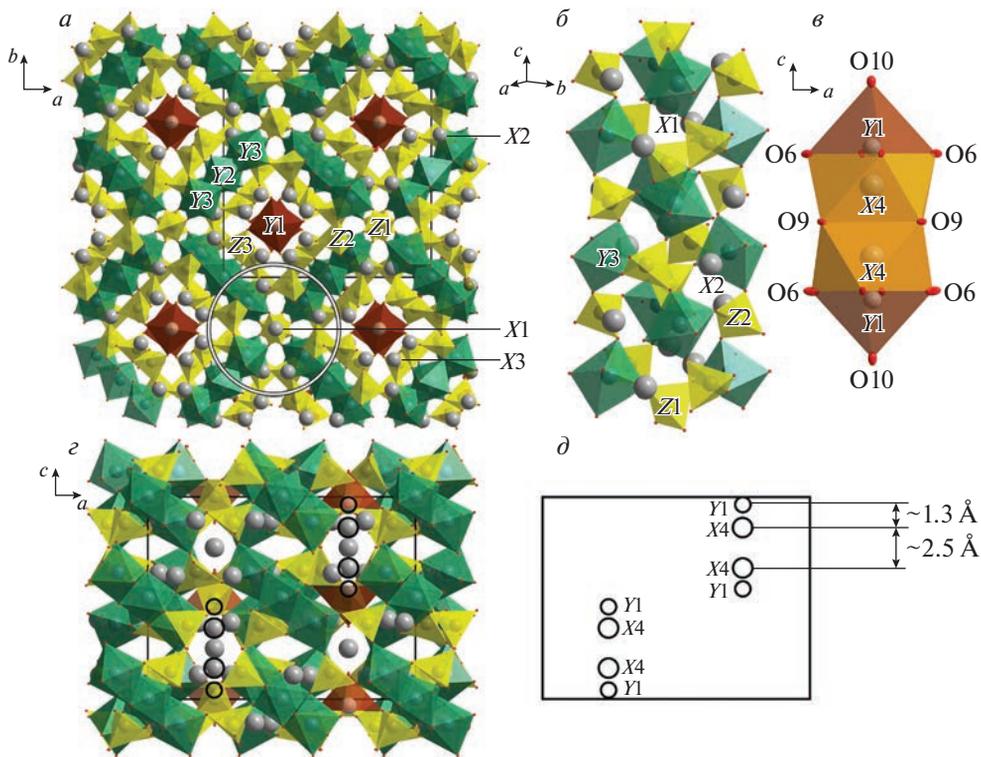


Рис. 1. Кристаллическая структура везувияна: общая проекция вдоль оси c (a); гроссуляровый модуль (b); последовательность позиций с неполной заселенностью $Y1-X4-X4-Y1$ (c); проекция вдоль оси a с неполнозаселенными позициями $Y1$ и $X4$ (c); расположение позиций с неполной заселенностью в элементарной 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 (c); projection along the a -axis with half-populated $Y1$ and $X4$ sites (c); location of half-populated sites in the unit cell (d).

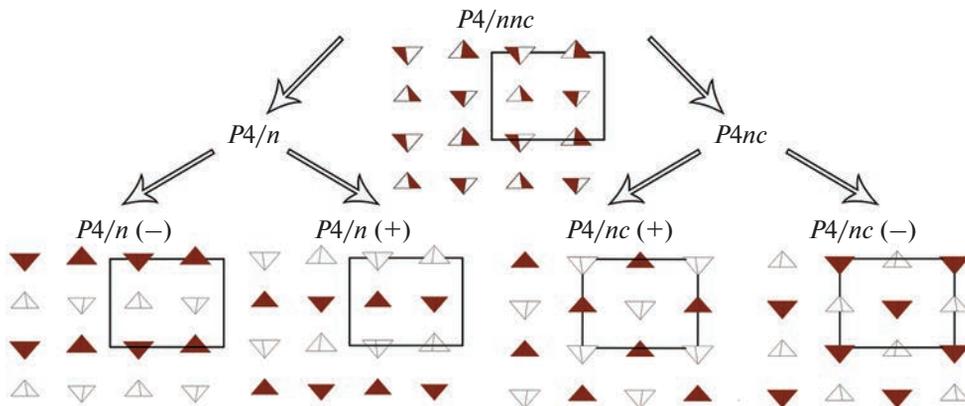


Рис. 2. Схема заселенности $Y1(a, c)$ позиций в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$.

Fig. 2. Occupancy scheme of $Y1(a, c)$ 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 $P4nc$ (Паниковровский 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

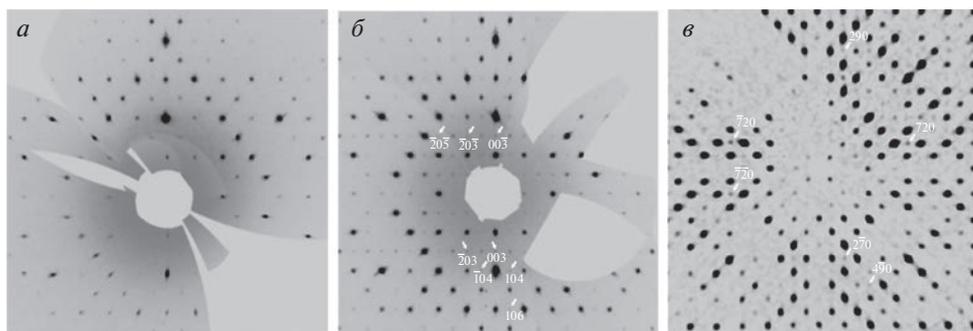


Рис. 3. Реконструкция сечений обратного пространства минералов группы везувиана с различной симметрией: а – сечение ($h0l$) для виллюита (пр. гр. $P4/nnc$, дополнительные рефлексы отсутствуют); б – сечение ($h0l$) низкосимметричного боросодержащего везувиана (пр. гр. $P4/n$, присутствуют рефлексы $h + l \neq 2n$); 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 меллит. 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).

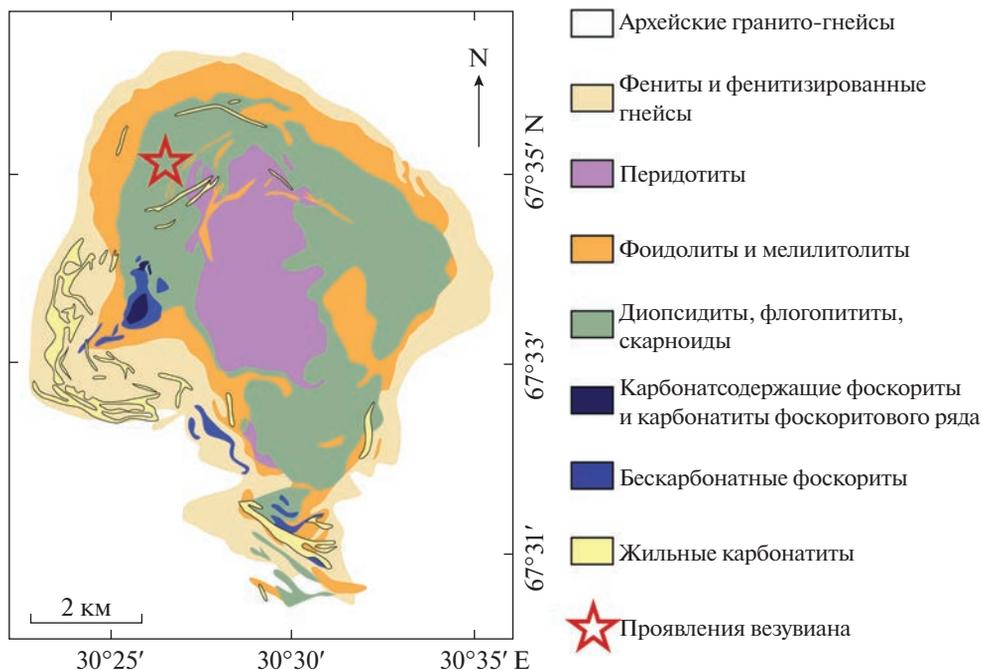


Рис. 4. Положение везувиановых пород в Ковдорском массиве по (Mikhailova et al., 2016).

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 калибрования SCALE ABS-PACK 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

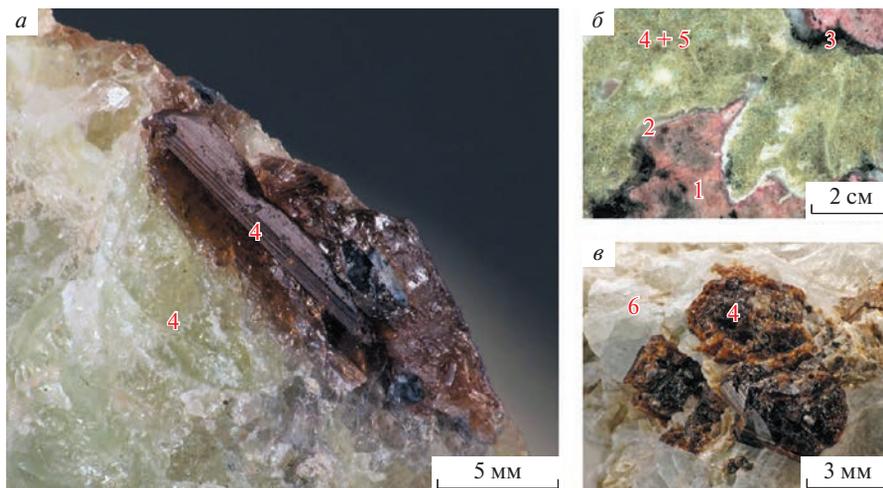


Рис. 5. Зеленый и бурый *REE*-содержащий везувиан из везувиан-глаголевитовой породы (*a*); яблочно-зеленый везувиан из апоуртитовой паргасит-везувиановой породы (*б*), оторочки “манаевита-(Ce)” вокруг зональных кристаллов *REE*-содержащего везувиана (*в*). 1 – нефелин, 2 – гоннардит, 3 – биотит, 4 – 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, людвигит	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 оговоренные 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 оговоренные 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 сростания 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 удлиненно-призматические кристаллы
Пьемонт, Италия	Родингит	1	Антигорит, актинолит	Пучки удлиненно-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, монтчеллит, доломит	Крупные призматические зеленовато-коричневые кристаллы
Монзони, Италия	Контактный ареол монзонитов в известняках		Кальцит, антигорит, эпидот, волластонит, тремолит, геленит, монтчеллит, доломит	Крупные желтые дипирамидальные пойкилобласты
Титовское, Россия	Скарн	1	Кальцит, флогопит, форстерит, андрадит, монтчеллит, 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-

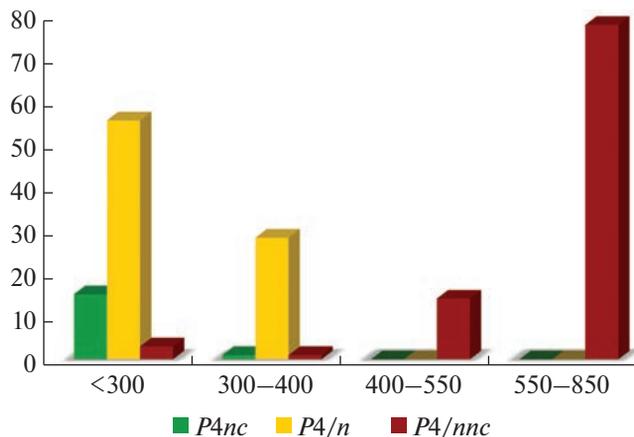


Рис. 6. Число исследованных образцов МГВ, расшифрованных в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$ в зависимости от температуры образования везувиана.

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.

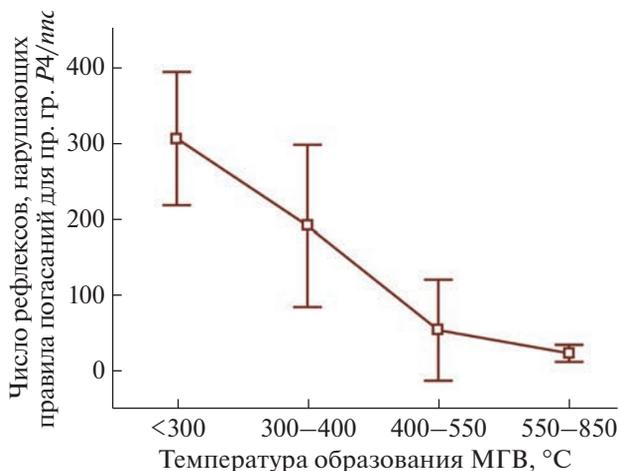


Рис. 7. Зависимость числа нарушающих рефлексов в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$ от температуры образования везувиана.

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 °С, а формирование карбонатитов происходит при температурах 320–380 °С. Таким образом, образование манаевита-(Ce) связано с наиболее поздними процессами переработки породообразующего 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).
- Ivanov 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 Y.A., Konopleva N.G., Yakovenchuk V.N., Bazai A.V., Goryainov P.M., Ivanov 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.

**ФИЗИКА
МИНЕРАЛОВ**

**ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
КВАРЦА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ВАНАДИЯ**

© 2023 г. Д. чл. А. В. Мухаметшин^{1, *}, И. Р. Вахитов¹, д. чл. А. И. Бахтин¹,
д. чл. О. Н. Лопатин¹, В. И. Нуждин², В. Ф. Валеев², Р. И. Хайбуллин²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Кремлевская, 18-1, Казань, 420008 Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского,
ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Сибирский Тракт, 10/7, Казань, 420029 Россия

*e-mail: adib.mv@gmail.com

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Объектами исследования послужили природные бесцветные монокристаллы кварца с общим количеством примесных элементов менее 1% в соответствии с данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Имплантация ионов ванадия в структуру кварца проводилась параллельно оси симметрии *C*. Дозы облучения изменялись в пределах от 0.75×10^{17} до 1.5×10^{17} ион/см². С целью отжига радиационных дефектов и перераспределения имплантированной примеси ванадия, была проведена пост-имплантационная термическая обработка в атмосфере воздуха, в диапазоне температур 200–1000 °С. Решался вопрос ионно-лучевой модификации колориметрических свойств кварцевой матрицы с одновременным контролем изменения природы окраски кварцевого минерального пьезосырья. Методом абсорбционной оптической спектроскопии наиболее подробно были изучены образцы с температурами отжига 383 и 585 °С. Образец кварца с температурой отжига 383 °С приобрел оливково-зеленую окраску, что стало следствием образования оксидных нанопреципитатов ионов ванадия с различной валентностью (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+}). Образец кварца с температурой отжига 585 °С обесцветился в результате окисления ионов ванадия и его перехода в пентавалентное состояние (V^{5+}).

Ключевые слова: кварц, имплантация ионов ванадия, оптические спектры оксидов ванадия, глубина распределения примеси ванадия

DOI: 10.31857/S086960552302003X, EDN: TBIDIK

ВВЕДЕНИЕ

Кварц представляет собой важнейший минерал земной коры, на долю которого приходится примерно 12% литосферы. Он широко используется в промышленности. Много патентов и изобретений связано как с синтезом, так и с модификацией кварца природного и искусственного происхождения (Townsend et al., 1994; Лопатин, 2011; Лопатин и др., 2013).

Одним из основных методов модификации кристаллической структуры твердых тел является ионно-лучевое облучение. Методика ионной имплантации позволяет внедрять определенное количество примеси в поверхностный слой любой твердотельной матрицы. Как правило, для рекристаллизации структуры и разгона внедренной при-

меси по объему предполагается термическая обработка. Известно большое количество работ по высокодозной (более чем 10^{16} ион/см²) имплантации ионов переходных химических элементов в кристаллические матрицы диэлектриков, в том числе кварца. Показано, что в зависимости от величины дозы имплантации и режимов постимплантационного отжига, внедренные в кристалл диэлектрика металлические ионы могут либо изоморфно замещать атомы исходной кристаллической мишени, либо коагулировать и находиться в облученном слое в виде ультрадисперсной металлической фазы или в виде самостоятельных структурных преципитатов (Ryssel, Ruge, 1986; Townsend et al., 1994; Лопатин, 2011; Лопатин и др., 2013).

Важным следствием структурного внедрения имплантированных элементов в кристаллические матрицы минералов является существенное изменение их первичной окраски, что имеет прикладное значение в практике облагораживания ювелирно-поделочного сырья. В ряде работ (Saito et al., 1985, 1991; Marques et al., 2002) показана возможность получения наведенной окраски в кристаллах кварца и других минералов путем имплантации в них ионов различных переходных металлов. Авторы цитируемых работ добились изменения окраски бесцветных кристаллов синтетического кварца на коричневую (железо), розовую (медь) и голубую (ниобий). Однако, исследователи ограничились лишь констатацией факта окрашивания кристаллов кварца, не определив структурного положения и валентного состояния примеси.

В последнее время большое количество работ посвящено исследованиям наноструктурных оксидов ванадия и их применению в различных областях науки (Konvalova et al., 1999; Rozen et al., 2006; Niklaus et al., 2009; Gupta et al., 2009; Briggs et al., 2010; Currie et al., 2018; Ali et al., 2019). В настоящей работе описаны эксперименты по высокодозной имплантации ионов ванадия в кристаллическую структуру природного кварца (горного хрусталя) и последующему отжигу. Целью исследований было изучение оптических свойств, прежде всего окраски, исходных, бесцветных кристаллов кварцевого пьезосырья, а также, определение фазово-структурного состояния ионов ванадия, внедренных в кварц.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцами послужили кристаллы кварца Светлинского месторождения Южного Урала. По результатам исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, суммарное количество примесных элементов в исходном образце кварца составило менее 1%. При подготовке кристаллов, из них вырезались тонкие (1–3 мм) плоскопараллельные пластины, перпендикулярные оси симметрии третьего порядка, плоскости среза которых обрабатывались алмазными абразивами с высокой степенью чистоты.

Имплантация ускоренных до энергии 40 кэВ однозарядных ионов ванадия в пластины кварца выполнялась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Доза облучения варьировалась в пределах от 0.75×10^{17} до 1.5×10^{17} ион/см² при постоянной плотности ионного тока, равной 10 мкА/см². С целью отжига радиационных дефектов и перераспределения примеси ванадия по объему кристалла проводилась последующая термическая обработка образцов в камерной электропечи ПВК 1.6–5 при температурах 383 и 585 °С в течение 30 мин в атмосфере воздуха.

Контроль над изменением окраски и колориметрических параметров образцов производился визуально, а также методами абсорбционной оптической спектроскопии в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Оптические спектры поглощения записывались в интервале длин волн 200–1000 нм на спектрофотометре SHIMADZU UV 3600, с тремя детекторами для работы в УФ, видимом и ближнем ИК-диапазоне. Источником света в УФ и видимом диапазоне служили дей-

териевая и галогеновая лампы. В качестве оптического детектора применялся ФЭУ R928. При переходе к ближней инфракрасной области спектра сигнал регистрировал InGaAs детектор. Запись производилась с накоплением сигнала 3 с, при температуре 25 °С и окружающей влажности 35%. В этих условиях погрешность прибора составляла ± 0.2 нм в УФ/видимой области и ± 0.8 нм в ближней ИК области длин волн. Уровень шума соответствовал 0.00005 Abs на 500 нм, при размере щели 2 мм.

Валентное состояние примеси ванадия и ее концентрация на различной глубине в кварцевой матрице были определены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением процедуры послойного распыления поверхности образца. Регистрация спектров РФЭС на различных глубинах проводилась в сверхвысоковакуумной камере (остаточное давление $\sim 5 \times 10^{-10}$ мбар), оборудованной источником рентгеновского Mg K_{α} излучения с энергией фотонов 1253.6 эВ и полусферическим анализатором энергии Phoibos 150 (SPECS GmbH). Подробные спектры высокого разрешения записывались с энергией 20 эВ (шаг = 0.1 эВ). Энергетические шкалы спектров были откалиброваны относительно пика углерода C 1s (284.8 эВ). Все спектры исследуемых образцов были обработаны с использованием программного пакета Casa XPS (Casa Software Ltd., FairleyN). Фон спектров был вычтен методом Shirley. Для определения относительной концентрации обнаруженных элементов на поверхности образца использовались экспериментальные данные о площади пика и фактора элементной чувствительности. Распыление ионов на поверхности образцов на каждом этапе ионного травления проводилось ионами Ag⁺ с энергией 2 эВ. Средняя скорость травления поверхности образца была определена путем измерения ступенек между распыленной и не распыленной частью на профилометре BrukerDektak XT и составляла ~ 0.2 нм/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Имплантация ионов ванадия и постимплантационная термическая обработка образцов бесцветного кварца привели к существенному изменению колориметрических параметров. В частности, окраска изменилась на оливково-зеленую, сравнимую с таковой по геммологической классификации с окраской синтетического ювелирно-поделочного празеолита (рис. 1). Сам факт изменения окраски бесцветного и прозрачного кварца на зеленую, примечателен, т.к. в природных условиях зеленый кристаллический кварц встречается редко.

Оптические спектры поглощения. Общая конфигурация спектров поглощения изображена на рис. 2. Оптические спектры кварца, подвергнутого ионно-лучевому воздействию и термической обработке (кривые *B* и *C*), принципиально отличаются от спектра исходного, бесцветного образца (кривая *A*), и характеризуются интенсивным поглощением в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Исходя из литературных данных, мы полагаем, что подобного рода поглощение определяется переносом заряда лиганд \rightarrow металл, от анионов кислорода к катионам элементов переходных групп (в минеральных матрицах, как правило, элементы группы железа) (Платонов, 1976; Свиридов и др., 1996). В данном случае в качестве катионов выступают имплантированные ионы ванадия.

На рис. 2 представлен спектр поглощения для образца имплантированного ионами ванадия и отожженного при 383 °С (кривая *B*). Положение в нем полос поглощения и их сравнение со спектрами ионов V³⁺ в других минералах (табл. 1) позволяют предположить, что наблюдаемые полосы поглощения 406, 434, 463, 593, 658 нм принадлежат ионам V³⁺, находящимся в шестерной координации анионов кислорода. В тригональной структуре кварца возможно нахождение моноклинно-искаженных октаэдров в позициях 3(*b*) с симметрией C₂ в интерстициях, между кремнекислородными тетраэдр-



Рис. 1. Слева исходный ограненный горный хрусталь, справа имплантированный ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженный при температуре 383 °С, 30 мин.

Fig. 1. On the left is the original faceted rock crystal, on the right is implanted with vanadium ions at a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and annealed at a temperature of 383 °C for 30 min.

рами структуры. Моноклинная симметрия данных позиций вызывает полное снятие орбитального вырождения всех энергетических состояний ионов V^{3+} . Это приводит к расщеплению полос поглощения электронных переходов из основного состояния ${}^3T_1(F)$ иона V^{3+} на триплетные уровни ${}^3T_1(P)$, ${}^3T_2(F)$ (рис. 2, табл. 2). Ион V^{3+} в спектре В, порождая в видимой области две широкие спин-разрешенные полосы поглощения [в фиолетовой части спектра (переход ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$) и в желто-красной переход ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$], формирует максимум пропускания в зеленой области. С учетом интерпретации оптических спектров, изученных ранее ванадийсодержащих минералов (Платонов, 1976; Свиридов и др., 1996) был проведен расчет энергии уровней иона V^{3+} в приближении кубического октаэдрического поля и найдено положение полос поглощения, отвечающих электронным переходам между этими уровнями (табл. 2). Стартовые значения D_q 1850 см⁻¹, B 540 см⁻¹ для расчета найдены из спектра поглощения, приведенного на рис. 2 (кривая В). С использованием итерационного метода и с учетом минимизации суммы квадратов отклонения теоретических и экспериментальных значений энергии всех триплетных по спине электронных переходов, окончательными значениями кристаллического поля являются: D_q 1770 см⁻¹, B 520 см⁻¹. Данные значения параметров корректно отвечают аналогичным параметрам ионов V^{3+} в шестерной координации ионов кислорода (табл. 2).

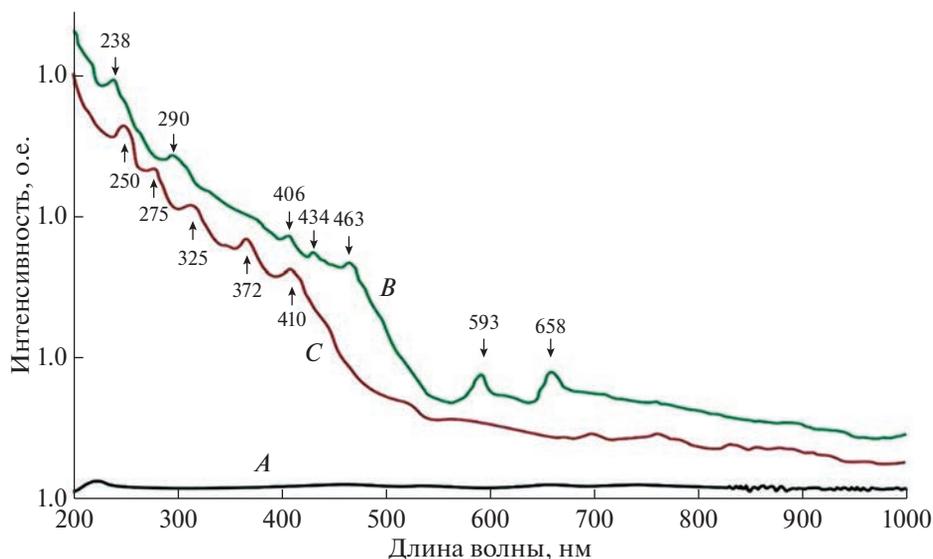


Рис. 2. Оптические спектры поглощения образцов кварца. Кривая *A* – исходный бесцветный кварц; кривая *B* – кварц, имплантированный ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженный при температуре 383 °С; кривая *C* – кварц, имплантированный ионами ванадия с той же дозой и отожженный при температуре 585 °С.

Fig. 2. Optical absorption spectra of quartz samples. Curve *A*, original colorless quartz; curve *B*, quartz implanted with vanadium ions at a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and annealed at temperature of 383 °С; curve *C*, is quartz implanted with vanadium ions at the same dose and annealed at temperature of 585 °С.

На длинноволновом крыле УФ оптического поглощения наблюдается ряд полос, связанных с разновалентными изолированными ионами ванадия. Полосу поглощения с максимумом при 238 нм, следует отнести к поглощению, вызванному переносом заряда лиганд → металл, где лигандами выступают анионы кислорода, а катионами выступают изолированные ионы V^{4+} в тетраэдрической координации (Murgia et al.,

Таблица 1. Положение полос поглощения в спектре кварца (нм), имплантированного ионами ванадия и отожженного при 383 °С, и положение соответственных полос поглощения ионов V^{3+} в спектрах изумруда, гидденита, роскоэлит, берилла, корунда

Table 1. Position of absorption bands in the spectrum of quartz (nm) implanted with vanadium ions and annealed at 383 °С, and position of the corresponding absorption bands of V^{3+} ions in the spectra of emerald, hiddenite, roscoelite, beryl, and corundum

Кварц	Изумруд	Гидденит	Роскоэлит	Берилл	Корунд
238					
290					290
406 434 (433 ср.) 463	425	425	415	431	401
593 (624 ср.) 658	625 667	667	645	595	573

Таблица 2. Уровни энергии, отвечающие электронным переходам в ионах V^{3+} из основного состояния ${}^3T_1(F)$ на возбужденные уровни в спектре поглощения кварца
Table 2. Energy levels corresponding to electronic transitions in V^{3+} ions from the ${}^3T_1(F)$ ground state to excited levels in the absorption spectrum of quartz

Уровни октаэдрического поля	Экспериментальные		Теоретические при D_q 1770 cm^{-1} , B 520 cm^{-1}	
	нм	cm^{-1}	нм	cm^{-1}
$L \rightarrow M$	238	42000		
${}^3A_2(F)$	290	34480	292	34246
${}^3T_1(P)$	406 434 463	23100	430	23256
${}^3T_2(F)$	593 658	15974	604	16556

2006; Derkaoui et al., 2015). Также в полосу поглощения, расположенную в интервале 270–340 нм, свой вклад вносят изолированные тетраэдрические комплексы $V_{O_4}^{5+}$ (Murgia et al., 2006). Аналогично, определенный вклад в полосу поглощения с максимумом при 463 нм вносит соединение V_2O_5 (Liu et al., 2010).

Оптический спектр поглощения кварца, имплантированного ионами ванадия и отожженного на воздухе в течение 30 мин при температуре 585 °С, имеет иную конфигурацию (рис. 2, кривая С). В частности, в нем практически отсутствуют полосы поглощения в видимой области спектра. Это является свидетельством того, что в данном образце практически отсутствуют ионы V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , порождающие $d-d$ электронные переходы. Это позволяет предположить, что имплантированные в кварц ионы ванадия при температуре отжига фазового полиморфного перехода претерпели окисление (за счет взаимодействия с кислородом находящимся в камере печи) и перешли в пятивалентную форму V^{5+} с электронной конфигурацией $3d^0$ в которой электронные d -орбитали оказываются пустыми и соответственно не фиксируются в адсорбционных оптических спектрах.

Присутствие ионов V^{5+} в данном образце имплантированного кварца подтверждается наличием двух групп полос поглощения: 250, 275 нм и 325, 372, 410 нм (рис. 2, кривая С). Формирование полос поглощения с максимумами 250, 275 нм можно объяснить электронными переходами типа лиганд \rightarrow металл, т.е. переходами с внешних p -орбиталей кислорода на вакантные d -орбитали иона V^{5+} (Murgia et al., 2006). Данные пустые пять d -орбиталей под воздействием электростатического потенциала расщепляются на две группы t_2 и e , положение которых относительно друг друга определяется типом координационного полиэдра, в котором находится ион V^{5+} . В октаэдрической координации нижним по энергии оказывается набор t_2 из трех орбиталей, а верхним – набор e из двух орбиталей (табл. 3). В тетраэдрической координации, наоборот, нижним будет набор орбиталей e , а верхним – t_2 . Разница энергий данных двух наборов t_2 и e составляет $10Dq$. При этом, $Dq_{тетраэдр} = (4/9)Dq_{октаэдр}$, т.е. величина расщепления пяти d -орбиталей иона V^{5+} на два набора в тетраэдре оказывается более чем вдвое меньше, чем в октаэдре. По расчетам, в описываемых оптических спектрах (рис. 2, кривая С) величина расщепления наборов t_2 и e составляет 1083 cm^{-1} (табл. 3), что соответствует октаэдрическому полю координации. Более того, рассматриваемые полосы поглощения лиганд \rightarrow металл в спектре кварца проявляют тонкую структуру.

Таблица 3. Уровни энергии, отвечающие электронным переходам лиганд → металл в полиэдрах ионов V^{5+} в спектре поглощения кварца**Table 3.** Energy levels corresponding to ligand → metal electronic transitions in polyhedra of V^{5+} ions in the absorption spectrum of quartz

Уровни d -орбиталей	Энергия			$D_q, \text{см}^{-1}$
	нм	см^{-1}	средние значения см^{-1}	
e	250	40000	38 180	1083
	275	36363		
t_2	325	30769	27 346	
	372	26881		
	410	24390		

Широкую полосу поглощения с максимумами 250 и 275 нм следует отнести к ионам V^{5+} в тетраэдрической координации, тогда как другую широкую полосу поглощения с максимумами 325, 372 и 410 нм — к ионам V^{5+} в октаэдрической координации (Murgia et al., 2006; Liu et al., 2010). В коротковолновой полосе поглощения отмечаются две компоненты, 250 и 275 нм, а в длинноволновой полосе — три компоненты, 325, 372 и 410 нм (табл. 3). Это означает, что верхним является набор e , а нижним — t_2 , что подтверждает нахождение в имплантированном кварце ионов V^{5+} в шестерной координации ионов кислорода.

Таким образом, образование наноструктурированных оксидов ванадия оказывает значительное влияние на оптические свойства и интенсивное поглощение в УФ-диапазоне длин волн для обоих имплантированных и отожженных образцов (Derkaoui et al., 2015; Lamsal et al., 2013).

ГЛУБИННЫЕ ПРОФИЛИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ ВАНАДИЯ

С целью выявления природы оливково-зеленой окраски кварца, наведенной имплантацией примеси ванадия в структуру кристалла с последующим отжигом при температуре 383 °С были проведены исследования данного образца методом РФЭС. На рис. 3 приведены полученные из количественного анализа спектров РФЭС значения атомарной концентрации примеси ванадия и структурообразующих элементов (кремния и кислорода) на различной глубине для образца кварца, окрашенного в оливково-зеленый цвет. Концентрация примеси ванадия по глубине имеет гауссово-подобную форму с максимумом распределения имплантированной примеси в интервале 10–15 нм. Также наблюдается распределение ванадия вглубь образца вплоть до 100 нм. В глубинном распределении кремния в области максимального содержания примеси ванадия наблюдается “провал” концентрации, что указывает на более высокое содержание атомов примеси ванадия в этой области по сравнению со структурообразующими атомами кремния. Происходит изоморфное замещение атомов кремния атомами ванадия. При этом атомарное содержание кислорода сохраняется по всей исследуемой области на уровне 67–68 ат. %.

На рис. 4, а представлены обзорные спектры РФЭС для различных глубин. Из анализа положений линий в обзорных спектрах следует, что в образце присутствуют сигналы от внедренной примеси ванадия и структурообразующих элементов — кремния и кислорода. Стоит отметить, что на поверхности образца присутствуют сигналы от углерода и азота, что связано с загрязнением поверхности образца. Также в спектрах на-

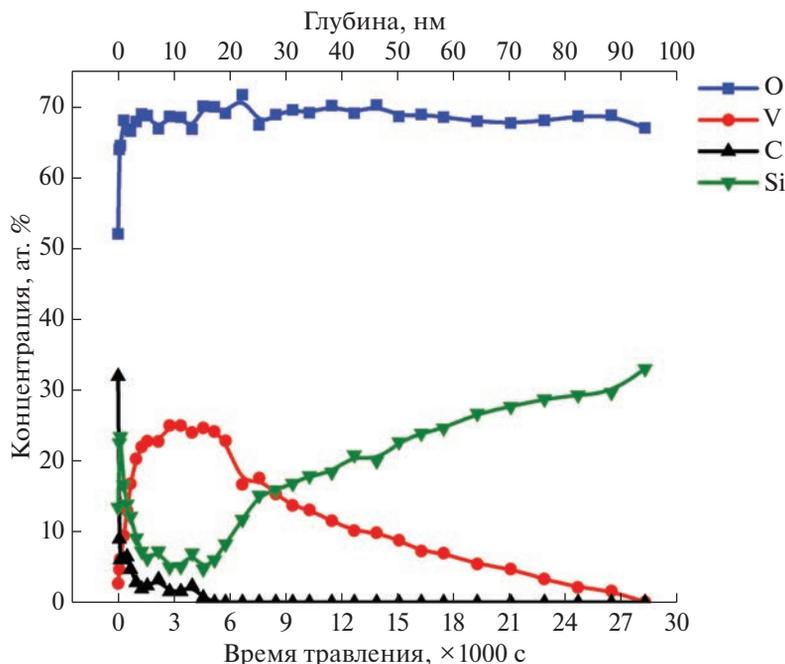


Рис. 3. Глубинные профили распределения элементов в образце, имплантированном ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженный при температуре 383 °С.

Fig. 3. Depth profiles of the distribution of elements in the sample implanted with vanadium ions at a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and annealed at 383 °С.

блюдается линия от аргона, что является следствием травления образца ионами аргона. Анализ энергетических сдвигов линий кремния Si 2*p* (рис. 4, б), говорит о том, что кремний находится в окисленном состоянии (103.5 эВ), а именно в виде SiO₂ по всей глубине образца. РФЭС спектры кислорода представлены на рис. 4, в, а энергетические положения линий соответствуют табличным значениям для структурного кислорода в матрице SiO₂ (532.8 эВ) и положению линии кислорода для оксидов металлов, а именно оксида ванадия (~531.6 эВ) (Wagner et al., 1979; Naumkin., 2012). Следует отметить, что в максимуме распределения внедренной примеси, практически весь кислород связан с ванадием.

Валентное состояние ванадия на различной глубине локализации примеси было определено из анализа формы линий спектров РФЭС высокого разрешения для энергетических областей O 1*s* и V 2*p* (рис. 5). Имеет место наложение линий ванадия 2*p*_{1/2} с сателлитом линии O 1*s* в интервале энергий 519–527 эВ, что является результатом использования немонахроматического рентгеновского источника. Энергетическое положение линий в образце соответствуют химическим соединениям ванадия с различной валентностью, а именно: V₂O₃ 515.3 эВ, VO₂ 516.6 эВ, V₂O₅ 517.7 эВ, согласно данным из опубликованных работ (Wagner et al., 1979; Silversmit et al., 2004; Naumkin., 2012; Biesinger et al., 2010).

На рис. 5 видно, что в приповерхностной зоне глубиной в несколько нм количество частиц V₂O₅ больше, чем VO₂, тогда как глубже, наоборот количество частиц VO₂ преобладает. Хромофорная функция комплекса V₂O₅ желтого цвета, известная по иным,

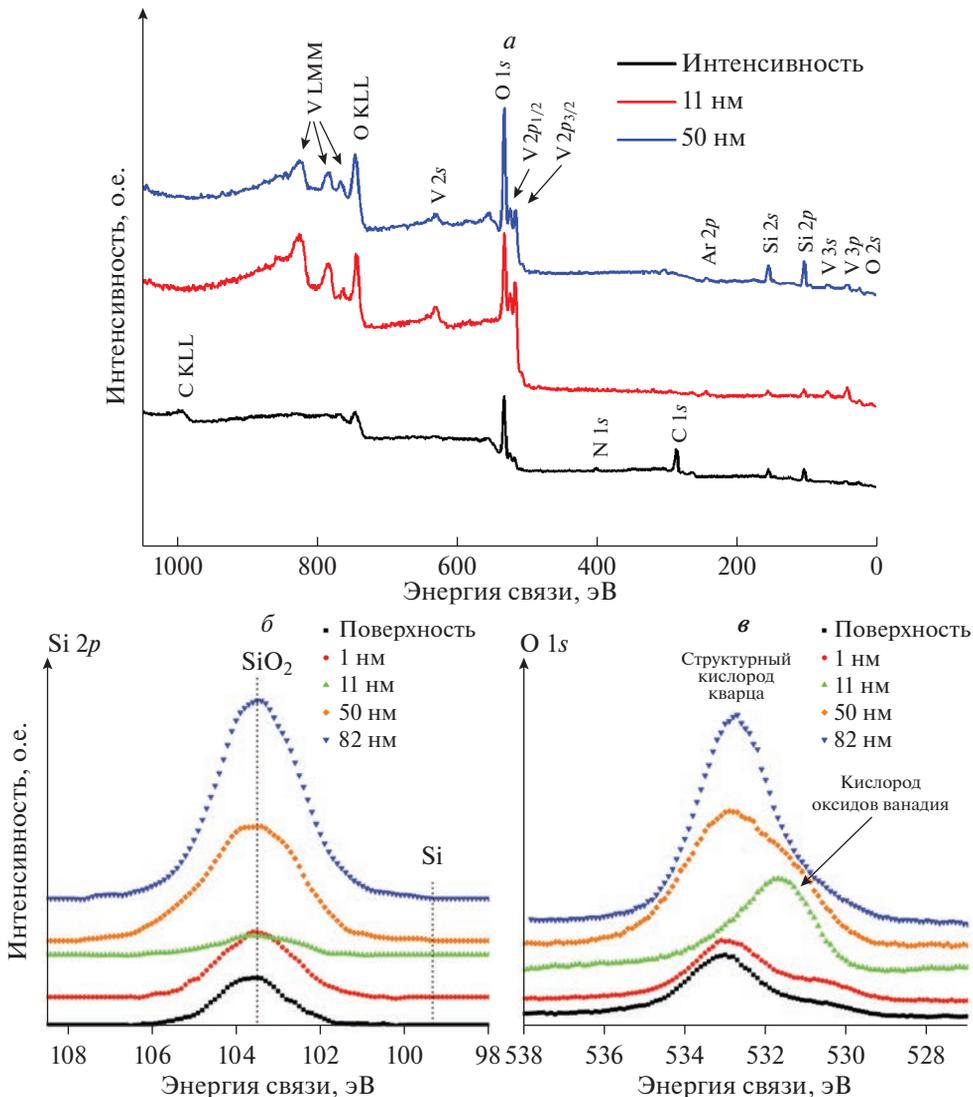


Рис. 4. Обзорные спектры РФЭС на различной глубине элементов в образце имплантированном ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженный при температуре 383 °С (а); спектры РФЭС высокого разрешения для энергетических областей Si 2p (б) и O 1s (в).

Fig. 4. XPS survey spectra at different depths in the sample implanted with vanadium ions at a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and annealed at 383 °C; high-resolution XPS spectra for energy regions Si 2p (b) and O 1s (c).

описанным выше минеральным матрицам, совместно с синими колориметрическими параметрами комплекса VO₂, приводят к совокупной комбинации окраски и к формированию конечного оливково-зеленого цвета имплантированных образцов.

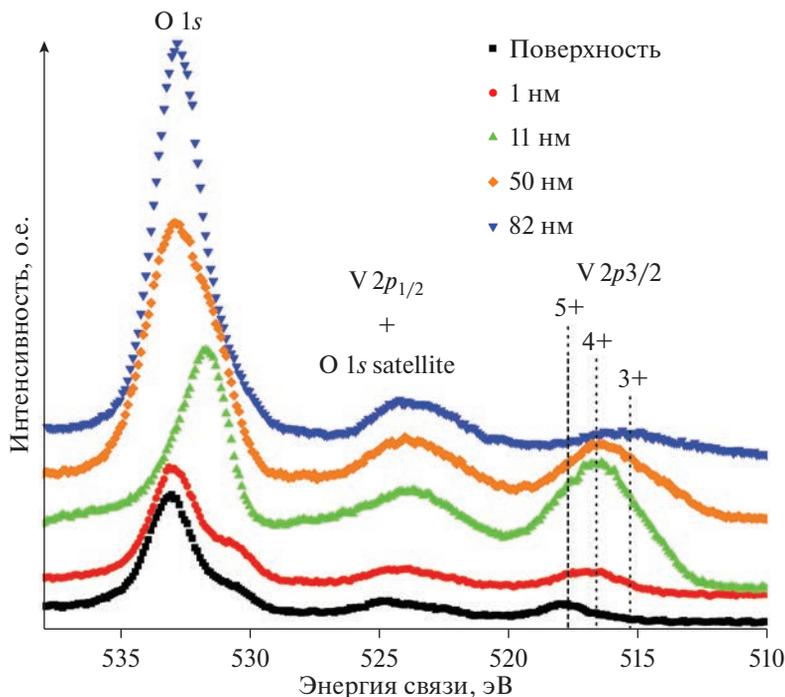


Рис. 5. РФЭС спектры ванадия, регистрируемые на различных глубинах в образце, имплантированном ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² и отожженный при температуре 383 °С.

Fig. 5. XPS spectra of vanadium recorded at various depths in the sample implanted with vanadium ions at a dose of 1.5×10^{17} ion/cm² and annealed at 383 °C.

ВЫВОДЫ

Проведенные оптические и РФЭС исследования позволили определить структурное положение и валентное состояние имплантированной примеси ванадия в кристаллической структуре кварца. Формой нахождения имплантированных ионов являются оксидные наночастицы ванадия, находящегося в трех-, четырех- и пятивалентном зарядовом состоянии. Структурное нахождение имплантированных и находящихся в кластерной форме ионов ванадия укладывается в интервал глубин проникновения 0–100 нм.

Имплантация монокристаллов горного хрусталя ионами ванадия с дозой 1.5×10^{17} ион/см² является определяющей для получения оливково-зеленого цвета кристаллов. Оптимальным режимом постимплантационного отжига для получения оливково-зеленого цвета в кварце оказался узкий диапазон температур 375–385 °С. При нагревании до более высокой температуры (>385 °С) кристаллы кварца в эксперименте обесцвечивались.

Таким образом, нанокластеры оксидов ванадия (VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5) были успешно синтезированы в кристаллической структуре кварца. Анализ оптических спектров и спектры РФЭС подтверждают образование вышеуказанных наночастиц.

Проделанная экспериментальная работа позволяет считать ионную имплантацию и постимплантационный отжиг продуктивными способами модификации кварца в области изменения его колориметрических параметров, и, следовательно, в области облагораживания натурального ювелирно-поделочного минерального сырья. Метод ион-

ной имплантации позволяет с прецизионной точностью на глубине до 100 нм синтезировать наноструктуры оксидов ванадия, разного валентного состояния.

Благодарности. Авторы из КФТИ проводили исследования в рамках выполнения темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лопатин О.Н. Ионная имплантация минералов и их синтетических аналогов. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2011**. С. 206.

Лопатин О.Н., Николаев А.Г., Хайбуллин Р.И. Ионно-лучевая модификация свойств природных алмазов. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2013**. С. 132.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова Думка, **1976**. С. 254.

Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов. М.: Наука, **1976**. С. 132.

Optical Spectra and Crystal Chemical Features of Quartz Implanted with Vanadium Ions

A. V. Mukhametshin^{a, *}, I. R. Vakhitov^a, A. I. Bakhtin^a, O. N. Lopatin^a, V. I. Nuzhdin^b, V. F. Valeev^b, and R. I. Khaibullin^b

^aKazan Federal University, Kazan, Russia

^bZavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center RAS, Kazan, Russia

*e-mail: adib.mv@gmail.com

Objects of the study were colorless single crystals of quartz with a total amount of impurities lesser than 1%. Implantation of vanadium ions into the quartz structure was carried out parallel to the symmetry axis *C*. Irradiation doses varied from 0.75×10^{17} to 1.5×10^{17} ion/cm². With the purpose to anneal radiation defects and to redistribute the implanted vanadium admixture, the post-implanting heat treatment was carried out in the air atmosphere, within the range 200–1000 °C. There was solved issue of ion-beam modification of the colorimetric properties of the quartz matrix with simultaneous control of change in the nature of color of the piezo quartz raw material. In result of the study, samples with annealing temperatures of 383 and 585 °C were investigated most thoroughly by methods of adsorption optical spectroscopy. The quartz sample with annealing temperature 383 °C has acquired an olive-green color due to formation of oxide nanoprecipitates of vanadium ions with different valences: V²⁺, V³⁺, V⁴⁺. The quartz sample with annealing temperature 585 °C become discolored in result of oxidation of vanadium ions and their transition in the pentavalent state V⁵⁺.

Keywords: quartz, vanadium ion implantation, optical spectra of vanadium oxides, depth of implant distribution

REFERENCES

Ali H.S., Alghamdi A.S., Murtaza G., Arif H.S., Naem W., Farid G., Sharif S., Ashiq M.G.B., Shabbir S.A. Facile microemulsion synthesis of vanadium-doped ZnO nanoparticles to analyze the compositional, optical, and electronic properties. *Mat. Photo. Appl.* **2019**. Vol. 12. N 5. P. 821.

Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**. Vol. 257. N 3. P. 887–898.

Briggs R.M., Pryce I.M., Atwater H.A. Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition. *Optics express*. **2010**. Vol. 18. N 11. P. 11192–11201.

Currie M., Mastro M.A., Wheeler V.D. Atomic layer deposition of vanadium dioxide and a temperature-dependent optical model. *J. Vis. Exp.* **2018**. Vol. e57103. N 135. P. 1–9.

Derkaoui I., Khenfouch M., Elmokri I., Mothudi B.M., Dhlamini M.S., Moloi S.J., Zorkani I., Jorio A., Maaiza M. Microwave assisted growth of nanorods vanadium dioxide VO₂ (R): structural and electrical properties. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Engin.* **2015**. Vol. 186. P. 012007–012014.

Fairley N. Casa XPS VAMAS processing software. **2022**. URL: <http://www.casaxps.com>.

- Gupta A., Aggarwal R., Gupta P., Dutta T., Narayan R.J., Narayan J. Semiconductor to metal transition characteristics of VO₂ thin films grown epitaxially on Si. *Appl. Phys. Lett.* **2009**. Vol. 95. P. 111915.1–111915.3.
- Konovalova O.P., Sidorov A.I., Shaganov I.I. Interference systems of controllable mirrors based on vanadium dioxide for the spectral range 0.6–10.6 micrometer. *J. Opt. Technol.* **1999**. Vol. 66. N 5. P. 391–398.
- Lamsal C., Ravindra N.M. Optical properties of vanadium oxides-an analysis. *J. Mater. Sci.* **2013**. Vol. 48. P. 6341–6351.
- Liu J., Xue D. Cation-induced coiling of vanadium pentoxide nanobelts. *Nanoscale Research Letters*. **2010**. Vol. 5. P.1619–1626.
- Lopatin O.N. Ionic implantation of minerals and their synthetic analogues. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2011**. P. 206 (*in Russian*).
- Lopatin O.N., Nikolaev A.G., Khaibullin R.I. Ion beam modification of the properties of natural diamonds. LAMBERT Acad. Publ.: Saarbrucken, **2013**. P. 132 (*in Russian*).
- Marques C., Falcão A., da Silva R.C., Alves E. Structural and optical characterization of topaz implanted with Fe and Co. *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Research B*. **2002**. Vol. 191. P. 312–316.
- Murgia V., Torres E.M.F., Gottifredi J.C., Sham E.L. Sol–gel synthesis of V₂O₅–SiO₂ catalyst in the oxidative dehydrogenation of *n*-butane Appl. Cat. A: G. **2006**. Vol. 312. P. 134–143.
- Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S.W., Powell C.J. NIST Standard Reference Database 20 version 4.1. **2012**. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- Niklaus F., Decharat A., Jansson C., Stemme G. Performance model for uncooled infrared bolometer arrays and performance predictions of bolometers operating at atmospheric pressure. *Infra. Phys. Lett.* **2008**. Vol. 51. P. 168–177.
- Platonov A.N. The nature of the color of minerals. Kiev: Nauk. Dumka, **1976**. P. 254. (*in Russian*).
- Rozen J., Lopez R., Haglund R.F., Jr., Feldman L.C. Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadiumdioxide films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**. Vol. 88. P. 081902.1–081902.3.
- Ryssel H., Ruge I. Ion implantation. Chichester: Wiley-Interscience, **1986**. P. 478.
- Saito Y., Kumagai H., Suganomata S. Coloration of quartz by metal-ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **1985**. Vol. 24. P. 1115–1116.
- Saito Y., Horie H., Suganomata S. Coloration of sapphire by Co ion implantation. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Research B*. **1991**. Vol. 59. P. 1173–1176.
- Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G.B., De Gryse R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺). *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. **2004**. Vol. 135. P. 167–175.
- Sviridov D.T., Sviridova R.K., Smirnov U.F. Optical spectra of transition metal ions in crystals. Moscow: Nauka, **1976**. P. 132 (*in Russian*).
- Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press, Cambridge. **1994**. P. 280.
- Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin & Elmer Corp. Minnesota. **1979**. P. 190.

ИСТОРИЯ НАУКИ

СТОЛЕТНЯЯ ИСТОРИЯ ОБЗОРОВ ПО НОВЫМ МИНЕРАЛАМ. ПЕРСОНАЛИИ

© 2023 г. Д. члены В. Н. Смольянинова¹, *, Е. А. Борисова², **

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия*

²*Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН,
Ленинский проспект, 18, корп. 2, Москва, 119071 Россия*

*e-mail: smolvernik@yandex.ru

**e-mail: elborisminmusfer@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

В статье прослежена история ежегодных обзоров по новым минералам, публикуемых в “Записках” Российского минералогического общества, их появление и развитие. Истоки их восходят к работам О.М. Шубниковой, первая из которых, написанная вместе с Д.И. Юферовым, охватывала период с 1922 по 1932 г. Кроме О.М. Шубниковой авторами обзоров в разное время были Э.М. Бонштедт-Куплетская, Т.А. Яковлевская, В.И. Кудряшова, В.Н. Смольянинова.

Ключевые слова: обзор, новые минералы, О.М. Шубникова, Д.В. Юферов, Э.М. Бонштедт-Куплетская, Т.А. Яковлевская, В.И. Кудряшова, В.Н. Смольянинова, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, музейная выставка

DOI: 10.31857/S0869605523020077, **EDN:** TCASSO

В любой науке после определенного периода накопления знаний встает проблема их систематизации. В минералогии отправной точкой в решении этой проблемы следует считать, как нам кажется, сводные материалы по открытым (установленным, описанным), а в настоящее время и утвержденным Международной минералогической ассоциацией (ММА) минералам.

Подобные работы стали появляться еще в начале XIX века. По данным А.Г. Булаха, много сводок было опубликовано в период с 1819 по 1892 г. — Вернера, Хаусманна, Бёнданта, Брейтгаупта, Глокера, Хайдингера, Кенготта, Дана и других (Булах, 2001).

В России первая такая сводка была составлена выдающимся минералогом, директором Минералогического музея Императорской Академии наук (1866–1873) и Горного института (1872–1881) Николаем Ивановичем Кокшаровым¹. В его “Материалах для минералогии России”, опубликованных на русском языке в 6 томах в течение 26 лет, начиная с 1852 г., описано порядка 260 минералов (Кокшаров, 1852–1877). Примерно в это же время, в 1867 г., была издана книга Д.И. Планера² “Сборник вновь

¹ Кокшаров Николай Иванович (1818–1892) — русский минералог и кристаллограф, профессор (1851), член Академии наук (1855), директор Минералогического музея Императорской Академии наук (1866–1873) и Горного института (1872–1881), директор Минералогического общества (1865–1891, затем почетный директор), редактор многих томов “Записок Минералогического общества”. Первый в России внедрил точные кристаллографические исследования.

² Планер Дмитрий Иванович (1821–1882) — русский горный инженер, ученик горного инженера, профессора Дмитрия Ивановича Соколова, автор ряда трудов по минералогии, горному делу и истории горного дела на Урале. В 1859–1863 гг. управляющий Юговским заводом Пермской губернии, а затем Мотовилихинским и Сысертским. В 1865 г. временный директор Санкт-Петербургской физической обсерватории, с 1866 по 1876 г. библиотекарь Горного института.



Рис. 1. Ольга Михайловна Шубникова (1884–1955) в своем кабинете в ИГЕМ. На заднем плане слева виден шкаф с картотекой минералов.

Fig. 1. Olga Mikhailovna Shubnikova (1884–1955) in her office at IGEM. At left in the background – a cardboard with the card catalogue of minerals.

открытых и вновь исследованных, в новейшее время минералов”, в которой приведены описания (иногда краткие, иногда более подробные) 174 минералов, их физические свойства и химические анализы. Но, как отмечает Д.П. Григорьев со ссылкой на работу А.С. Поваренных (1966), только 32 из них имеют статус минерального вида, остальные были признаны разновидностями или синонимами уже известных минералов (Григорьев, 1989).

Позднее, в 1900 г., вышла книга М.П. Мельникова³ и Н.П. Покровского⁴ с обзором открытых к тому времени в России минералов (Melnikow, Pokrovski, 1900).

Но начало планомерной, систематической работы по составлению обзорных материалов по новым минералам связано, прежде всего, с именем Ольги Михайловны Шубниковой (рис. 1).

Ольга Михайловна Шубникова (1884–1955) – кристаллограф и минералог, доктор геол.-мин. наук, родилась в Москве в семье врача М.Д. Лебедева. Она окончила Высшие женские курсы в Москве, в 1913 г. экстерном сдала государственные экзамены в Московском университете по отделению естествознания физико-математического факультета. Выбор минералогии и кристаллографии в качестве основных областей работы О.М. Шубниковой определился под влиянием идей академика В.И. Вернадского, ставшего ее учителем. С 1912 по 1920 г. Ольга Михайловна работала у него ассистентом на Высших женских курсах. В 1925 г. вместе со своей семьей по приглашению Академии

³ Мельников Михаил Петрович (1856–1900) – российский горный инженер и минералог. С 1896 г. старший хранитель музея Горного института в Санкт-Петербурге.

⁴ Покровский Николай Павлович (1865–1923) – русский минералог, старший ученый хранитель музея Горного института в Санкт-Петербурге.

наук переехала из Свердловска (ныне Екатеринбург), где работала со своим мужем, известным кристаллографом А.В. Шубниковым⁵) в Ленинград (ныне Санкт-Петербург) и стала работать в Минералогическом музее под руководством академика А.Е. Ферсмана. После образования в 1930 г. на основе лабораторий музея сначала Ломоносовского института геохимии и минералогии (ЛИГЕМ) АН СССР, а затем в 1937 г. (уже после переезда в 1934 г. его в Москву) преобразованного в Институт геологических наук (ИГН) АН СССР, куда входил Минералогический музей АН СССР на правах отдела, официальным местом ее работы стал именно Институт геологических наук (позднее и в настоящее время Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН – ИГЕМ РАН).

Еще в январе 1927 г. на проходившем в Ленинграде 1-м Всесоюзном съезде минералогов было решено приступить к составлению большого коллективного труда “О минералах Союза ССР и сопредельных стран”. Первоначальный этап состоял в подборе соответствующей литературы по минералам. Выполнение этой задачи взял на себя Минералогический музей Академии наук, и по предложению академика В.И. Вернадского О.М. Шубникова стала вести учет всей библиографии минералов, а также занималась учетом, систематизацией и классификацией минеральных видов.

Ее работе по библиографии очень помогли хранящиеся в музее списки литературы по минералам, которые делал с 1909 по 1918 г. В.И. Вернадский, а в период 1912–1918 гг. пополнял и А.Е. Ферсман. В их записях были отмечены просмотренные журналы и даны имевшиеся в литературе указания на минералы и районы их нахождения. Ольга Михайловна привела эти записи в порядок, занесла их на карточки и стала вести образовавшуюся картотеку, позднее опубликовав информационную заметку “Картотека литературы о минералах Союза” (Шубникова, 1930). Забегая вперед, добавим, что пополнение картотеки продолжалось до середины 1990-х гг., а в 2015 г. она была перевезена из ИГЕМ в Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана.

В 1934 г. Ломоносовский институт выпустил небольшую брошюру О.М. Шубниковой и Д.В. Юферова под названием “Справочник по новым минералам 1922–1932”. Она представляла собой обзор открытых в мире минералов. Эта работа стала первой в серии последующих работ подобного плана. А.Е. Ферсман, под редакцией которого она была издана, в предисловии написал: “Не скрою, что многие сразу не оценят значение этого труда, его огромного теоретического и практического значения. Такой сводки не существует до сих пор ни на каком другом языке” (Шубникова, Юферов, 1934).

В указанной сводке были собраны минералы, открытые за этот период, содержались краткие данные о каждом минерале (химический состав, физические свойства, парагенезис, местонахождение). Располагались минералы по химическому составу по системе Дана. Наряду с ними в сводку были включены некоторые данные, уточняющие положение в систематике того или иного минерала. Всего в сводке порядка 360 новых минералов. Но для того времени это довольно много, поскольку, по словам А.Е. Ферсмана, тогда в природе было установлено порядка 1600 минеральных видов, то есть добавление (Шубникова, Юферов, 1934) составило более 20%.

В дальнейшем О.М. Шубникова продолжила составлять такие сводки. Они публиковались в виде статей “Трудах” института (сначала ЛИГЕМ, затем ИГН) и, как правило, охватывали 1–2 г. И только три ее работы включают минералы, открытые за большие промежутки времени. Одна – за период 1918–1939 гг., но в ней минералы только бывшего Советского Союза, она небольшая, всего 6 страниц, и хотя в ней упомянуто 99 новых минеральных видов, но описания минералов нет, они только пере-

⁵ Шубников Алексей Васильевич (1887–1970) – российский ученый, кристаллограф и кристаллофизик. Первый директор и один из основателей Института кристаллографии АН СССР (1944).

числены согласно составу по системе Дана (Шубникова, 1940₁). Две другие – за 1939–1944 и 1945–1949 гг., это снова крупные сводки на 127 и 153 страницах, содержащие соответственно 128 и 162 минеральных видов и разновидностей⁶ (Шубникова, 1947; 1953). Причем в этих статьях приведены по возможности не только их состав, свойства, парагенезис и местонахождение, но даже есть в ряде случаев рисунки кристаллов, схемы структур и фотографии минералов. Список работ О.М. Шубниковой, которые она впоследствии называла обзорами, приведен в конце статьи (Шубникова, 1934; 1936; 1937; 1938; 1940₁, 1940₂, 1947, 1952, 1953).

Помимо составления обзоров Ольга Михайловна много времени уделяла редакторской работе. Под ее редакцией выходили Труды Минералогического музея (1930 год, том IV), Труды Минералогического института (как продолжение Трудов музея) – первые годы так именовался ЛИГЕМ (1931 год, выпуск I), Труды ЛИГЕМ (1933 год, вып. 2, минералогическая серия), а также один из выпусков Минералогии Союза, издававшейся под общей редакцией А.Е. Ферсмана (1934 год, серия А, выпуск 3). В 1937 году Ольга Михайловна вместе с А.Е. Ферсманом участвовала в переработке и редактировании переведенной на русский язык монографии Дана “Описательная минералогия”.

Составленная О.М. Шубниковой библиографическая картотека, содержащая к 50-м гг. прошлого века более 300000 карточек, послужила основой не только для большой работы по написанию двух томов справочного издания “Минералы СССР” (задуманного, как упоминалось выше, на I-м Всесоюзном съезде минералогов в 1927 г.), но и позднее еще более масштабного многотомного энциклопедического справочника “Минералы”, издаваемого с 1960 по 2003 гг. Академией наук. Сама Ольга Михайловна вошла в состав редакционной коллегии I тома этого справочника, вышедшего в 1960 г.

Соавтор О.М. Шубниковой по первой сводке по новым минералам Дмитрий Владимирович Юферов был не менее интересной личностью. Пока удалось собрать о нем очень немного информации. Но и она дает возможность пролить свет на неординарного, судя по всему, человека, которым был Д.В. Юферов. Известно, что родился он в 1869 г. в г. Павловске в окрестностях Санкт-Петербурга. Окончил Петербургский университет. До революции был камергером, служил в чине действительного статского советника (с 1911 г.). Был Директором Эстляндского комитета попечения о тюрьмах, членом Правления попечительского комитета о сестрах Красного Креста. С 1918 г. работал научным сотрудником секции истории науки и техники в Академии наук, занимался историей нотного печатания и историей создания и применения восточных шрифтов. Опубликовал много статей в журналах, издал несколько книг. В 1923 г. вместе с А.Е. Ферсманом участвовал в издании книги “Алмазный фонд СССР”, в которой написал главу “История коронных бриллиантов”.

24 апреля 1924 г. Д.В. Юферов был арестован, приговорен к 3 годам ссылки и отправлен в Боровичи Новгородской области, где работал художником реставратором. Весной 1926 г. Дмитрий Владимирович был освобожден из ссылки по ходатайству Помполита⁷ и вернулся в Ленинград. 18 июля 1927 г. был вновь арестован по групповому делу, а 3 сентября освобожден без предъявления обвинений. В начале 1930-х гг. вернулся в Ленинград, работал научным сотрудником института Российской Академии наук (скорее

⁶ Не все перечисленные в этих и других обзорах минералы являются новыми видами или разновидностями. Многие из них, хотя и упоминаются в литературе, но настолько мало изучены, что не дают права считать их минеральными видами. В частности, в работе О.М. Шубниковой за 1953 г. (период с 1945 по 1949 г.) таких минералов 44 из 162 (Шубникова, 1953).

⁷ Правозащитная организация Политический Красный Крест (позже – Помполит) работала в сотне метров от Лубянки на протяжении двадцати лет: с 1918 по 1937 г. Ф.Э. Дзержинский, а потом и глава ОГПУ Генерал Ягода не только отвечали на запросы защитников арестованных и осужденных, но и пускали их в тюрьмы и изоляторы. Первым советским правозащитником удавалось добиваться пересмотра решений, возвращения из ссылки, переводов из тюрьмы в больницу и даже освобождения.

всего Института Востоковедения). 6 апреля 1935 г. снова был выслан на 5 лет в Тургай Ак-тюбинской области. За возвращение его из ссылки ходатайствовали академики И.Ю. Крачковский⁸ и А.Е. Ферсман (http://pkk.memo.ru/letters_pdf/000583.pdf). Письмо последнего, как мы считаем, будет не лишним привести в этой статье (ГАРФ. Ф. 8409. Оп. 1. Д. 1331. С. 13.).

*“Академия Наук Союза Советских
Социалистических Республик
Директор Ломоносовского Института
Ленинград 12 марта 1935
1-03-18*

В Управление НКВД Ленингр<адской> области

В связи с высылкой Дмитрия Владимировича Юферова в Тургай сообщая, что с 1918 г<ода> он работал в отдельных Институтах Академии наук СССР, где он себя зарекомендовал, как знающий, энергичный и добросовестный специалист по истории горной промышленности.

С этим связаны были его исследования по истории Алмазного Фонда, послуживших к изданию книги Наркомфина, а также ряд его новых работ, напечатанных в разных журналах.

В настоящее время Уральским Филиалом Академии Наук поручено Д.В. Юферову составление исторического очерка природных богатств Южного Урала, в связи с потребностями новой промышленности.

Ввиду сказанного, ходатайствую об оставлении его в Ленинграде для производства порученных ему работ или о высылке его в такие районы Южного Урала (Уфа, Стерлитамак, Оренбург, Орск, Миасс и др<уие>), где он мог бы быть полезен в ведущейся новой стройке.

Академик (А.Е. Ферсман)”.

Но, видимо, Дмитрию Владимировичу не удалось вернуться из ссылки. Точная дата его смерти неизвестна. Есть сведения, что он умер после 1936 г. (Волков, <https://history.wikireading.ru/hdB628aG5p>).

Последний по времени охвата обзор О.М. Шубниковой (за 1950 г.) вышел в 1952 г.⁹. Он впервые был опубликован в “Записках Всесоюзного минералогического общества”. С тех пор обзоры по новым минералам публикуются только в “Записках” Минералогического общества.

В этой последней сводке всего 25 новых минералов и разновидностей, и среди них есть, как и во всех остальных обзорах, недостаточно изученные фазы (Шубникова, 1952). Расположены минералы в тексте на этот раз по алфавиту, но перед этим в начале работы приведена их химическая классификация, из которой следует, что наибольшее количество новых минералов, открытых за 1950 год, относится к группе фосфатов (их шесть). Это не совсем обычно. Как правило, наибольшее количество новых минеральных видов представлено силикатами (Шубникова, 1936; 1937; 1938; 1940₁; 1940₂; 1947). В обзор включены также некоторые исправления в описаниях минералов и приложен список лишних названий, выявленных в литературе за 1950 год.

В 1955 г. после смерти О.М. Шубниковой вышел обзор по новым минералам, составленный Э.М. Бонштедт-Куплетской (рис. 2), продолжившей ее дело в этом направлении. Д.П. Григорьев писал: “Как большую заслугу перед наукой нужно оценивать налаженное Э.М. Бонштедт-Куплетской дело периодической информации о минералогических новинках в “Записках” нашего Общества” (Григорьев, 1989). Обзоры

⁸ Крачковский Игнатий Юлианович (1883–1951) — русский арабист, академик Российской АН (с 1921 г.; с 1925 г. — АН СССР). Один из создателей школы советской арабистики, член Императорского Православного Палестинского Общества. Один из авторов первого издания “Энциклопедии ислама”.

⁹ Обзор за 1945–1949 гг. вышел из печати чуть позднее, в 1953 г.



Рис. 2. Эльза Максимилиановна (Максимовна) Бонштедт-Куплетская (1897–1974) за своим рабочим столом в 205 комнате ИГЕМ.

Fig. 2. Elsa Maximilianovna (Maximovna) Bonstedt-Kupletskaya (1897–1974) at her desk in room 205 IGEM.

теперь публиковались каждый год, а иногда и два раза в год. С легкой руки Эльзы Максимилиановны (или Эльзы Максимовны, как звали ее все) обзоры начали нумеровать, начав с цифры I. На 2022 год опубликовано 76 обзоров.

Эльза Максимилиановна родилась в Петербурге в 1897 г. в семье служащего. В 1915 г. она поступила на естественный факультет Биологической лаборатории (позднее — Естественнонаучный институт имени П.Ф. Лесгафта), в 1916 перевелась на Высшие женские курсы (бывшие Бестужевские), которые позднее были объединены с Ленинградским государственным университетом. В 1922 г. она окончила отделение минералогии физико-математического факультета Петроградского государственного университета и была оставлена при университете для подготовки к преподавательской деятельности. Во время учебы работала делопроизводителем в комиссии по улучшению быта ученых, затем — в Минералогическом музее АН СССР. В 1935 г. совокупность ее работ в области минералогии Хибин была зачтена как диссертация, и ей присудили ученую степень кандидата геолого-минералогических наук. Во время Великой Отечественной войны Эльза Максимилиановна работала минералогом в Юго-Коневском рудоуправлении (Челябинская область), куда была откомандирована Академией наук. На территории Челябинской области изучала минералогия редкометалльных месторождений (1941–1943 гг.) и пегматитов Вишневых гор. В 1949 г. защитила докторскую диссертацию по теме “Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор”. С 1956 г. работала в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) АН СССР.

Эльзой Максимилиановной было составлено 29 обзоров. В некоторых случаях ей помогала Т.А. Яковлевская. Последний обзор под авторством Эльзы Максимилианов-

ны вышел в 1974 г., в год ее смерти. В этом же году была издана ее совместная с О.А. Арбузовой книга “Новые минералы. 1954–1972” с трогательным посвящением “Светлой памяти Ольги Михайловны Шубниковой, опубликовавшей обзоры по новым минералам за 1918–1950 гг.”.

Здесь уместно сказать несколько слов об Ольге Александровне Арбузовой (1902–?). В ИГЕМ (тогда он еще был Институтом геологических наук – ИГН) она пришла работать в 1952 году по рекомендации академика Г.М. Кржижановского¹⁰. Он писал: “Лично зная в течение многих лет тов. Арбузову Ольгу Александровну, рекомендую ее на работу как весьма грамотного, исполнительного и дисциплинированного работника, имеющего большой опыт работы в советских учреждениях”¹¹. По распоряжению Ф.В. Чухрова¹², который в то время был заместителем директора ИГН, Ольга Александровна была зачислена в отдел минералогии на должность лаборанта-библиографа. В ту пору Ф.В. Чухров, ставший позднее (после разделения Института геологических наук в 1955 г. на Геологический институт (ГИН) и Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ)) директором ИГЕМ, задумал приступить к реализации идей А.Е. Ферсмана, В.И. Вернадского, Н.А. Смольянинова, О.М. Шубниковой, по созданию энциклопедического справочника “Минералы”. Для решения подобной задачи нужен был человек, способный управляться с большим массивом литературы, необходимой для составления Справочника. Ольга Александровна по своему предыдущему опыту как нельзя лучше подходила для такой работы. В ее задачи входили просмотр литературы, поступавший в библиотеку, внесение сведений о различных минералах (их нахождение, краткие свойства и ассоциации), упоминающихся в геологической литературе, в ту картотеку, начало которой положили В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман и составление которой было продолжено О.М. Шубниковой. Более подробно о судьбе картотеки написано нами в одной из статей (Смольянинова, 2020).

После смерти Эльзы Максимилиановны в 1974 г. обзоры стала составлять Тамара Алексеевна Яковлевская (1923–1976) (рис. 3). Но она успела выпустить только два обзора.

Тамара Алексеевна родилась в г. Серпухове Московской области в семье рано погибшего летчика-испытателя. Во время войны поступила на геологический факультет МГУ, в 1949 г. стала аспиранткой кафедры минералогии, где под руководством профессора Н.А. Смольянинова защитила диссертацию на тему “Минералогия Белухинского вольфрамового месторождения”. В ИГЕМ работала со дня его образования в 1955 году, в отделе минералогии, которым руководил директор института академик Ф.В. Чухров. Владея несколькими языками, обладая нестандартными способностями, оказалась бесценным работником при составлении справочника “Минералы”. Ею было описано в нем более 100 минералов. К сожалению, ранняя смерть прервала ее работу как над Справочником, так и над составлением обзоров по новым минералам¹³.

Продолжила составление обзоров Вера Ивановна Кудряшова (1927–2015) (рис. 4).

Вера Ивановна родилась в пос. Вербилки Московской области в семье инженера-металлурга. В 1951 г. закончила Московский геологоразведочный институт им. Серго Орджоникидзе (МГРИ). Работала лаборантом в Институте геологической науки (ИГН)

¹⁰ Кржижановский Глеб Максимилианович (1872–1959) – советский государственный деятель, энергетик, академик (1929), вице-президент (1929–1939) Академии наук СССР; председатель комиссии ГОЭЛРО (1920), первый председатель Госплана (1921–1930), основатель и директор Энергетического института АН СССР (1930).

¹¹ Архив ИГЕМ РАН. Фонд 1882. Опись 4. Дело 1. С. 286–303.

¹² Чухров Федор Васильевич (1908–1988) – минералог и геохимик, академик АН СССР (с 1970 г.), директор ИГЕМ РАН (1955–1988 гг.).

¹³ В последней сводке В.Г. Кривичева (2021) при упоминании обзоров по новым минералам допущена ошибка: Т.А. Яковлевской выпущены два обзора в 1975 и в 1977 гг., а не один в 1997 (Яковлевская, 1975, 1977).



Рис. 3. Тамара Алексеевна Яковлевская (1923–1976) во Дворце Съездов на VII международном конгрессе кристаллографов в 1966 г.

Fig. 3. Tamara Alekseevna Yakovlevskaya (1923–1976) in the Palace of Congresses at the VII International Congress of Crystallographers in 1966.



Рис. 4. Вера Ивановна Кудряшова (1927–2015) (в центре) со своими неизменными помощниками в печатании обзоров – Ниной Алексеевной Панкиной (на фотографии слева) и Надеждой Сергеевной Кулиш (справа).

Fig. 4. Vera Ivanovna Kudryashova (1927–2015) (in center) with her permanent assistants in typewriting reviews – Nina Alekseevna Pankina (left) and Nadezhda Sergeevna Kulish (right).



Рис. 5. Вера Николаевна Смольянинова.

Fig. 5. Vera Nikolaevna Smolianinova

АН СССР, петрографом Орловской экспедиции Союзного треста № 2 Министерства геологии СССР. В 1966 г. защитила кандидатскую диссертацию “Гидротермальная минерализация в связи с траппами Нижней Тунгуски”. В ИГЕМ пришла в 1973 г. Много занималась цеолитами. Но основной интерес В.И. Кудряшовой лежал в области номенклатуры минералов, техники перевода их названий, истории возникновения названий минералов. Она много лет являлась членом комиссии по новым минералам Всесоюзного минералогического общества (КНМ ВМО). Одно время составляла списки транскрипций названий новых минералов. В 1982 г. ею переведена на русский язык книга Р.С. Митчелла “Названия минералов. Что они означают?” (1982).

Вера Ивановна стала, пожалуй, наиболее долговечным автором обзоров – ею составлено их более 30. Короткий период (1988–1992 гг., обзоры XLI по XLVI) ей помогла Ирина Вениаминовна Рождественская (1948–1992), выполняя в основном техническую работу: поиски статей, печатание, корректуру готовой сводки.

В 1997 г. в работе над обзорами к В.И. Кудряшовой присоединился один из авторов этой статьи – В.Н. Смольянинова (рис. 5), которая с 2009 г. до сегодняшнего дня составляет их одна.

Вера Николаевна Смольянинова родилась в 1951 г. в Ленинграде. В 1958 г. была удочерена Н.Н. Смольяниновой, дочерью известного отечественного минералога, профессора Николая Алексеевича Смольянинова (Смольянинова, 2020). В 1973 г. закончила кафедру минералогии геологического факультета МГУ и поступила на работу в ИГЕМ АН СССР в отдел экзогенных рудных месторождений, которым руководил Д.Г. Сапожников¹⁴. Занималась изучением вещественного состава окисных марганцевых руд Центрального Казахстана, Горного Алтая, Киргизии. В 1984 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему “Геологическое строение и вещественный состав железо-марганцевых месторождений Джезказган-Улутауского района, Центральный Казахстан”. В 1994 году перешла в лабораторию минералогии, в группу, занимающую

¹⁴ Сапожников Дмитрий Гаврилович (1909–1988) – видный советский ученый-геолог, доктор геол.-мин. наук, один из ярких представителей отечественной школы литологии и геологии экзогенных рудных месторождений, внесший значительный вклад в разработку основ теории литогенеза и экзогенного рудообразования.

юся составлением и подготовкой к печати справочника “Минералы” (она так и называлась – группа Справочника). Вера Николаевна принимала участие в написании статей к тому IV Справочника (вып. 3) и тому V (вып. 1). С 2004 года работает в Рудно-петрографическом музее ИГЕМ РАН.

Как уже отмечалось выше, сейчас в обзоры попадают только минералы, утвержденные Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) и опубликованные в печати. После внедрения в 20-х гг. прошлого века методов рентгенофазового анализа, а в 60-х гг. – развития микронзондовых исследований резко возросло открытие новых минералов. Кроме того, в это же время начали свою работу Комиссии по новым минералам – в 1956 г. в нашей стране, а в 1958 г. при ММА (Булах, 2016), что привело к увеличению такого рода публикаций.

Сейчас каждый год открывается более 100 минеральных видов. В настоящее время их в природе насчитывается около 6000. Помимо информации по новым минералам в обзорах даются сведения об изменении формул известных минералов, о неутвержденных (неназванных) фазах, необычных разновидностях, дискредитированных минералах.

Приятно подчеркнуть, что число минералов, открытых нашими учеными (или принимавшими участие в открытии минералов совместно с иностранными учеными), составляет в каждом обзоре обычно третью часть от числа описанных. В работе В.Г. Кривовичева “Минеральные виды” (2021) приведен список первооткрывателей минералов. Список возглавляют ученые, открывшие наибольшее количество минералов. Из пятнадцати первых фамилий девять принадлежат российским ученым. Это И.В. Пеков, Н.В. Чуканов, Д.И. Белаковский, С.Н. Бритвин, Н.В. Зубкова, Д.Ю. Пущаровский, А.П. Хомяков, А.А. Агаханов, А.Е. Задов.

Одно время минералы, открывавшиеся отечественными учеными, проходили двойное утверждение: вначале комиссией по новым минералам ВМО (тогда Всесоюзное, а сейчас Российское минералогическое общество – РМО), которая затем, после прохождения минерала через рецензентов и его утверждения, посылала статью в комиссию по новым минералам и названиям минералов ММА. Теперь же, в цифровую эпоху, заявки на открытие посылаются сразу в комиссию ММА (сейчас это комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации – КНМНК, или CNMNC).

Обзоры, подобные нашим, раньше печатались за рубежом в журналах “American Mineralogist” и “Canadian Mineralogist”, сейчас только в “American Mineralogist”. К сожалению, в журнале “American Mineralogist” обзоры составляются не одним человеком, а несколькими авторами из разных стран, которые готовят краткие рефераты по минералам, открытым в основном в своих странах. Авторы при этом довольно часто меняются. К тому же временные интервалы не всегда выдерживаются, и единой сводки за год или за другой определенный период времени не получается. Рефераты публикуются по мере их написания авторами обзоров, часто небольшими порциями в течение года, в разных номерах журнала. На каком-то этапе произошло отставание по времени публикаций рефератов в “American Mineralogist” от времени утверждения новых минералов в комиссии ММА. Большая заслуга в работе по устранению (или сокращению) этого отставания для минералов, открытых российскими учеными, принадлежит сотруднику Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН Д.И. Белаковскому, который на протяжении ряда лет, начиная с 2012 г., составлял подобные сводки для этого журнала и какое-то время был координатором такой работы для всех остальных авторов.

Хотелось бы остановиться на проблеме, которая всегда возникает при составлении обзоров. Она касается правильного перевода названий минералов на русский язык. Важность и трудность такой задачи подчеркивают и В.Г. Кривовичев в своей последней книге “Минеральные виды” (2021), и И.В. Пеков в предисловии к ней. В начале 2000-х гг. ММА рекомендовала авторам приводить название минералов на кириллице. К сожалению, только немногие авторы следуют ее рекомендации.

Решению этой проблемы помогает книга Р.С. Гиляревского и Б.А. Старостина (1985), которая содержит правила транскрипционной передачи на русский язык имен, названий и отдельных слогов с восемнадцати европейских языков.

Особенно осторожно приходится подходить к переводу китайских названий. Для упрощения записи китайских слов с помощью латиницы была разработана система из 422 слогов *пиньин*, однозначно соответствующая фонетической системе китайского языка официального диалекта *путунхуа* (т.е. любому слогу путунхуа соответствует один и только один слог пиньина). В России для этих же целей была разработана аналогичная система на основе кириллицы (<https://kiev-bridge.com.ua/blog/chinesenames-transliteration.html>).

Составление обзоров по новым минералам служит первой ступенькой для решения вопроса систематизации новых данных в минералогии, публикации справочных изданий, каковыми в последние годы в нашей стране являются, например, труды Владимира Герасимовича Кривовичева: “Словарь минеральных видов” (2006), “Минералогический словарь” (2008) и уже упоминавшаяся выше монография – “Минеральные виды” (2021). Обзоры являются также бесценным источником для составления различных сводных работ (Реков, 1998; Новые минералы, 2022; и др.), помогают проводить различные статистические исследования и научные изыскания по вопросам истории открытия минералов.

На сайте ИГЕМ РАН в разделе “История” созданы два раздела. Первый посвящен минералам, названным в честь сотрудников (79 минералов), второй – минералам, открытым сотрудниками ИГЕМ (161). Разделы ежегодно пополняются по данным очередных обзоров (http://www.igem.ru/igem_history/name_min.html).

Кроме того, обзоры позволяют создавать различные музейные экспозиции. В Минералогическом музее им. А.Е. Ферсмана в настоящее время три выставки, в которых они используются. Одна посвящена минералам, названным в честь сотрудников музея (Ненашева, 2005), на ней в настоящее время около 40 минералов и их разновидностей. Вторая экспозиция – “Минералы, открытые в России в последнее десятилетие”, которая постоянно модернизируется по мере поступления в музей новых минеральных видов и насчитывает в среднем около сотни экспонатов. Третья выставка “Структурно-химическая систематика минералов”, включающая по возможности наибольшее количество известных в природе минеральных видов, в том числе недавно открытых, которые тоже находят в ней свое место в соответствии со своей структурой и химическим составом, согласно идеям директора Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана 1983–1995 гг., профессора А.А. Годовикова (Годовиков, 1997; Годовиков, Ненашева, 2007). На конец 2022 г. эта музейная экспозиция содержит, по словам ее куратора С.Н. Ненашевой (устное сообщение), 3923 минеральных вида.

К 250-летию юбилею Санкт-Петербургского горного института в 1-м номере Записок РМО 2023 г. был опубликован обзор по минералам, названным в честь выпускников и сотрудников Горного университета (Кривовичев, Смоленский, 2023).

Таким образом, составление обзоров по новым минералам является важным делом для систематизации, обобщения и популяризации минералогических знаний, и мы надеемся, что и в дальнейшем работа над обзорами найдет своих продолжателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Булах А.Г. К истории открытия минералов и взгляд в будущее // ЗВМО. 2001. Ч. № 6. С. 42–53.
Булах А.Г. Шестьдесят лет комиссии по новым минералам РМО, два первых ее председателя и тренды нарастания числа минералов // ЗРМО. 2016. № 6. С. 72–79.
Волков С.В. Высшее чиновничество Российской империи. Краткий словарь // URL: <https://history.wikireading.ru/hdV628aG5p> (21.11.2022).
Гиляревский Р.С., Старостин Б.А. Иностранные имена и названия в русском тексте: Справочник. М.: Высшая школа, 1985. 303 с.

- Годовиков А.А. Структурно-химическая систематика минералов. М.: Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, **1997**. 247 с.
- Годовиков А.А., Ненашева С.Н. Структурно-химическая систематика минералов. 2-е изд. М.: Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, **2007**. 296 с.
- Григорьев Д.П. Первый русский справочник по новым минералам (1867 г.) // ЗВМО. **1989**. Ч. СХVIII. № 2. С. 115–118.
- Кокшаров Н.И. Материалы для минералогии России. Ч. 1–6. **1852–1877**. СПб.
- Кривовичев В.Г. Словарь минеральных видов. СПб.: СОЛО, **2006**. С. 352.
- Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, **2008**. С. 556.
- Кривовичев В.Г. Минеральные виды / под ред. И.В. Пекова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, **2021**, С. 660.
- Кривовичев В.Г., Смоленский В.В. Минералы, названные в честь выпускников и сотрудников Санкт-Петербургского горного университета (к 250-летию юбилею Санкт-Петербургского горного университета) // ЗРМО. **2023**. Т. 152. № 1. С. 110–134.
- Митчелл Р.С. Названия минералов. Что они означают? М.: Мир, **1982**, 248 с.
- Ненашева С.Н. Минералы, названные в честь сотрудников Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН // Новые данные о минералах. **2005**. Вып. 40. С. 125–141.
- Новые минералы, названные в честь сотрудников ИМГРЭ. Составители Максимюк И.Е., Кедровская Т.Б., Смирнова Н.С., Бондаренко И.В. М.: ИМГРЭ. **2022**. 284 с.
- О Юферове Д.В. – в Помполит // URL: http://pkk.memo.ru/letters_pdf/000583.pdf (21.11.2022).
- Планер Д.И. Сборник вновь открытых и вновь исследованных, в новейшее время, минералов // 3 выпуска. СПб: тип. Н. Неелова и В. Демакова, **1867–1872**.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова Думка, **1966**. 548 с.
- Смолянинова В.Н. К 100-летию со дня рождения Наталии Николаевны Смоляниновой // Новые данные о минералах. **2020**. Т. 54. Вып. 1. С. 1–18.
- Транслитерация китайских имен собственных // URL: <https://kiev-bridge.com.ua/blog/chinese-names-transliteration.html> (26.12.2022).
- Шубникова О.М. Рефераты работ по минералогии, петрографии и кристаллографии, напечатанные в Академических изданиях (с 1 янв. 1928 г.) // Nues Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie u. Paleontologie. Stuttgart. **1929**, 1.
- Шубникова О.М. Картоотека литературы о минералах Союза // Труды Минералогического музея АН СССР. IV. **1930**. С. 109–122.
- Шубникова О.М. Новые минералы, открытые в 1933–1934 гг. // Труды ЛИГЕМ АН СССР. **1936**. Вып. VII. Серия минер. С. 307–339.
- Шубникова О.М. Новые данные о минералах и новые минеральные виды (1935 г. и I – VI 1936 г.) // Труды ЛИГЕМ АН СССР. **1937**. Вып. X. Серия минер. С. 169–226.
- Шубникова О.М. Новые минеральные виды и новые названия минералов (1936 – 1937 гг.) // Труды ИГН АН СССР. **1938**. Вып. 11. Минер.-геохим. Серия. № 3). С. 1–36.
- Шубникова О.М. Новые минералы, открытые в СССР (1918–1939 гг.) // Труды ИГН АН СССР. **1940а**. Вып. 31. Минер.-геохим. Серия. № 6. С. 1–6.
- Шубникова О.М. Новые минеральные виды и разновидности, открытые в 1938 г. // Труды ИГН СССР. **1940б**. Вып. 31. Минер.-геохим. серия (№ 6). С. 31–62.
- Шубникова О.М. Новые минеральные виды и разновидности, открытые в 1939 – 1944 гг. // Труды ИГН АН СССР. **1947**. Вып. 74. Минер.-геохим. Серия. № 15. С. 1–136.
- Шубникова О.М. Новые минералы, описанные в 1950 г. // Записки ВМО. **1952**. Ч. 81. № 1. С. 41–50.
- Шубникова О.М. Новые минеральные виды и разновидности, открытые в 1945–1949 гг. // Труды ИГН АН СССР. **1953**. Вып. 144. Минер.-геохим. серия. № 16. С. 3–153.
- Шубникова О.М., Юферов Д.В. Справочник по новым минералам (1922–1932 гг.). Л., М.: Горгеолиздат, **1934**. 167 с.
- Яковлевская Т.А. Новые минералы. XXX // Записки ВМО. **1975**. Ч. 104. № 5. С. 604–621.
- Яковлевская Т.А. Новые минералы. XXXI. // Записки ВМО. **1977**. Ч. 106. № 1. С. 69–90.

Hundred-Year-Old History of Reviews of Newly Discovered Minerals. Personalia

V. N. Smolianinova^a, * and E. A. Borisova^b, **

^aInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry
RAS, Moscow, Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

*e-mail: smolvernink@yandex.ru

**e-mail: elborisminmusfer@mail.ru

The article traces the history of annual reviews of newly discovered minerals published in the magazine *Zapiski Rossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, the first experience of their publication, and the further development. The first reviews were published by O.M. Shubnikova, and the very first of them has been written in co-authorship with D.I. Yuferov; it covered the period of time from 1922 through 1932. Later, during the time, reviews were regularly composed and published by E.N. Bonshtedt-Kupletskaya, T.A. Yakovlevskaya, V.I. Kudryashova, and V.N. Smolianinova.

Keywords: review, new minerals, O.M. Shubnikova, D.V. Yuferov, E.M. Bonstedt-Kupletskaya, T.A. Yakovlevskaya, V.I. Kudryashova, V.N. Smolianinova, Fersman Mineralogical Museum, museum exhibition

REFERENCES

- Bulakh A.G.* Discovery history of minerals and a look into the future. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2001**. N 6. P. 42–53 (*in Russian*).
- Bulakh A.G.* Sixty years of the RMO Commission on New Minerals, its first two chairmen and the trends in the growth in the number of mineral species. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. N 6. P. 72–79 (*in Russian*).
- Gilyarevsky R.S., Starostin B.A.* Foreign personal and geographical names in Russian texts. Directory. Moscow: Higher School, **1985**. 303 p. (*in Russian*).
- Godovikov A.A.* Structural-chemical systematics of minerals. Moscow: Fersman Mineralogical Museum, **1997**. 247 p. (*in Russian*).
- Godovikov A.A., Nenasheva S.N.* Structural-chemical systematics of minerals. Moscow: Fersman Mineralogical Museum, **2007**. 296 p. (*in Russian*).
- Grigoriev D.P.* The first Russian Handbook of New Minerals (1867). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. N 2. P. 115–118 (*in Russian*).
- Koksharov N.I.* Materials for mineralogy of Russia. Saint Petersburg. Vol. 1–6. P. 1852–1877 (*in Russian*).
- Krivovichev V.G.* Dictionary of Mineral Species. Saint Petersburg: SOLO, **2006**. 352 p. (*in Russian*).
- Krivovichev V.G.* Mineralogical Dictionary. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2008**. 556 p. (*in Russian*).
- Krivovichev V.G.* Mineral species. Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, **2021**. 660 p. (*in Russian*).
- Krivovichev V.G., Smolensky V.V.* Minerals named after alumni and staff members of Saint Petersburg Mining University (to the 250th Anniversary of St. Petersburg Mining University). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 1. P. 110–134.
- Melnikow M.P., Pokrovski N.P.* Aperçu historique des minéraux découverts en Russie. **1900**. St. Petersburg, impr. M. Stassulewitch. P. 61 (*in French*).
- Mitchell R.S.* Mineral names. What do they mean? Moscow: Mir, **1982**. 248 p. (*in Russian*).
- Nenasheva S.N.* Minerals named for researchers at Fersman Mineralogical Museum. *New data on minerals*. **2005**. Vol. 40. P. 125–141.
- New minerals* named after employees of IMGRE. Compilers: I.E. Maximyuk T.B. Kedrovskaya N.S. Bondarenko I.V. Moscow: IMGRE, **2022**. 284 p. (*in Russian*).
- On Yuferov D.V.* – into Pompolite. URL: http://pkk.memo.ru/letters_pdf/000583.pdf (21.11.2022).
- Planer D.I.* A collection of newly discovered and newly explored, in recent times, minerals. in 3 volumes. St. Petersburg: Printing houses: Neelov N., Demakov V., **1867–1872** (*in Russian*).
- Pekov I.V.* Minerals first discovered on the territory of the former Soviet Union. Moscow: Ocean Pictures, **1998**. 368 p.
- Povarennykh A.S.* Crystal-chemical classification of mineral species Kiev: Naukova Dumka, **1966**. 548 p. (*in Russian*).
- Shubnikova O.M.* Abstracts of works on mineralogy, petrography and crystallography, published in Academic publications (since January 1, 1928). *Nues Jahrbuch f. Mineralogie, Geologie u. Paleontologie*. Stuttgart. **1929**. 1 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. Card catalogue of literature on minerals of the Soviet Union. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* Iss. IV. **1930**. P. 109–122 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New minerals discovered in 1933–1934. *Proc. LIGEM USSR Acad. Sci.* **1936**. Iss. VII. Mineralogical series. P. 307–339 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New data on minerals and new mineral species (1935 and I–VI 1936). *Proc. LIGEM USSR Acad. Sci.* **1937**. Iss. X. Mineralogical series. P. 169–226 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New data on minerals and new mineral species (193631937). *Proc. LIGEM USSR Acad. Sci.* **1938**. Issue II. Mineralogical series N 3. P. 1–36 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New minerals discovered in the USSR (1918–1939). *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1940a**. Issue 31. Mineralogical series N 6. P. 1–6 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New minerals discovered in 1938. *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1940b**. Iss. 31. Mineralogical series N 6. P. 31–62 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New mineral species and varieties discovered in 1939–1944. *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1947**. Iss. 74. Mineralogical series N 15. P. 1–136 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New minerals described in 1950. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1952**. N 1. P. 41–50 (*in Russian*).

Shubnikova O.M. New mineral species and varieties discovered in 1945–1949. *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1953**. Iss. 144. Miner.-geochem. I series N 16. P. 3–153 (*in Russian*).

Shubnikova O.M., Yufarov D.V. Handbook of New Minerals (1922–1932). Leningrad, Moscow: Gorgeonefteizdat, **1934**. P. 167 (*in Russian*).

Smolianinova V.N. To the 100th Anniversary of the Birth of Natalia Nikolaevna Smolianinova. *New data on minerals*. **2020**. Vol. 54. N 1. P. 1–18 (*in Russian*).

Transliteration of Chinese proper names. URL: <https://kiev-bridge.com.ua/blog/chinesenames-transliteration.html> (26.12.2022).

Volkov C.V. The highest officialdom of the Russian Empire. A short dictionary. URL: <https://history.wikireading.ru/hdB628aG5p> (21.11.2022) (*in Russian*).

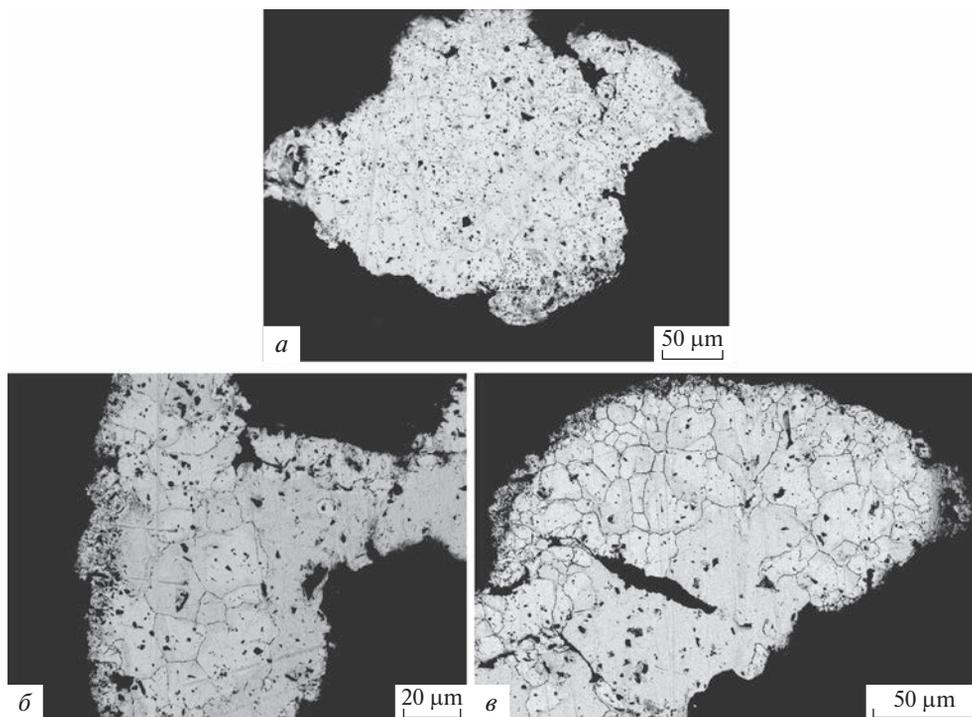
Yakovlevskaya T.A. New minerals. XXX. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 5. P. 504–621 (*in Russian*).

Yakovlevskaya T.A. New minerals. XXXI. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1977**. N 1. P. 69–90 (*in Russian*).

**ПИСЬМО
В РЕДАКЦИЮ**

ДОПОЛНЕНИЕ К СТАТЬЕ ГЕРАСИМОВА Б.Б. “ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ
ЗЕРЕН РОССЫПНОГО ЗОЛОТА КАК ПОИСКОВЫЙ ПРИЗНАК
ПРИ ПРОГНОЗИРОВАНИИ КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ СЕВЕРО-ВОСТОКА
СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ” ЗРМО 2022, Ч. CLI, № 4, С. 33–55.

DOI: 10.31857/S0869605523020028, EDN: TBCVZS



В связи с тем, что на стр. 51 статьи на рис. 18 была ошибочно помещена фотография внутреннего строения золота из другого объекта (рис. 18, б; россыпь реч. Биллях, Анабарский район), здесь приводится правильное изображение.

Рис. 18. Внутреннее строение зерен самородного золота Солوليюского поднятия Оленекского свода. Изображения в обратно-отраженных электронах.

a – зерна высокопробного (950 ‰) самородного золота со структурами дезинтеграции из пермских конгломератов; *б* – дезинтегрированные зерна высокопробного (965 ‰) самородного золота из пермских конгломератов; *в* – дезинтеграция зерен высокопробного (940 ‰) золота из современного аллювия бассейна р. Солולי. Протравлено реактивом на основе царской водки.

Fig. 18. Internal structure of gold grains from the Sololi uplift of the Olenek arch.

a – high-grade (950 ‰) gold grains with structures of disintegration from the Permian conglomerates; *б* – disintegrated high-grade (965 ‰) gold grains from the Permian conglomerates; *в* – disintegration of high-grade (940 ‰) gold grains from modern alluvium of the Sololi river basin. Etched with a reagent based on Aqua regia. BSE images.