

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 3 · 2023

Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 1.

Процессы и продукты преобразования оливина

М. О. Булах, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, М. А. Назарова

1

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Победители в номинации “Минерал года” (2014–2021 гг.):
вклад в минералогическую кристаллографию

Д. Ю. Пуцаровский

36

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Редкоземельные элементы в минералах клиноцоизитовых амфиболитов проявления корундсодержащих пород Хитоостров (Северная Карелия)

Е. Ю. Акимова, С. Г. Скублов

59

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Прямое наблюдение процессов роста на кристаллической поверхности, инициируемых захватом примеси

Н. Н. Пискунова

82

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

Определение валентного состояния железа в хромшпинели по данным электронно-зондовой рентгено-эмиссионной спектроскопии $L_{\alpha, \beta}$ -линий

С. Л. Вотяков, Д. А. Замятин, И. А. Даниленко, И. С. Чашухин

98

ИСТОРИЯ НАУКИ

Ранее не опубликованные документы и воспоминания об А.Е. Ферсмани:
к 140-летию со дня рождения

Ю. Л. Войтеховский

113

ХРОНИКА

Международная алмазная школа–2023

И. В. Клепиков

124



Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть I. Процессы и продукты преобразования оливина <i>М. О. Булах, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, М. А. Назарова</i>	1
НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ	
Победители в номинации “Минерал года” (2014–2021 гг.): вклад в минералогическую кристаллографию <i>Д. Ю. Пуцаровский</i>	36
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
Редкоземельные элементы в минералах клиноцоизитовых амфиболитов проявления корундсодержащих пород Хитоостров (Северная Карелия) <i>Е. Ю. Акимова, С. Г. Скублов</i>	59
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Прямое наблюдение процессов роста на кристаллической поверхности, инициируемых захватом примеси <i>Н. Н. Пискунова</i>	82
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД	
Определение валентного состояния железа в хромшпинели по данным электронно-зондовой рентгено-эмиссионной спектроскопии $L_{\alpha,\beta}$ -линий <i>С. Л. Вотяков, Д. А. Замятин, И. А. Даниленко, И. С. Чащухин</i>	98
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Ранее не опубликованные документы и воспоминания об А.Е. Ферсмани: к 140-летию со дня рождения <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	113
ХРОНИКА	
Международная алмазная школа–2023 <i>И. В. Клепиков</i>	124

Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and Products of Olivine Alteration <i>M. O. Bulakh, I. V. Pekov, N. N. Koshlyakova, and M. A. Nazarova</i>	1
NEW MINERALS	
Winners of the Nomination “Mineral of the Year” (Period 2014–2021): Contribution into Mineralogical Crystallography <i>D. Yu. Pushcharovskiy</i>	36
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Mineralogy of Clinozoisite Amphibolites in the Khitostrov Occurrence of Corundum-Bearing Rocks (Fenno-Scandinavian Shield) <i>E. Yu. Akimova and S. G. Skublov</i>	59
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
Direct Observation of Growth Processes on the Crystal Surface Initiated by the Impurities Capturing <i>N. N. Piskunova</i>	82
DISCUSSIONS, CRITICISM, BIBLIOGRAPHY	
Determination of the Iron Oxidation State in Cr-Spinels by Electron Microprobe X-ray Emission Spectroscopy of $L_{\alpha,\beta}$ Lines <i>S. L. Votyakov, D. A. Zamyatin, I. A. Danilenko, and I. S. Chashchukhin</i>	98
HISTORY OF THE SCIENCE	
Previously Unpublished Documents and Memories about A.E. Fersman: to the 140th Anniversary of the Birth <i>Yu. L. Voytekhovskiy</i>	113
CHRONICLES	
International Diamond School—2023 <i>I. V. Klepikov</i>	124

**ИЗМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУМАРОЛАХ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА).
ЧАСТЬ 1. ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОЛИВИНА**

© 2023 г. М. О. Булах^{1, *}, почетный член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, М. А. Назарова²

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

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

*e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 14.04.2023 г.

Статья посвящена особенностям псевдоморфизации вкрапленников оливина в базальте под действием богатого O_2 высокотемпературного газа в фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Изменение оливина состава Fo_{72-90} в условиях наземной эксгаляционной системы окислительного типа включает два независимых друг от друга процесса: (1) т.н. окислительный распад (осуществляющийся при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием форстерита состава Fo_{90-100} в ассоциации с гематитом, магнезиоферритом, а также, предположительно, с “магнезиальным лайхунитом”; (2) замещение минеральными агрегатами, где в разных случаях главными компонентами выступают пироксены (энстатит, клиноэнстатит, диопсид, эгирин-авгит $(Ca_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Fe_{0.5})[Si_2O_6]$), низкоглиноземистые фтормагнезиальные слюды (янжуминит и фтортетраферрифлогопит), хондродит или кристобалит в сопровождении гематита, иногда с магнезиоферритом или теноритом. В активной фумароле Арсенатной смена главных минералов Si в псевдоморфозах по мере снижения температуры газа происходит в последовательности, в целом отражающей увеличение степени конденсации тетраэдрических кремнекислородных мотивов: оливин (форстерит) \rightarrow ортопироксен (энстатит) \rightarrow клинопироксены \rightarrow слюды \rightarrow кристобалит.

Ключевые слова: псевдоморфозы, окислительный распад оливина, газовый метасоматоз, форстерит, янжуминит, фтортетраферрифлогопит, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S086960523030036, EDN: XFYKSR

ВВЕДЕНИЕ

Наземные вулканические эксгаляционные системы уже более века привлекают пристальное внимание минералогов. Развитие в фумаролах уникальных минеральных ассоциаций, включающих как минералы, не встречающиеся в иных генетических обстановках, так и редкие химические разновидности более распространенных в природе минеральных видов (см., например: Russo, Punzo, 2004; Campostrini et al., 2011; Vergasova, Филатов, 2016; Balić-Žunić et al., 2016; Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020; Shchiralkina et al., 2020a, 2020b), обусловлено не только особенностями геохимии минералообразующего вулканического газа, но и нетипичными для других природных объектов физическими параметрами, реализующимися в таких системах: высокие

температуры (до 900 °С) здесь сочетаются с низким (по сути, атмосферным) давлением. Особый интерес представляют фумаролы, в возгонах которых присутствуют минералы “рудных”, в первую очередь, халькофильных элементов. Первое место по видовому разнообразию фумарольной минерализации (как “рудной”, так и в целом) занимает вулкан Толбачик на Камчатке, где в т.ч. выявлены собственные минералы многих “малых” и редких элементов – Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, As, V, Se, Tl, Mo, W и др. (Пеков и др., 2020).

Как показывает анализ многочисленных публикаций, посвященных вулканогенно-эксталяционной минерализации, наиболее изученными в фумаролах являются собственно возгоны (или сублиматы), т.е. минеральные корки, формировавшиеся в свободном пространстве (в камерах, трещинах, порах), в основном непосредственно из газовой фазы, тогда как процессам и продуктам фумарольного изменения вулканических пород уделяется очень мало внимания. По-видимому, это определяется, в первую очередь, привлекательностью для исследований минералов-сублиматов, интересных с точки зрения как кристаллохимии, так и онтогении.

Преобразование эффузивных пород в высокотемпературных (>400 °С) фумаролах (не считая фумаролы вулкана Толбачик, о которых речь пойдет далее) отчасти рассматривалось только для вулканов Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг) (Africano et al., 2003; Ganino et al., 2019), Усу (Хоккайдо, Япония) (Africano, Bernard, 2000) и Августин (Аляска, США) (Getahun et al., 1996), однако опубликованные по этим объектам данные не дают полной и детальной минералого-петрологической картины изменения породы (главным образом в силу малого количества каменного материала).

Кроме того, важно отметить, что эксталяционные системы всех трех перечисленных вулканов относятся к т.н. восстановительному типу. В таких фумаролах главным агентом минералообразования является глубинный вулканический газ, практически не содержащий свободного кислорода и состоящий преимущественно из водяного пара с подчиненными количествами углекислого и сернистого газов, сероводорода и других кислотных компонентов. В образующихся возгонах совместно с галоидными и кислородными соединениями – сульфатами, силикатами, оксидами – находятся сульфиды и их аналоги, а также самородные элементы (Bernard, Le Guern, 1986; Kozhinsky et al., 1996; Symonds, 1993; Africano, Bernard, 2000; Africano et al., 2002, 2003; Zelenski, Bortnikova, 2005). Этот тип фумарол нередко рассматривают как частный случай пневматолитовых систем (Einaudi et al., 2003; Ganino et al., 2019).

Совершенно иной тип вулканогенно-эксталяционных систем – окислительный, возникающий там, где породы вулканической постройки имеют высокую проницаемость. В этом случае первичный вулканический газ еще при высоких (близких к магматическому солидусу) температурах в значительной мере смешивается с нагретым атмосферным воздухом, в результате чего преобладающим (иногда до 99 мол. %) компонентом фумарольного газа становится смесь азота с кислородом в пропорциях, соответствующих воздушным. Минералообразование в подобных фумаролах протекает в условиях очень высокой фугитивности кислорода, так что сульфиды и подобные им соединения здесь отсутствуют, а сера в минералах находится исключительно в форме S^{6+} . Высокие, зачастую высшие степени окисления проявляет и большинство других элементов, относительно легко меняющих валентность в природе: Fe^{3+} , Se^{4+} , As^{5+} , V^{5+} , Mo^{6+} и др. (Taran et al., 2001; Пеков и др., 2020). Высокотемпературные фумаролы окислительного типа с “рудной” (Cu, V, Pb) специализацией известны, например, на вулканах Везувий в Италии (Lacroix, 1907; Zambonini, 1910; Balassone et al., 2019), Колима в Мексике (Taran et al., 2001), Изалько в Сальвадоре (Stoiber, Rose, 1974; Hughes et al., 1988). Эталонным же объектом как по видовому разнообразию, так и по степени изученности среди современных вулканогенно-эксталяционных систем данного типа можно считать вулкан Толбачик на Камчатке.

Первые исследования, посвященные изменению вулканических пород в фумаролах, на Толбачике были предприняты сразу после завершения Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (ниже – БТТИ); их результаты приведены в монографии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). Этими авторами для фумарольных полей Толбачинского дола были выделены три типа т.н. газовых метасоматитов (этот термин, введенный в цитированной работе, мы в дальнейшем будем использовать для обозначения минеральных агрегатов, заместивших исходную породу): фторидные (>500 °С), хлоридные (300–500 °С) и сернистые (>300 °С); все они оказались не содержащими новообразованных силикатов. В работе В.С. Каменецкого с соавторами упоминается о развитии вторичных силикатных агрегатов по андезибазальту в лавовых трубах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. В этих агрегатах установлены эссенеит, волластонит, алюмоакерманит, монтичеллит, гроссуляр и титанит (Kamenetsky et al., 2019), однако не совсем ясно, какие из этих минералов замещали магматические фазы, а какие кристаллизовались в свободном пространстве.

Наши систематические исследования в данном направлении, проведенные на многочисленных образцах из активных и потухших фумарол Толбачика, позволили выявить пять различных типов существенно силикатных газовых метасоматитов, развивающихся по базальту под действием горячего фумарольного газа и закономерно сменяющих друг друга в пространстве. О типизации и общем составе этих пород речь пойдет во второй части настоящей статьи, первая же часть посвящена продуктам и процессам изменения оливина¹, которые оказались здесь весьма разнообразными, включая ранее неизвестные.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФУМАРОЛЬНЫХ ПОЛЯХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК

Толбачик, входящий в Ключевскую группу вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки, представляет собой вулканический массив, включающий потухший стратовулкан вулкан Острый Толбачик, действующий Плоский Толбачик и региональную зону ареального вулканизма площадью 875 км², именуемую Толбачинским долом (рис. 1, а). Толбачинский дол представляет собой пологий увал, протягивающийся приблизительно на 45 км к юго-западу от кальдеры Плоского Толбачика. Свод дола, сложенный напластованиями пирокластического материала и лавовых потоков, понижается в рельефе от 3000 м (у кальдеры) до 100 м над уровнем моря. В осевой его части сосредоточено большое количество эруптивных центров в виде трещин и цепочек шлаковых конусов, формирующих отчетливо выраженную в рельефе вулканическую гряду. Начиная с 1740 г. извержения вулкана Плоский Толбачик и вулканических аппаратов Толбачинского дола отмечались в среднем раз в 30 лет. Последние извержения происходили в 1941 г., 1975–1976 гг., 2012–2013 гг. (Большое..., 1984; Толбачинское..., 2017).

Наиболее богато минерализованные активные фумаролы расположены на Главном фумарольном поле Второго шлакового конуса (в его привершинной части) Северного прорыва БТТИ (рис. 1, б). Среди них особенно выделяется фумарола Арсенатная (рис. 1, в), которая впервые была вскрыта в 2012 г. (Pekov et al., 2014) и детально изучалась в течение последнего десятилетия. Она расположена на дне трещины у западного борта протяженного грабеноподобного опускания – т.н. Микрограбена (см.: Набоко, Главатских, 1983; Вергасова, Филатов, 2016). Относящийся к этой фумароле участок

¹ Оливин толбачинских базальтов относится к минеральному виду форстериту, однако в тех случаях, когда речь идет о магматической генерации минерала, мы в основном употребляем термин оливин (как правило, с указанием состава, используя для этого содержание форстеритового компонента Fo – Mg₂SiO₄), а собственно форстеритом называем минерал тех генераций, которые возникли при участии фумарольного газа (и всегда более магнезиальны по сравнению с этим магматическим оливином). Это позволяет, на наш взгляд, избежать некоторой путаницы. *Прим. авт.*

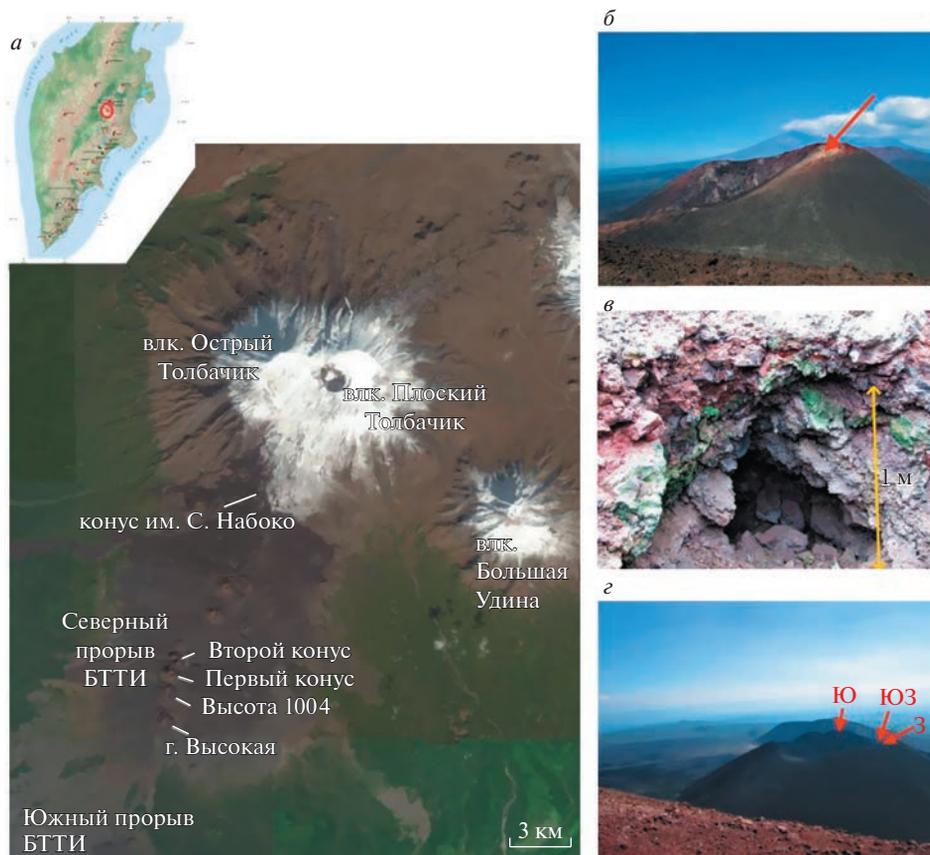


Рис. 1. Район Толбачинского вулканического комплекса (а) и его объекты: (б) Второй шлаковый конус Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (стрелкой показано расположение Главного фумарольного поля), (в) минерализованная полость фумаролы Арсенатной, (г) конус Высота 1004 (стрелками показано расположение палеофумарольных полей: Ю – Южное, З – Западное, ЮЗ – Юго-Западное).

Fig. 1. (a) The Tolbachik volcanic complex; (b) the Second scoria cone of the Northern Breakthrough of the Great Tolbachik fissure eruption 1975–1976 (arrow shows the location of the Main fumarole field); (c) mineralized cavity in the Arsenatnaya fumarole; (d) Mountain 1004 (arrows show the location of paleofumarole fields: Ю – South, З – West, ЮЗ – Southwest).

имеет длину около 15 м при ширине 1–1.5 м в южной части и 3–4 м – в северной. Экзалационная минерализация развита в системе полостей между вулканическими бомбами и кусками вулканического шлака на глубине от ~0.3 до 4 м от дневной поверхности (Rekov et al., 2018). В целом, в вертикальном разрезе фумаролы прослеживается достаточно отчетливая вертикальная зональность инкрустаций, выраженная сменой одних минеральных ассоциаций другими, в соответствии с чем в области развития высокотемпературной минерализации выделены (снизу вверх) ангидритовая зона, зона арсенатов группы аллюодита, полиминеральная зона и зона медных сульфатов (см.: Rekov et al., 2018; Shchipalkina et al., 2020a).

Кроме Арсенатной, на Втором конусе Северного прорыва БТТИ находится еще ряд активных сегодня фумарол: Ядовитая, действующая с 1975 г. (Вергасова, Филатов, 2016), Главная Теноритовая, Пятно и другие.

Температура во вскрытых фумарольных полостях, по данным замеров, выполненных в период 2012–2022 гг. нашей исследовательской группой с помощью хромель-алюмелевой термопары, варьирует от 30–40 (в верхних частях разреза) до 500 °С, а в первые годы по завершении эруптивного процесса Северного прорыва БТТИ температура, зафиксированная в некоторых фумаролах Второго конуса, достигала 700 °С (Меняйлов и др., 1980). Фумарольный газ, по данным той же работы, уже в 1976–1977 гг. на 94–97 мол. % состоял преимущественно из N₂ и O₂ в пропорциях, близких к атмосферным; на долю водяного пара приходилось 2–4 мол. %, остальное (до 2 мол. %) – главным образом на CO₂, HCl, HF и SO₂ в переменных соотношениях. Постепенно содержание воды и кислотных компонентов снизилось, и к началу 2010-х гг. газ содержал уже около 99 мол. % атмосферного воздуха (Zelenski et al., 2011).

Фумарольная деятельность в настоящее время проявлена также на Первом конусе Северного прорыва БТТИ, где температура газовых выходов варьирует, по данным наших замеров, от 50 до 350 °С, и на конусе им. С.И. Набоко, сформировавшемся при Трещинном Толбачинском извержении 2012–2013 гг. (там температура на поверхности фумарольных площадок достигает 250 °С). Отметим, что эти объекты существенно более бедны в минералогическом отношении по сравнению с Главным фумарольным полем Второго конуса Северного прорыва БТТИ.

Среди палеофумарольных объектов Толбачинского дола наибольший интерес с точки зрения минералогии представляют древние фумарольные поля конуса Высота 1004 (или Гора 1004), где выявлены собственные минералы Cu, Pb, Mo, Se, As, V и ряд эксталяционных силикатов и оксидов с Mg, Fe, Al, Ca, Na, K (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994; Shchipalkina et al., 2020a, 2020b; наши данные). Конус Высота 1004 сформировался 1.5–2 тыс. лет назад (Большое..., 1984); к тому же периоду явно относятся и проявления на этом моногенном вулкане фумарольной деятельности, следы которой сохранились на кромке двойного кратера в пределах трех участков, названных соответственно расположению Южным, Западным и Юго-Западным палеофумарольными полями (рис. 1, з). Общие сведения о них приводятся в работах (Набоко, Главатских, 1992; Серафимова и др., 1994).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Коллекция, на материале которой изучены продукты и реконструированы процессы изменения базальта в фумаролах, включает 160 образцов переработанного газом базальтового шлака с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ (большая часть которых отобрана из разных зон фумаролы Арсенатной), 55 образцов с палеофумарольных полей конуса Высота 1004, и по восемь образцов с фумарольных площадок Первого конуса Северного прорыва БТТИ и с конуса им. С.И. Набоко.

Данные по химическому составу минералов, а также РЭМ-изображения в отраженных электронах получены в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6480LV и Superprobe JXA-8230, оснащенных энергодисперсионными спектрометрами. Количественные анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА; диаметр зонда – около 3 мкм. Химические составы газовых метасоматитов определены с помощью пучка, расфокусированного до площадки 25 × 25 мкм. Использовались следующие стандарты: K – микроклин, Na – альбит, Rb – Rb₂Nb₄O₁₁, Cs – Cs₂Nb₄O₁₁, Mg – диопсид, Ca – CaSiO₃, Fe – FeS₂, Mn – MnTiO₃, Cu – Cu, Zn – ZnS, Cd – CdS и Cd, Al – жадеит, S – SrSO₄, Cr – Cr₂O₃, Si – анортит/диопсид, Ti – TiO₂, Sn – SnO₂, Sb – Sb₂S₃, Zr – Zr, P – KTiOPO₄, V – V, As – GaAs, Mo – повеллит, W – шеелит, F – флюорит, Cl – галит. Ввиду высокоокислительной обстановки минералообразования в анализах минералов из фумарольных инкрустаций для эле-

ментов с переменной валентностью при расчете формул принимались следующие формы: Fe^{3+} , As^{5+} , V^{5+} , Sb^{5+} , S^{6+} . Для марганца принята форма Mn^{2+} , в соответствии с данными работы (Turchkova et al., 2017). Железо в анализах магматического оливина и вулканического стекла, не подвергшихся воздействию фумарольного газа, рассчитано как двухвалентное; для пироксенов отношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ при расчете эмпирических формул катионным методом вычислялось по балансу зарядов при фиксированном количестве кислорода, равном шести атомам на формулу.

Для более точной диагностики некоторых минералов, определения полиморфных модификаций и выявления составляющих в тонких сростках использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС или рамановская). Съемка спектров КРС осуществлялась на спектрометре EnSpectr R532 (Россия) на кафедре минералогии Геологического факультета МГУ. Длина волны лазерного излучения – 532 нм, мощность лазерного пучка на выходе – 12–15 мВт. Диаметр фокального пучка составлял 5–10 мкм. Режим накопления сигнала выбирался в зависимости от исследуемого минерала.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИСХОДНЫХ БАЗАЛЬТОВ

Продукты извержений Плоского Толбачика и шлаковых конусов Толбачинского дола представлены базальтами нескольких петрологических разновидностей, среди которых принято выделять два главных, наиболее распространенных типа: магнезиальные базальты умеренной щелочности (тип I) и субщелочные глиноземистые базальты (тип III). Менее распространены их переходные разновидности: магнезиальные промежуточные (тип II) и глиноземистые промежуточные (тип IV) базальты (Вольнец и др., 1976, 1978; Большое..., 1984). Петрологические характеристики этих пород в общих чертах рассмотрены в цитированных публикациях; здесь же приведем только данные, полученные нами для образцов, отобранных непосредственно в пределах фумарольных полей.

Вулканические бомбы и обломки шлака, между которыми находятся фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ, представлены преимущественно афировыми базальтами различной степени пористости. Основная масса породы состоит главным образом из стекла, микролитов основного плагиоклаза, пироксена ряда диопсид-авгит и оливина, а ее структура варьирует от интерсертальной до гиалопилитовой, реже гиалиновой.

Стекловатая матрица нередко девитрифицирована, но иногда сохраняется “свежей” – изотропной при оптических наблюдениях. Некоторые ее анализы приведены в табл. 1. В ряде проанализированных образцов стекла установлено нетипично высокое для базальтов содержание K_2O – до 8 мас. %. Весьма часто электронно-зондовым анализом фиксируется CuO в количестве почти до 4 мас. %. Согласно данным из работы (Мионов, Портнягин, 2018), вулканические стекла базальтов БТТИ существенно обогащены медью (иногда до 300 г/т Cu), но отмеченные в наших образцах значения все же слишком велики. Скорее всего, высокие концентрации меди и калия связаны с некими начальными изменениями стекловатой матрицы, вызванными воздействием на породу фумарольного газа. В наиболее глубоких фумарольных камерах (глубже 2–2.5 м от дневной поверхности) стекловатая масса базальта почти вся раскристаллизована в тонкие сростания пироксена и плагиоклаза.

Среди микролитов преобладает плагиоклаз, который в полированных срезах породы наблюдается в виде сильно вытянутых в сечении кристаллов длиной <0.1 мм (редко до 0.2 мм); его содержание в основной массе меняется от 30 до 60 об. %. Количество анортитового компонента $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в нем варьирует от 60 до 72%, преобладающая же часть микролитов относится к лабрадору состава An_{65-69} (табл. 2, ан. 1–6). Химические примеси, выявленные электронно-зондовым методом, представлены калием

Таблица 1. Химический состав (мас. %) вулканического стекла из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–7) и конуса Высота 1004 (8–10) (Толбачинский дол, Камчатка)
Table 1. Chemical composition (wt %) of volcanic glass from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–7) and the Mountain 1004 (8–10) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na ₂ O	1.23	0.50	1.08	0.45	2.85	2.20	2.46	3.77	3.17	2.69
K ₂ O	7.84	7.00	7.93	5.75	3.04	3.05	0.92	0.65	1.60	0.51
CaO	4.56	5.14	1.3	5.17	7.41	7.48	5.29	9.80	8.53	8.42
MgO	3.45	3.41	5.37	3.34	3.66	4.80	3.83	5.47	4.57	4.90
FeO	8.99	10.47	10.64	11.14	11.18	11.72	13.19	11.73	11.92	12.75
MnO	0.15	0.16	0.24		0.27	0.25	0.21	0.16	0.22	0.24
CuO	0.27	1.33	3.77	0.71			0.93			0.99
Al ₂ O ₃	15.21	14.86	16.00	15.36	15.74	14.74	15.48	14.97	15.02	15.33
SiO ₂	54.40	54.03	50.54	54.6	52.50	52.49	54.14	51.47	51.39	53.25
TiO ₂	2.20	2.03	1.63	2.29	2.31	1.96	2.24	1.56	1.89	1.81
P ₂ O ₅	0.96	0.94	0.46	0.87	0.82		0.83	0.40	0.50	0.51
Сумма	99.26	99.87	98.96	99.68	99.78	98.69	99.52	99.98	98.81	101.40

Примечание. Здесь и далее в таблицах пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения.

(0.2–0.9 мас. % K₂O = 0.01–0.06 атома на формулу, ниже – а.ф. К), железом (обычно не выше 1.4 мас. % Fe₂O₃ = 0.05 а.ф. Fe³⁺), иногда титаном (не выше 0.2 мас. % TiO₂ = 0.01 а.ф. Ti).

Количество пироксена ряда диопсид–авгит в породе меняется в пределах 15–40 об. %. Его микролиты имеют величину до 0.03 мм, субфенокристаллы – 0.2–1.0 мм; те и другие представлены субидиоморфными или идиоморфными зернами. Рассчитанное (см. выше) содержание FeO в пироксене составляет 3.8–8.2 мас. % (0.11–0.26 а.ф. Fe²⁺), Fe₂O₃ – 0.0–5.0 мас. % (до 0.14 а.ф. Fe³⁺) (табл. 3, ан. 1–6). Концентрация Na₂O составляет не более 0.4 мас. % (до 0.03 а.ф. Na). Присутствуют примеси марганца, хрома (не более 0.01 а.ф. каждого) и титана (до 0.05 а.ф.). Судя по данным расчета формул, в тетраэдрическую позицию входит Al в количестве до 0.24 а.ф.; в октаэдрической позиции его содержание не превышает 0.04 а.ф.

Оливин наблюдается в виде микролитов размером 0.01–0.03 мм (изредка крупнее) состава Fo_{76–82}, а также ксеноморфных или идиоморфных субфенокристаллов до 0.7 мм состава Fo_{80–87}. Общее объемное содержание оливина в базальте составляет 3–10%. Для него характерны небольшие (обычно 0.2–0.3 мас. %) примеси CaO, MnO, иногда NiO (табл. 4, ан. 1–5).

Акцессорные минералы представлены магнетитом (в т.ч. титаномангнетитом) и хромшпинелидами ряда хромит–магнезиохромит.

Сравнение наших данных со сведениями из цитированных выше работ показывает, что базальт, заключающий полости с эксгаляционной минерализацией на Главном fumarольном поле Второго конуса Северного прорыва БТТИ, соответствует преимущественно субщелочному глиноземистому, а также промежуточным глиноземистому и магнезиальному типам. В нижних горизонтах fumarолы Арсенатной базальт достаточно богат пироксеном ряда диопсид–авгит, тогда как верхние горизонты (до глубины примерно 1.5 м от дневной поверхности) сложены в основном существенно оливин-плагиоклазовыми базальтами с весьма малой долей клинопироксена. По-види-

Таблица 2. Химический состав (мас. %) плагиоклаза (лабрадора) из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–6) и конуса Высота 1004 (7–9) (Толбачинский дол, Камчатка)
Table 2. Chemical composition (wt %) of plagioclase (labradorite) from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–6) and the Mountain 1004 (7–9) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na ₂ O	4.05	4.13	3.78	3.82	3.51	3.21	3.83	3.91	3.41
K ₂ O	0.79	0.62	0.42	0.15	0.36	0.24	0.91		0.32
CaO	11.49	12.07	12.66	13.05	12.85	14.01	12.22	12.55	13.20
Al ₂ O ₃	27.39	29.03	29.17	29.95	28.90	30.97	29.66	29.91	29.31
Fe ₂ O ₃	2.11	0.88	1.21	1.17	1.37	1.01	1.44	1.13	1.16
SiO ₂	53.91	52.04	51.22	50.12	51.94	51.50	51.98	51.59	50.49
TiO ₂	0.10			0.16	0.14			0.06	0.11
Сумма	99.83	98.77	98.46	98.42	99.06	100.94	100.04	99.15	98.00
Формула в расчете на 8 атомов O									
Na	0.36	0.37	0.34	0.34	0.31	0.28	0.34	0.35	0.31
K	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.05		0.02
Ca	0.56	0.60	0.63	0.65	0.63	0.68	0.60	0.62	0.66
ΣA	0.97	1.01	0.99	1.00	0.96	0.97	0.99	0.97	0.99
Al	1.47	1.58	1.59	1.64	1.56	1.65	1.59	1.61	1.61
Fe ³⁺	0.07	0.03	0.04	0.04	0.05	0.03	0.05	0.04	0.04
Si	2.46	2.40	2.37	2.32	2.39	2.33	2.37	2.36	2.35
Ti	0.00			0.01	0.00				0.01
ΣT	4.00	4.01	4.00	4.01	4.00	4.01	4.01	4.01	4.00
An	61	62	65	66	68	70	60	64	68

Примечание. ΣA = Na + K + Ca, ΣT = Si + Al + Fe + Ti, An – содержание минала анортита Ca[Si₂Al₂O₈].

тому, такой переход отражает смену магнезиальных базальтов на глиноземистые к концу извержения Второго конуса, что описано в монографии (Большое..., 1984).

Поверхность конуса Высота 1004 в пределах древних фумарольных полей сложена бомбами, шлаком и пеплом, состоящими из субафирового базальта, заключающего единичные фенокристаллы (величиной 1–3 мм) оливина состава Fo_{71–89} (табл. 6) и, реже, пироксена; этими же минералами представлены и субфенокристаллы размером 0.2–1 мм. Основная масса базальта сложена стеклом (10–60 об. % в породе), микролитами пироксена ряда диопсид–авгит (35–50 об. %) и лабрадора (20–50 об. %) с подчиненным количеством микролитов оливина и железистого энстатита (бронзита) (<15 об. %). Химический состав стекла, лабрадора и пироксена приведен в табл. 1–3. Согласно сведениям из монографии (Большое..., 1984), эта порода соответствует магнезиальному базальту умеренной щелочности.

В образцах с Первого конуса Северного прорыва БТТИ базальт тоже тяготеет к магнезиальному (I) типу; отдельно его характеристику мы не будем здесь приводить.

Вулканическая порода с поверхности конуса им. С.И. Набоко представлена высокоглиноземистыми андезибазальтами (Добрецов и др., 2016). Основная масса породы в изученных образцах имеет гиалиновую или гиалопилитовую микроструктуру и состоит из стекла (более 45% в объеме породы), микролитов плагиоклаза (30–50 об. %) и оливина (5–10 об. %), а также аксессуарного титаномagnetита. Плагиоклаз содержит 48–60 мол. % анортитового компонента и относится в основном к лабрадору, пограничному с андезином. Оливин микролитов имеет состав Fo_{67–70}; здесь его особенностью является присутствие примеси фосфора в количестве около 0.3 мас. % P₂O₅ = 0.01 а.ф. P.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) пироксенов ряда диопсид–авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–6) и конуса Высота 1004 (7–10) (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 3. Chemical composition (wt %) of pyroxenes of the diopside–augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–6) and the Mountain 1004 (7–10) (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	8	10
Na ₂ O			0.30	0.34	0.33	0.37	0.11	0.20	0.37	0.23
MgO	17.67	17.23	16.16	14.64	14.08	13.70	17.55	16.88	15.08	15.18
CaO	21.96	20.86	18.56	18.14	18.65	18.22	19.90	19.25	19.72	20.66
MnO	0.20		0.29	0.29	0.32	0.27	0.22	0.22	0.23	0.17
FeO	3.76	5.53	7.93	8.21	7.50	7.14	6.22	7.97	6.53	6.29
Al ₂ O ₃	1.53	2.09	3.12	4.70	4.62	6.23	2.24	3.05	4.51	4.64
Cr ₂ O ₃	0.45	0.43				0.17	0.88		0.14	
Fe ₂ O ₃	1.03	0.65		3.72	4.96	4.10			1.00	1.01
SiO ₂	53.00	52.36	51.22	48.45	47.51	46.15	52.10	51.41	49.95	50.23
TiO ₂	0.27	0.39	1.16	1.72	1.69	1.89	0.53	0.76	1.12	1.13
Сумма	99.88	99.54	98.75	100.21	99.66	98.24	99.75	99.70	98.65	99.54
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4										
Na			0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02
Ca	0.86	0.82	0.74	0.73	0.50	0.74	0.78	0.76	0.79	0.82
Mg	0.96	0.95	0.90	0.82	0.79	0.78	0.96	0.93	0.84	0.84
Mn	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.11	0.17	0.25	0.26	0.24	0.23	0.19	0.24	0.20	0.19
Al	0.01	0.02	0.05	0.02		0.04	0.01	0.03	0.07	0.06
Cr ³⁺	0.01	0.01				0.01	0.03			
Fe ³⁺	0.03	0.02		0.11	0.14	0.12			0.03	0.03
Ti	0.01	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05	0.01	0.02	0.03	0.03
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	1.94	1.93	1.91	1.81	1.79	1.76	1.91	1.90	1.87	1.86
Al	0.06	0.07	0.09	0.19	0.21	0.24	0.09	0.10	0.13	0.14
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. ΣM = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + ^MAl + Cr + Ti, ΣT = Si + ^TAl.

ПРОДУКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСПАДА МАГМАТИЧЕСКОГО ОЛИВИНА

В базальте (базальтовом шлаке), слагающем стенки фумарольных камер Второго конуса Северного прорыва БТТИ, оливково-зеленые кристаллы первичного магматического оливина состава Fo_{76–87} достаточно редки: они встречаются преимущественно среди целостной, не нарушенной трещинами матрицы и не выходят на поверхность пор. Большая же часть кристаллов (зерен) оливина в породе окрашена в вишнево-красный цвет, обусловленный начальными изменениями в этом минерале.

Изучение красного оливина из базальтов, вмещающих толбачинские фумаролы, методом сканирующей электронной микроскопии позволило выделить два типа таких изменений. Первый тип наблюдается в кристаллах, отобранных из базальта верхних минерализованных горизонтов фумарольных камер (до глубины 1.5–2 м). Преобразование первичного оливина состава Fo_{76–87} в этом случае выражено в появлении в пре-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) неизмененного магматического оливина (1–5), участков с вторичным ламеллярным строением (анализы “площадкой” 10×10 мкм) (6–8) и новообразованного форстерита в красных кристаллах с лайхунитоподобными ламеллами (9–11) и оксидными “хлопьями” (12–15) из базальта, вмещающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 4. Chemical composition (wt %) of unaltered magmatic olivine (1–5), sites with a secondary lamellar structure (6–8) and newly formed forsterite in red crystals with laihunite-like lamellae (9–11) and oxide “flakes” (12–15) from basalt hosting the fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CaO	0.29	0.24		0.31	0.21		0.22	0.22	0.27	0.21	0.21	0.06	0.19	0.13	0.12
MgO	38.51	42.75	44.31	45.48	47.20	41.61	43.39	45.62	49.15	51.43	52.35	54.52	55.54	55.67	55.23
MnO	0.31	0.25	0.48	0.44	0.22		0.20	0.27	0.62	0.28	0.32	0.21	0.45	0.33	0.94
FeO	21.39	16.54	15.36	13.37	12.66	17.66	12.75	12.06	7.91	6.98	5.60	3.08	0.69	0.62	0.94
NiO		0.23						0.21	0.28	0.32	0.28		0.22	0.31	0.27
CuO							2.42	0.11				0.57	0.39		0.33
SiO ₂	39.02	39.32	39.29	39.30	40.68	39.57	39.83	40.29	41.25	40.69	41.54	41.78	41.12	41.48	42.03
Сумма	99.52	99.33	99.44	98.90	100.97	98.84	98.80	98.78	99.49	99.91	100.29	100.22	98.60	98.54	99.86
Формула в расчете на 4 атома O															
Ca	0.01	0.01		0.01	0.01		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Mg	1.49	1.63	1.67	1.71	1.73	1.59	1.65	1.71	1.79	1.86	1.87	1.93	1.99	1.99	1.95
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02
Fe ²⁺	0.46	0.35	0.33	0.28	0.26	0.38	0.27	0.25	0.16	0.14	0.11	0.06	0.01	0.01	0.02
Ni		0.00						0.00	0.01	0.01	0.01			0.01	0.01
Cu ²⁺							0.05	0.00				0.01	0.01		0.01
ΣM	1.97	2.00	2.01	2.01	2.01	1.97	1.98	1.98	1.98	2.03	2.01	2.00	2.03	2.02	2.01
Si	1.01	1.00	1.00	0.99	1.00	1.01	1.01	1.01	1.01	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00
Mg#	0.76	0.82	0.84	0.85	0.87	0.81	0.86	0.87	0.92	0.93	0.94	0.97	0.99	0.99	0.99

Примечание. $\Sigma M = \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Ni} + \text{Cu}$; $\text{Mg\#} = \text{Mg} : (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$.

делах отдельных участков или во всем объеме кристалла достаточно равномерно распределенных тончайших ламелл, которые в отраженных электронах выглядят существенно ярче по сравнению с вмещающим их минералом (рис. 2, а, б). Электронно-зондовый анализ участков с ламеллярной структурой, выполненный с помощью расфокусированного пучка, показывает те же самые соотношения железа, магния и остальных компонентов, что и в неизменном оливине (табл. 4, ан. 6–8), на основании чего можно сделать вывод, что эти ламеллы возникли в результате явлений распада. Отметим сразу, что в участках базальта с интенсивно выраженными метасоматическими изменениями в химическом составе подобных неоднородных участков появляется медь; обычно ее количество составляет <0.5 мас. % CuO, но иногда достигает 2.5 мас. % (табл. 4, ан. 7). Обогащенные железом участки нередко концентрируются вдоль трещин или других дефектов в кристаллах, образуя в срезе вытянутые “пятна” до 25 мкм при ширине обычно <5 мкм (рис. 2, в). В отраженных электронах они выглядят весьма однородными и заметно отличаются по контрасту от гематита, который часто находится рядом, заполняя тонкие трещины. Химический состав этой “железной фазы” достаточно постоянен (табл. 5, ан. 1–6); ее эмпирическая формула, рассчитанная на 4 атома кислорода (как для оливина), хорошо соответствует по стехиометрии “магнезиальному лайхуниту” $(\square_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{1.0})_{\Sigma 2}[\text{Si}_{1.0}\text{O}_4]$, где \square – вакансия (см.:

Таблица 5. Химический состав (мас. %) лайхунитоподобной фазы, ассоциирующей с форстеритом Fo₉₀₋₉₄ (1–5), и неоднородных хлопьевидных обособлений среди форстерита Fo₉₇₋₉₉ (6–11) в кристаллах измененного магматического оливина из базальта, вмещающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 5. Chemical composition (wt %) of the laihunite-like phase associated with forsterite Fo₉₀₋₉₄ (1–5), and inhomogeneous flake-like aggregates among forsterite Fo₉₇₋₉₉ (6–11) in crystals of altered magmatic olivine from basalt hosting the fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11
CaO	0.47	0.40	0.30	0.43	0.27	0.27	0.43	0.29	0.54	0.55
MgO	11.62	10.52	12.05	12.45	15.17	35.65	27.51	29.16	23.42	24.66
MnO						0.35	0.32	0.66	0.36	0.31
CuO			0.79			0.45	0.39			
Al ₂ O ₃								0.14	0.13	0.15
Fe ₂ O ₃	49.17	49.78	47.06	49.05	44.98	23.93	34.63	30.88	38.09	36.37
SiO ₂	37.02	39.27	37.84	36.48	37.74	39.07	38.30	38.77	38.13	37.48
TiO ₂						0.28	0.14			
Сумма	98.28	99.96	98.04	98.41	98.16	100.00	101.75	99.89	100.67	99.52
Формула в расчете на 4 атома O*										
Ca	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Mg	0.47	0.42	0.49	0.50	0.61	1.33	1.04	1.11	0.90	0.96
Mn ²⁺						0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Cu ²⁺			0.02			0.01	0.01			
Al								0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	1.00	0.99	0.96	1.00	0.91	0.45	0.66	0.59	0.74	0.71
Ti						0.01	0.00			
ΣM	1.48	1.42	1.48	1.50	1.53	1.82	1.73	1.72	1.66	1.69
Si	1.00	1.04	1.02	0.99	1.01	0.98	0.97	0.99	0.98	0.97

Примечание. Пустая клетка обозначает содержание компонента ниже предела обнаружения. Все железо рассчитано как Fe³⁺ в связи с высокоокислительными условиями минералообразования. * Анализы неоднородных хлопьевидных обособлений пересчитаны на формульные коэффициенты условно, для удобства сравнения. ΣM = Ca + Mg + Mn + Al + Fe + Cu + Ti.

Laihunite..., 1982; Tamada et al., 1983; Iishi et al., 1989), хотя, конечно, при электронно-зондовых анализах столь тонких выделений вполне возможен захват пучком вещества окружающей матрицы. Эта матрица фазово однородная и состоит из форстерита состава Fo₉₀₋₉₄ (табл. 4, ан. 9–11), т.е. более магниального по сравнению с первичным магматическим. В КР-спектрах участков, богатых такими ламеллями, отчетливо проявлены лишь полосы форстерита 821, 853, 916, 962 см⁻¹, соответствующие валентным симметричным (ν₁) и асимметричным (ν₃) колебаниям связей в кремнекислородных тетраэдрах этого минерала (см.: Kolesov, Geiger, 2004; McKeown et al., 2010), а также малоинтенсивные компоненты спектра гематита 294, 410 и 1320 см⁻¹ (см.: Hanesch, 2009), которые сопровождаются достаточно высоким общим фоном.

Изменения оливина, соответствующие второму типу, проявлены только в наиболее глубоких зонах фумаролы Арсенатной – не менее 1.5–2 м от дневной поверхности. Основной объем кристаллов здесь почти всегда сложен практически безжелезистым форстеритом Fo₉₇₋₉₉, иногда содержащим до 0.01 а.ф. Cu (табл. 4, ан. 12–15). Обогащенные железом участки формируют отчетливые “хлопья”, “перья” площадью до 30–

Таблица 6. Химический состав (мас. %) неизмененного магматического оливина (1–3), новообразованного форстерита (4–7) и лайхунитоподобной фазы (8–9) в красных фенокристаллах из базальтов с поверхности палеофумарольных полей конуса Высота 1004 (Толбачинский дол, Камчатка)

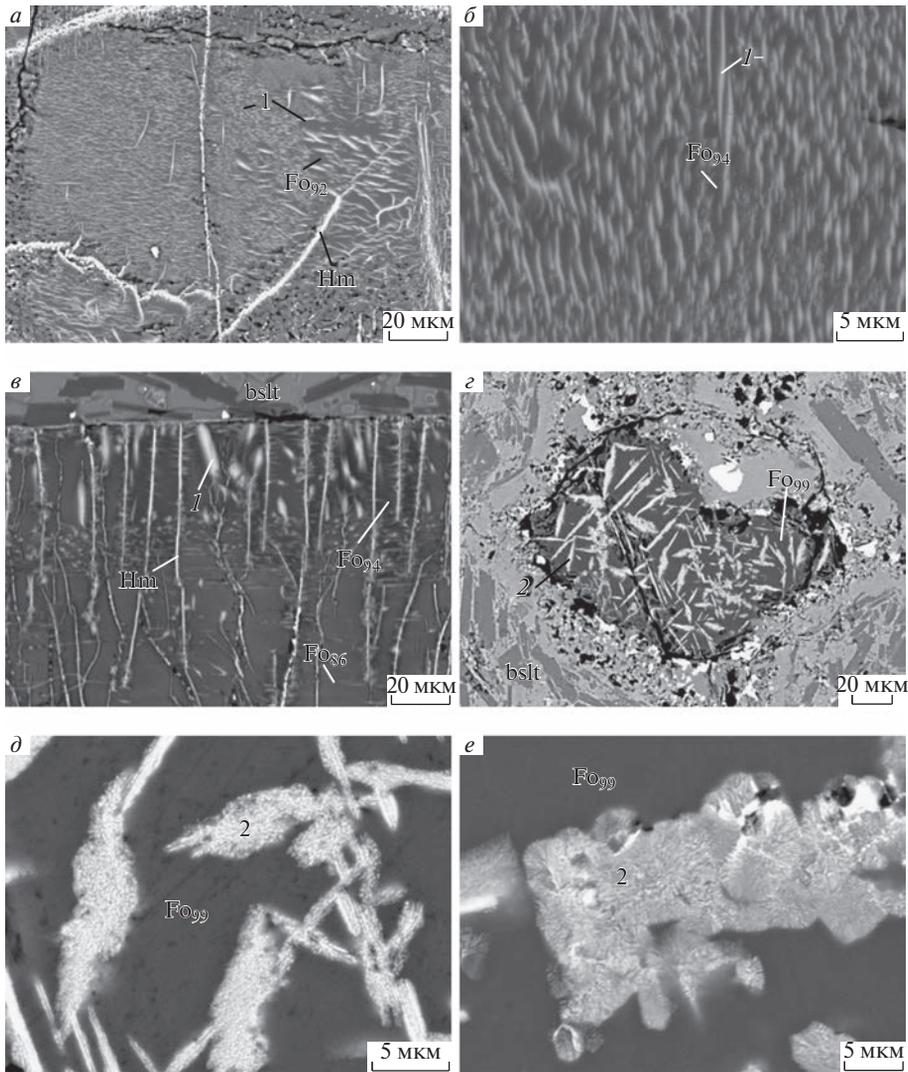
Table 6. Chemical composition (wt %) of unaltered igneous olivine (1–3), newly formed forsterite (4–7) and laihunite-like phase (8–9) in red phenocrystals from basalts from the surface of paleofumarole fields of the Mountain 1004 (Tolbachik, Kamchatka)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.20	0.17	0.17	0.09		0.08	0.16	0.31	0.39
MgO	43.23	47.67	47.67	54.90	55.50	55.90	57.28	10.37	11.91
MnO	0.20	0.18	0.18	0.22	0.30	0.20	0.21	0.19	
FeO	16.07	10.73	10.73	1.65	0.66	0.97	0.68		
NiO	0.22	0.20	0.20	0.25		0.25	0.25		
CuO					0.29				
Fe ₂ O ₃ *								52.21	48.84
SiO ₂	40.20	40.12	40.04	41.26	41.98	41.68	42.72	37.84	38.09
Сумма	100.12	99.51	98.99	98.37	98.73	99.08	101.30	100.92	99.23
Формула в расчете на 4 атома О									
Ca	0.01	0.01	0.00	0.00		0.00	0.00	0.01	0.01
Mg	1.62	1.73	1.77	1.97	1.97	1.99	1.99	0.41	0.48
Mn ²⁺		0.00	0.00		0.01	0.00	0.00	0.00	
Fe ²⁺	0.34	0.26	0.22	0.03	0.01	0.02	0.01		
Ni ²⁺			0.00	0.00		0.00	0.00		
Cu ²⁺					0.01				
Fe ³⁺								1.04	0.98
ΣM	1.97	2.00	1.99	2.00	2.00	2.01	2.00	1.46	1.47
Si	1.01	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99	1.01	1.02
Mg#	0.83	0.87	0.89	0.98	0.99	0.99	0.99		

Примечание. * Для форстерита все железо формально рассчитано как Fe²⁺, для лайхунитоподобной фазы – как Fe³⁺. ΣM = Ca + Mg + Mn + Fe + Ni + Cu, Mg# = Mg : (Mg + Fe²⁺).

Рис. 2. Микростроение красных кристаллов оливина (в полированных срезах) из базальта, слагающего фумарольные камеры Второго конуса Северного прорыва БТТИ (результат окислительного распада форстерита Fo_{80–87}): (а) тонкие ламеллы лайхунитоподобной фазы (обозначены цифрой 1) и выделения гематита (Hm) в матрице форстерита состава Fo₉₂, (б) увеличенный фрагмент участка с тонкой ламеллярной структурой; (в) новообразованный форстерит состава Fo₉₄, выделения лайхунитоподобной фазы и прожилки гематита среди первичного форстерита состава Fo₈₆ на границе кристалла с основной массой базальта (bslt); (г) кристалл, состоящий из форстерита состава Fo₉₉, с закономерно ориентированными “перьями” из тонких оксидных (существенно магнезиоферрит-гематитовых) агрегатов (обозначены цифрой 2) среди базальта; (д–е) тонкие оксидные агрегаты в матрице форстерита Fo₉₉ – срезы в разных направлениях. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 2. Microstructure of red olivine crystals from basalt hosting fumarole chambers of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GFTE (the result of oxidative breakdown of forsterite Fo_{80–87}): (a) thin lamellae of the laihunite-like phase (1) and hematite (Hm) aggregates in forsterite Fo₉₂ matrix, (b) enlarged fragment of a section with a thin lamellar structure; (c) newly formed forsterite Fo₉₄, laihunite-like phase and hematite veinlets among primary forsterite Fo₈₆ at the crystal boundary in basalt (bslt); (d) crystal consisting of forsterite Fo₉₉, with oriented “feathers” of thin oxide (essentially magnesioferrite-hematite) aggregates (2) among basalt; (d–e) thin oxide aggregates in the forsterite matrix Fo₉₉ (sections in different directions). Polished sections, SEM (BSE) images.



40 мкм² (рис. 2, з, д), ориентированные обычно по определенным кристаллографическим направлениям. В сечении они имеют округлую форму и напоминают срезы сферолитов (рис. 2, е). В отраженных электронах при большом увеличении отчетливо просматривается неоднородная структура таких выделений – яркие “точки” величиной менее 1 мкм или тонкие расходящиеся “лучики” длиной до 3 мкм на менее контрастном фоне. Для удобства сравнения с вышеописанной лайхунитоподобной фазой химический состав таких “хлопьев” в табл. 5 (ан. 6–11) тоже представлен в виде эмпирических формул, рассчитанных на 4 атома кислорода. Как видно из этих формул, в отличие от предыдущего случая, величина Fe : Mg-отношения здесь существенно варьирует, но Mg всегда преобладает над Fe. В КР-спектрах этих выделений (с минимальным захватом форстеритовой матрицы) проявлены интенсивные полосы, характерные для гематита (244, 290, 410, 506 и 1320 см⁻¹), и менее интенсивные – для шпи-

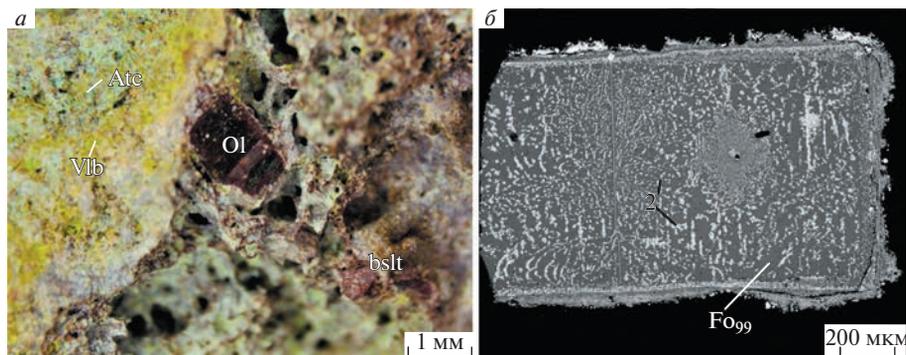


Рис. 3. Красный (претерпевший окислительный распад) оливин из базальта с поверхности Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004: (а) измененный фенокристалл оливина в базальте с вторичными корочками желто-зеленого фольбортита (Vlb) и зеленовато-голубого атакамита (Atc); (б) полированный срез кристалла, состоящего из форстерита состава Fo₉₉ с обособлениями тонких магнезиоферрит-гематитовых сростаний (обозначены цифрой 2). (б) РЭМ-фотография, изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Red (underwent oxidative breakdown) olivine from basalt from the surface of the Southern paleofumarole field of the Mountain 1004: (a) altered olivine phenocrystal in basalt with secondary crusts of yellow-green volborthite (Vlb) and greenish-blue atacamite (Atc); (b) polished section of crystal consisting of forsterite Fo₉₉ with thin magnesian intergrowths (2). (b) SEM (BSE) image.

нелидов серии магнетит–магнезиоферрит ($630\text{--}730\text{ см}^{-1}$: Hanesch, 2009); кроме того, нельзя исключать и присутствия в этих тонких агрегатах кристобалита – его самая интенсивная полоса КР-спектра лежит близ 410 см^{-1} (Liang et al., 2006). Рамановские спектры участков, диагностированных электронно-зондовым анализом как форстерит Fo_{97–99}, хорошо соответствуют спектрам безжелезистого форстерита, приведенным в работах (Kolesov, Geiger, 2004; McKeown et al., 2010).

Такая же картина изменений наблюдается и в оливине из базальтов с поверхности палеофумарольных полей Высоты 1004: его фено- и субфенокристаллы имеют густой вишнево-красный цвет и состоят из почти безжелезистого форстерита состава Fo_{98–99} (табл. 6; рис. 3) с закономерно ориентированными хлопьевидными обособлениями, образованными тонким агрегатом гематита с другими оксидами. В образцах с Западного и Юго-Западного палеофумарольных полей среди форстерита состава Fo₉₉ заключены не оксидные “хлопья”, а ламеллы, отвечающие по составу “магнезиальному лайхуниту”. На Западном фумарольном поле конуса им. С.И. Набоко в андезибазальте встречены зерна, состоящие из форстерита Fo₉₆ с выделениями тонкозернистого гематита и лайхунитоподобной фазы.

Описанные изменения определенно являются следствием т.н. окислительного распада оливина – явления, сравнительно мало распространенного в природе, но хорошо изученного экспериментальными методами (Haggerty, Baker, 1967; Kohlstedt et al., 1976; Хисина и др., 1993; Gualteri et al., 2003). Данный процесс протекает почти изохимически, с привнесом лишь кислорода.

Стоит добавить, что на Втором конусе Северного прорыва БТТИ и на конусе Высота 1004 встречается также форстерит эксгалационного происхождения, образующий скопления на кусках измененного базальтового шлака совместно с гематитом, магнезиоферритом, фторapatитом, свабитом, гаюином, фторфлогопитом и другими фумарольными минералами (Shchipalkina et al., 2019b, 2020a; наши данные). Такой форстерит наблюдается в виде кристаллов величиной обычно от 0.01 до 0.1 мм разнообразной мор-

Таблица 7. Химический состав (мас. %) эксгалиционного форстерита из инкрустаций fumarole Арсенатной (Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка), в т.ч. анализы “площадкой” в красном форстерите (8–9)

Table 7. Chemical composition (wt %) of sublimate forsterite from incrustations of Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE, Tolbachik, Kamchatka), including defocused microprobe analyses in red forsterite (8–9)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	0.09		0.16			0.06		0.17	0.13
MgO	53.57	54.31	54.48	55.50	55.27	57.19	54.95	52.34	51.46
MnO	0.40	0.38	0.47	0.54	0.14	0.40	1.35	0.36	0.29
FeO	0.63	0.33	0.44	0.89	0.28		0.31	6.55	6.16
CuO		0.32			0.18	0.22	0.27		
SiO ₂	36.63	37.52	38.66	41.20	39.69	42.67	41.19	41.90	41.06
P ₂ O ₅	0.73	0.68	0.54		0.92		0.34		
V ₂ O ₅	0.29	0.18							
As ₂ O ₅	6.64	6.09	4.30		2.35				
Сумма	98.98	99.81	99.05	98.13	98.83	100.54	98.38	101.32	99.10
Формула в расчете на 4 атома О									
Ca	0.00		0.00			0.00		0.00	0.00
Mg	1.94	1.94	1.95	1.99	1.97	1.99	1.97	1.86	1.87
Mn ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.01		0.01	0.03	0.01	0.01
Fe ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01		0.01	0.13	0.13
Cu ²⁺		0.01			0.00	0.00			
ΣM	1.96	1.97	1.97	2.02	1.98	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	0.89	0.90	0.93	0.99	0.95	1.00	0.99	1.00	1.00
P ⁵⁺	0.02	0.01	0.01		0.02		0.01		
V ⁵⁺	0.00	0.00							
As ⁵⁺	0.08	0.08	0.05		0.03				
ΣT	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Mg#	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.93	0.94

Примечание. ΣM = Ca + Mg + Mn + Fe + Cu, ΣT = Si + P + V + As; Mg# = Mg : (Mg + Fe²⁺).

фологии (детали см. в цитированных работах); по составу он соответствует Fo_{99–100} и нередко содержит существенные примеси As⁵⁺ и P (табл. 7, ан. 1–7). В некоторых камерах fumarole Арсенатной эксгалиционный форстерит имеет ярко-красный цвет, обусловленный тонкими включениями гематита (рис. 4). В срезах кристаллов видно, что эти включения (вероятно, содержащие не только гематит) очень напоминают структуры окислительного распада в магматическом оливине и, скорее всего, действительно возникли в результате данного процесса. Анализы с помощью расфокусированного зонда показали, что количество минала файлита Fe₂SiO₄ в исходном форстерите составляло около 6–7 мол. % (табл. 7, ан. 8–9).

ПСЕВДОМОРФОЗЫ ЗАМЕЩЕНИЯ ОЛИВИНА В ГАЗОВЫХ МЕТАСОМАТИТАХ

Еще раз отметим, что окислительный распад проявлен в оливине практически во всем объеме породы, слагающей fumarole полости, в т.ч. там, где микролитовая матрица базальта не подверглась газовому метасоматозу. В составе же метасоматиче-

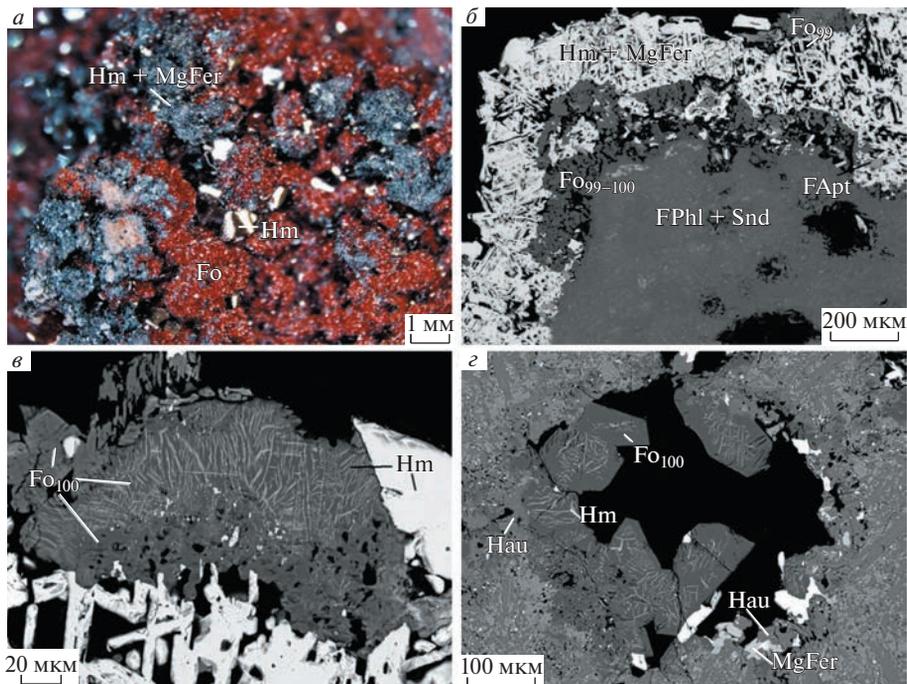


Рис. 4. Красный форстерит эксгалиационного происхождения в инкрустациях фумаролы Арсенатной (Второй конус Северного прорыва БТТИ): (а) скопления кристаллов форстерита (Fo), нарастающие на агрегаты гематита (Hm) и магнезиоферрита (MgFer); (б) корочка, состоящая из форстерита состава Fo_{99-100} , гематита, магнезиоферрита и фторапатита (FApt), нарастающая на апобазальтовый агрегат фторфлогопита (FPhl) и санидина (Snd); (в) структуры окислительного распада в форстерите из ассоциации с гематитом; (з) структуры окислительного распада в центральных зонах кристаллов форстерита, инкрустирующих поры в измененном базальте совместно с гаюином (Hau) и магнезиоферритом. (б–з) полированные срезы, РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Red forsterite of exhalation origin in incrustations of Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE): (a) clusters of forsterite crystals (Fo) growing on aggregates of hematite (Hm) and magnesioferrite (MgFer); (б) crust consisting of forsterite Fo_{99-100} , hematite, magnesioferrite and fluorapatite (FApt), growing on the apobasaltic aggregate of fluorophlogopite (FPhl) and sanidine (Snd); (в) structures of oxidative breakdown in forsterite from association with hematite; (з) structures of oxidative breakdown in the central zones of forsterite crystals encrusting pores in altered basalt together with hauyne (Hau) and magnesioferrite. (б–з) polished sections, SEM (BSE) images.

ски измененной породы по кристаллам магматического оливина, в т.ч. “окисленного”, развиваются псевдоморфозы минералов, не относящихся к группе оливина и имеющих существенно иной химический состав по сравнению с исходным форстеритом. Нами выявлено несколько типов таких псевдоморфоз, причем для разных их типов характерно достаточно четкое распределение в вертикальном разрезе активных фумарол (наиболее ярко это проявлено в фумароле Арсенатной). Забегая вперед, скажем, что конкретные типы псевдоморфоз по оливину имеют пространственную связь с определенными метасоматическими ассоциациями, образующимися по стекловатой и пироксен–плагиоклазовой матрице базальта, но смена одного главенствующего типа псевдоморфоз по оливину другим происходит не на границах зон разных метасоматитов, а внутри них.

I. Ортопироксеновые (энстатитовые) псевдоморфозы

Псевдоморфозы энстатита с гематитом и магнезиоферритом наблюдаются в наиболее глубоких минерализованных полостях фумаролы Арсенатной на глубине более 2.5–3 м от дневной поверхности, где в настоящее время температура составляет 450–500 °С; обнаружены они и в образцах измененного базальтового шлака с Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004. Основной объем псевдоморфозы составляет высокомагнезиальный энстатит, а оксиды – гематит и магнезиоферрит – образуют включения в виде зерен размером от первых микрон до 20–30 мкм (рис. 5, а, б). Структурная модификация пироксена определена с помощью спектроскопии КРС преимущественно по характеру полос в области 800–1100 см⁻¹ (соответствующих валентным колебаниям связей в SiO₄-тетраэдрах): для КР-спектра энстатита характерна интенсивная нерасщепленная полоса с максимумом близ 1010 см⁻¹, а для клиноэнстатита – дублет 1013–1033 см⁻¹ (Tribaudino et al., 2012; см. также спектры из базы данных RRUFF: Enstatite X050193, Clinoenstatite X050038). Представительные анализы энстатита из апооливиновых агрегатов из разных фумарол приведены в табл. 8 (ан. 1–3). Суммарное содержание Fe²⁺ и Fe³⁺ в этом пироксене (расчет формул на сумму всех катионов, равную 4) составляет не более 0.16 а.ф. (0.0–3.4 мас. % FeO и до 2.1–4.8 мас. % Fe₂O₃); отмечаются небольшие примеси натрия (до 0.2 мас. % Na₂O = 0.01 Na), кальция (0.7–2.4 мас. % CaO = 0.03–0.08 а.ф. Ca), марганца (0.2–0.7 мас. % MnO = 0.01–0.02 а.ф. Mn²⁺) и алюминия (0.1–2.3 мас. % Al₂O₃ = 0.00–0.10 а.ф. Al). В некоторых кристаллах энстатиту сопутствует амфибол фторэденит (рис. 5, б) в виде выделений неправильной формы величинной 20–50 мкм (поскольку этот минерал здесь развит весьма ограниченно, мы не выделяем его псевдоморфозы в отдельный тип). Типичный состав фторэденита таков (мас. %): 2.24 Na₂O, 0.74 K₂O, 12.20 CaO, 22.70 MgO, 0.25 MnO, 6.12 Al₂O₃, 3.36 Fe₂O₃, 49.60 SiO₂, 0.19 TiO₂, 4.21 F₂, 0.10 Cl₂, O = (F₂, Cl₂) = 1.79, сумма 99.94; ему соответствует следующая эмпирическая формула (Na_{0.42}K_{0.13})_{Σ0.55}(Ca_{1.82}Na_{0.18})_{Σ2.00}(Mg_{4.70}Fe_{0.25}³⁺Mn_{0.03}Ti_{0.02})_{Σ5.00}[(Si_{6.89}Al_{1.00}Fe_{0.11}³⁺)_{Σ8.00}O_{21.84}F_{1.85}Cl_{0.02} (в расчете на T + C = 13, где ΣC = Mg + Mn + ^CFe³⁺ + Ti, ΣT = Al + ^TFe³⁺ + Si).

Граница между исходным форстеритом и развивающимися по нему минералами (как здесь, так и в нижеописанных случаях) на РЭМ-изображениях обычно представляет собой систему мелких (в несколько микрон) каверн.

II. Клинопироксеновые псевдоморфозы

В тех же полостях фумаролы Арсенатной, где наблюдаются вышеописанные существенно энстатитовые псевдоморфозы, иногда встречаются комбинированные агрегаты, где одна часть кристалла оливина замещена энстатитом, а другая – диопсидом (в сопровождении тех же оксидов – гематита и магнезиоферрита). Вверх по разрезу фумаролы энстатит постепенно исчезает, и до глубины около 2 м от дневной поверхности по кристаллам оливина развиваются преимущественно магнезиоферрит-гематит-диопсидовые псевдоморфозы (рис. 5, в, з). Этот тип замещения установлен также в безымянной фумароле на Втором конусе Северного прорыва БТГИ и на палеофумарольных полях конуса Высота 1004.

Диопсид в псевдоморфозах из всех этих объектов характеризуется низкой концентрацией алюминия (не выше 1.5 мас. % Al₂O₃ = 0.07 а.ф. Al), который, согласно данным расчета эмпирических формул, входит только в тетраэдрические позиции (табл. 8, ан. 8–10). Железо в его составе рассчитывается преимущественно как Fe³⁺, иногда присутствует немного Fe²⁺; суммарное количество Fe составляет 0.06–0.23 а.ф.

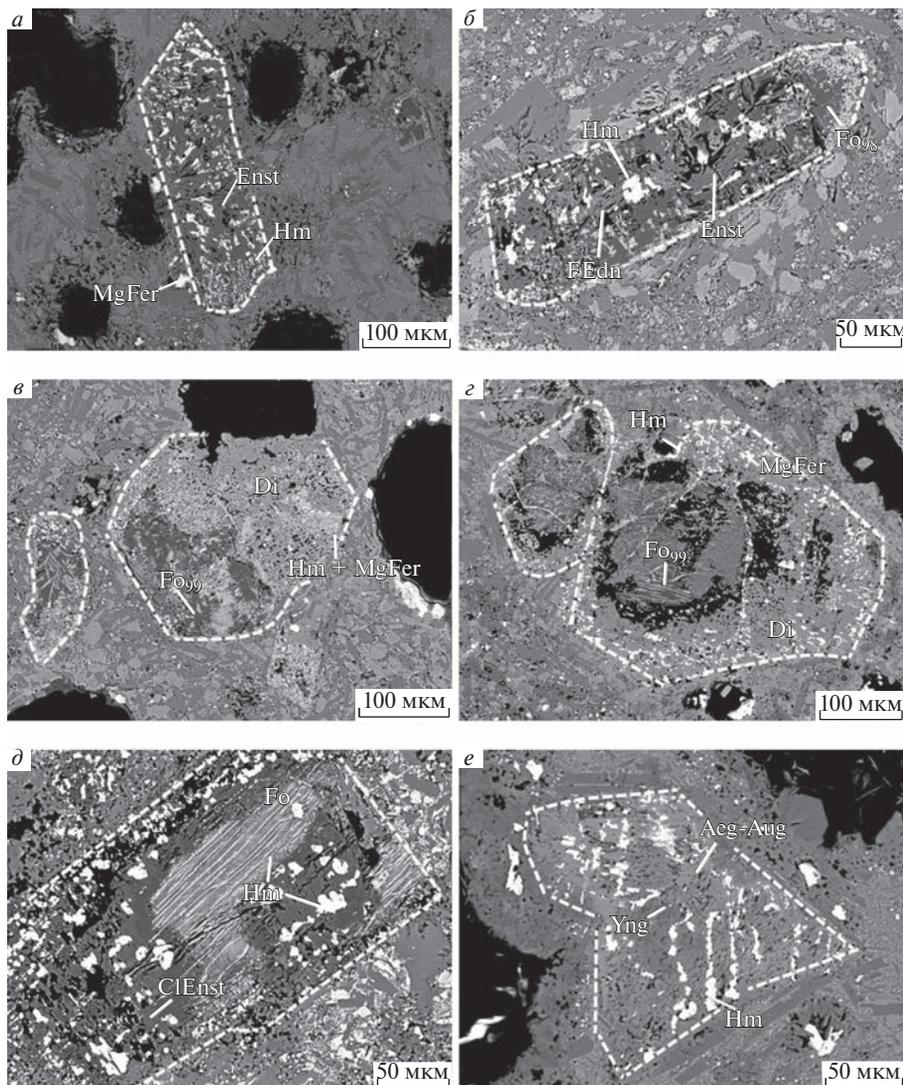


Рис. 5. Псевдоморфозы по кристаллам претерпевшего окислительный распад магматического оливина среди метасоматически измененного базальта, состоящие из: (а) энстатита (Enst), гематита (Hm) и магниоферрита (MgFer); (б) энстатита, фторэденита (FEdn) и гематита (с реликтами форстерита Fo₉₈); (в–г) диопсида (Di), гематита и магниоферрита (с реликтами форстерита); (д) клиноэнстатита (ClEnst) и гематита (с реликтами форстерита); (е) эгирина-авгита (Aeg-Aug), янжуминита (Yng) и гематита. (а, в) Южное палеофумарольное поле конуса Высота 1004; (б, г–е) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТ-ТИ. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

Fig. 5. Pseudomorphs after crystals of magmatic olivine underwent oxidative breakdown among metasomatically altered basalt, consisting of: (a) enstatite (Enst), hematite (Hm) and magnesioferrite (MgFer); (b) enstatite, fluoroedenite (FEdn) and hematite (with relics of forsterite Fo₉₈); (c–e) diopside (Di), hematite and magnesioferrite (with relics of forsterite); (d) clinoenstatite (ClEnst) and hematite (with relics of forsterite); (e) aegirine-augite (Aeg-Aug), yangzhumingite (Yng) and hematite. (a, c) Southern paleofumarole field of the Mountain 1004; (b, d–e) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE. Polished sections. SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the initial olivine crystals.

Таблица 8. Химический состав (мас. %) энстатита, клиноэнстатита, диопсида и эгирин-авгита в псевдоморфозах по оливину из разных фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ и конуса Высота 1004 (Толбачинский дол, Камчатка)

Table 8. Chemical composition (wt %) of enstatite, clinoenstatite, diopside and aegirine-augite in pseudomorphs after olivine from different fumaroles of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE and the Mountain 1004 (Tolbachik, Kamchatka)

	Энстатит			Клиноэнстатит			Диопсид					Эгирин-авгит		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Na ₂ O		0.19						1.49	0.46	0.20	0.51	6.45	7.66	8.22
MgO	37.38	35.66	35.28	38.81	36.17	33.44	17.09	16.21	0.10	16.31	16.81	15.30	10.73	9.18
CaO	0.81	0.71	0.88	0.20		0.06	24.66	21.92	21.93	24.37	22.30	10.05	9.16	9.37
MnO	0.49	0.69	0.19	0.53	0.11	0.16	0.60	0.91	19.06	0.30	0.41			
FeO			3.59		0.40		1.80			0.63				
CuO		0.14		0.62	4.88	7.65			0.30					
ZnO					0.41									
Al ₂ O ₃	1.11	2.35	0.11	0.57	0.10	0.21	0.84	1.41	0.49	0.34	0.71	0.37	0.32	0.19
Fe ₂ O ₃	2.08	4.80	2.34	2.07	1.41	4.16	1.91	5.47	2.86	5.30	6.08	12.32	17.03	18.62
SiO ₂	56.39	54.92	56.64	58.30	57.29	55.13	53.93	52.88	53.90	51.80	51.34	54.63	52.41	53.22
TiO ₂										0.21	0.31	0.55	0.43	0.59
V ₂ O ₅						0.10						0.15	0.09	0.17
As ₂ O ₅						1.00						0.09	1.06	0.85
Сумма	98.26	99.45	99.03	101.10	100.32	101.01	100.83	100.29	99.10	99.46	98.47	99.91	98.89	100.41
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4														
Na		0.01						0.11	0.03	0.01	0.04	0.45	0.55	0.59
Ca	0.03	0.03	0.03	1.93	1.84	0.00	0.96	0.84	0.86	0.97	0.89	0.39	0.37	0.37
Mg	1.92	1.83	1.83	0.01		1.75	0.92	0.88	1.04	0.90	0.93	0.82	0.60	0.51
Mn		0.02	0.01		0.01		0.02	0.03		0.01	0.01			
Fe ²⁺	0.01		0.10	0.02			0.05			0.02				
Cu		0.00		0.02	0.13	0.20			0.01					
Zn					0.01									
Al												0.01		
Fe ³⁺	0.04	0.11	0.03	0.02	0.01	0.05	0.05	0.14	0.06	0.08	0.11	0.32	0.47	0.51
Ti										0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
ΣM	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
Si	1.94	1.89	1.97	1.95	1.95	1.93	1.96	1.93	0.02	1.92	1.91	1.97	1.96	1.97
Al	0.05	0.10	0.00	0.02	0.00	0.01	0.04	0.06	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01
Fe ³⁺	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.06		0.01	1.96	0.07	0.06	0.01	0.01	
V ⁵⁺						0.00						0.00	0.00	0.00
As ⁵⁺					0.02							0.00	0.02	0.02
ΣT	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

Примечание. $\Sigma M = Na + Ca + Mg + Mn + Fe^{2+} + Cu + Zn + MAl + Fe^{3+} + Ti$; $\Sigma T = TAl + TFe^{3+} + Si + V + As$.
 Анализы 1, 4, 5, 7, 8, 12–14 – фумарола Арсенатная, 6, 9 – безымянная фумарола (Второй конус); 2, 3, 10, 11 – Южное палеофумарольное поле Горы 1004.

На глубине около 1.8–2 м в фумароле Арсенатной наряду с диопсидом в псевдоморфозах появляется магниезальный пироксен $Mg_2[Si_2O_6]$, представленный уже иной модификацией – клиноэнстатитом. Вверх по разрезу клиноэнстатитовые псевдоморфозы (рис. 5, д) с гематитом (магнезиоферрит в них не обнаружен) становятся преобладающим типом. Такая же картина наблюдается в упомянутой выше безымянной фумароле; отмечен этот тип замещения и в палеофумаролах Высоты 1004.

Железо в составе клиноэнстатита, замещающего оливин, рассчитывается преимущественно как Fe^{3+} ; его содержание в проанализированных образцах составляет 0.04–0.11 а.ф. или 1.4–4.2 мас. % Fe_2O_3 (табл. 8). Для этого пироксена оказалось характерно присутствие примеси меди, иногда в весьма значительном количестве – до 7.6 мас. % $\text{CuO} = 0.20$ а.ф. Cu . Отметим, что в эксгальциях фумаролы Арсенатной недавно открыт Cu-Mg упорядоченный аналог клиноэнстатита – рябчиковит $\text{CuMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Shchipalkina et al., *in press*).

В зоне развития гематит-клиноэнстатитовых псевдоморфоз по оливину может развиваться еще один клинопироксен – эгирин-авгит, близкий по составу к $(\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$. Частичные псевдоморфозы этого минерала обнаружены только в одном участке фумаролы Арсенатной. Вместе с эгирин-авгитом в замещенных кристаллах обычно находятся гематит (как правило, его меньше, чем в других описанных случаях) и высококремниевая слюда янжуминит, на которой подробно остановимся ниже (рис. 5, *e*). В нескольких псевдоморфозах с эгирин-авгитом отмечен феррисанидин $\text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_8]$ (тоже недавно открытый в эксгальциях Толбачика: Shchipalkina et al., 2019a), образующий неправильной формы выделения размером 10–15 мкм преимущественно по периферии оливиновых кристаллов. Вероятно, этот экзотический полевой шпат развивался не напрямую по оливину, а замещал более ранний эгирин-авгит.

Представительные анализы эгирин-авгита приведены в таблице 8 (ан. 12–14). Как и другие силикаты, замещающие оливин, он весьма беден глиноземом: концентрация Al составляет 0.01–0.02 а.ф. (0.2–0.6 мас. % Al_2O_3). Типичны для этого минерала небольшие примеси мышьяка (до 1.1 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.02$ а.ф. As^{5+}) и ванадия (до 0.2 мас. % V_2O_5).

III. Слюдяные псевдоморфозы

Вверх по разрезу фумаролы Арсенатной становятся распространены существенно слюдяные псевдоморфозы, в которых главными компонентами являются очень редкие в природе слюды – янжуминит $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ или фтортетраферрифлогопит $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$ (рис. 6, *a–e*). Первому постоянно сопутствует гематит, во втором же случае в апооливиновых агрегатах гематита почти нет. Весьма часто с участием этих слюд образуются “комбинированные” псевдоморфозы – с клиноэнстатитом или эгирин-авгитом на более глубоких горизонтах и с кристобалитом ближе к дневной поверхности.

Химический состав янжуминита и фтортетраферрифлогопита приведен в табл. 9. Все железо в данном случае условно принято трехвалентным; его количество варьирует от 3.3 мас. % Fe_2O_3 в янжумините до 19.6 мас. % в фтортетраферрифлогопите (0.17–1.08 а.ф. Fe^{3+}). Наибольшая отмеченная концентрация Al_2O_3 составила 2.4 мас. % (0.20 а.ф. Al), но нередко его содержание ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом. Отметим, что слюды фумарольного происхождения практически безгидроксильные: сочетание высокой температуры (>200 °C) с низким давлением в окислительной обстановке препятствует фиксации водорода в кристаллических фазах, поэтому те минералы, которые в других генетических формациях обычно содержат существенное количество ОН-групп (слюды, амфиболы, флюоборит), в фумаролах Толбачика представлены практически чисто фтористыми разновидностями (Пекков и др., 2020; Shchipalkina et al., 2020a; Булах и др., 2021).

IV. Хондродитовые псевдоморфозы

В палеофумаролах конуса Высота 1004 слюдяные псевдоморфозы обнаружить не удалось, однако там встречены случаи замещения оливина другим магнезиально-фто-

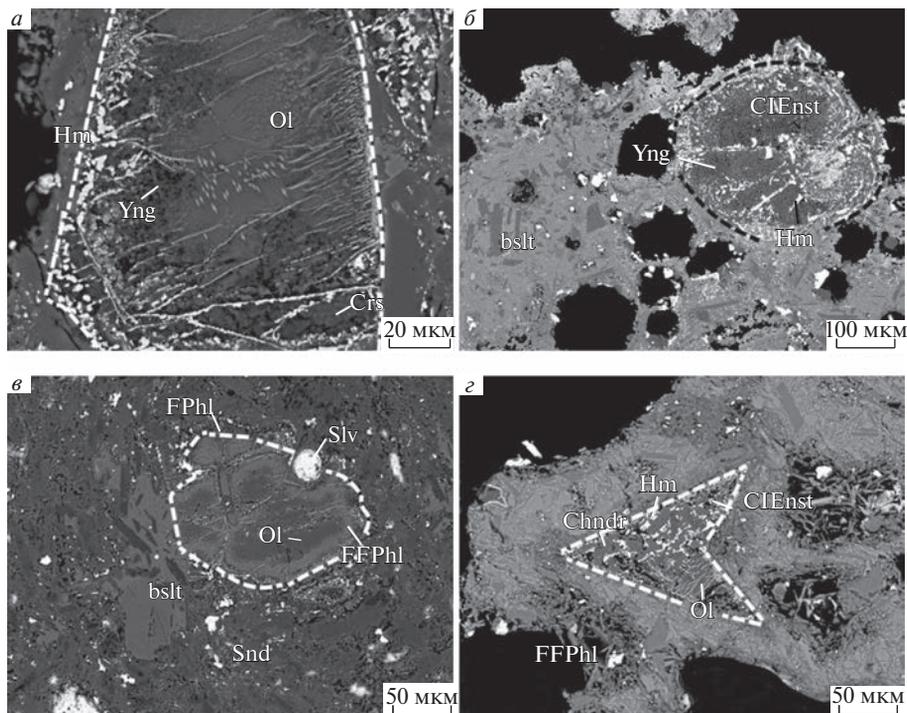


Рис. 6. Псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина среди метасоматически измененного базальта (bslt), состоящие из: (а) янжуминита (Yng) и гематита (Hm) (с реликтами частично “окисленного” оливина (Ol)); (б) янжуминита, клиноэнстатита (ClEnst) и гематита; (в) фтортетраферрифлогопита (FFPhl) (с реликтами неизмененного оливина и каймой фторфлогопита (Phl) на границе с санидиновым апобазальтовым агрегатом (Snd), заключающим включения сylvита (Slv)); (з) хондродита (Chndr), клиноэнстатита и гематита (с реликтами частично “окисленного” оливина, под инкрустациями фторфлогопита). (а–в) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ; (з) Юго-Западное палеофумарольное поле конуса Высота 1004. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

Fig. 6. Pseudomorphs after magmatic olivine crystals among metasomatically altered basalt (bslt), consisting of: (a) yangzhumingite (Yng) and hematite (Hm) (with relics of partially “oxidized” olivine (Ol)); (б) yangzhumingite, clinoenstatite (ClEnst) and hematite; (в) fluorotetraferriphlogopite (FFPhl) (with relics of unchanged olivine and a rim of fluorophlogopite (Phl) on the border with a sanidine apobasaltic aggregate (Snd) enclosing sylvite (Slv)); (з) chondrodite (Chndr), clinoenstatite and hematite (with relics of partially “oxidized” olivine, under fluorophlogopite incrustations). (a–в) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE; (з) The Southwestern paleofumarole field of the Mountain 1004. Polished sections. SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the initial olivine crystals.

ристым силикатом – хондродитом $Mg_5[SiO_4]_2F_2$ (табл. 9, ан. 7–8). Этот минерал группы гумита находится в апооливиновых агрегатах вместе с клиноэнстатитом и гематитом (рис. 6, з). Такие псевдоморфозы неизвестны в активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ.

У. Кремнеземовые псевдоморфозы

На глубине около 0.5–1.2 м в Арсенатной и в других активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ по кристаллам оливина образуются псевдоморфо-

Таблица 9. Химический состав (мас. %) янжуминита (1–5), фтортетраферрифлогопита (6) (фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ) и хондродита (7–8) (Юго-Западное палеофумарольное поле конуса Высота 1004) из псевдоморфоз по оливину

Table 9. Chemical composition (wt %) of yangzhumingite (1–5), fluorotetraferriphlogopite (6) (Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE) and chondrodite (7–8) (Southwestern paleofumarole field of Mountain 1004) from pseudomorphs after olivine

	Янжуминит и фтортетраферрифлогопит						Хондродит	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Na ₂ O	0.68	1.44		0.61	0.66	0.79		
K ₂ O	8.88	10.93	11.18	9.77	9.03	8.72		
CaO		0.34	0.29	0.09		0.09		
MgO	24.37	23.17	23.23	23.80	21.34	19.50	56.47	57.46
MnO						0.15		0.14
CuO				0.92		1.08		
ZnO				0.62		0.50		
Al ₂ O ₃		2.33	0.54		1.54	0.42		
Fe ₂ O ₃	3.34	3.54	3.55	3.74	12.43	19.59	2.65	1.90
SiO ₂	58.28	51.26	54.76	55.61	51.89	45.62	33.99	34.63
TiO ₂		0.20	0.30		0.35			
P ₂ O ₅								
V ₂ O ₅	0.22		0.09			0.48		
As ₂ O ₅	0.77			0.61				
F	7.64	8.14	8.48	9.25	6.97	6.79	9.98	10.41
Cl	0.05	0.12				0.20		
O = (F,Cl) ₂	-3.23	-3.43	-3.57	-3.89	-2.94	-2.91	-4.20	-4.38
Сумма	101.00	98.02	98.87	101.14	101.27	101.03	99.29	100.43
Формула в расчете на								
	Σ(O, F, Cl) = 12						5 M-катионов	
K	0.77	1.00	1.00	0.85	0.81	0.82		
Na	0.09	0.20		0.08	0.09	0.11		
Ca		0.03	0.02	0.01		0.01		
ΣI	0.86	1.23	1.02	0.94	0.90	0.94		
Mg	2.47	2.48	2.44	2.44	2.24	2.15	4.88	4.91
Mn						0.01		0.01
Cu				0.05		0.06		
Zn				0.03		0.03		
Al								
Fe ³⁺	0.17	0.07	0.08	0.08	0.44	0.51	0.12	0.08
Ti		0.01	0.02		0.02			
ΣM	2.64	2.56	2.54	2.60	2.70	2.76	5.00	5.00
Si	3.96	3.68	3.85	3.83	3.66	3.37	1.97	1.99
Al		0.20	0.04		0.13	0.04		
Fe ³⁺		0.12	0.11	0.12	0.22	0.57		
P ⁵⁺								
V ⁵⁺	0.01					0.02		
As ⁵⁺	0.03			0.05				
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	1.97	1.99
F	1.64	1.85	1.89	2.01	1.55	1.58	1.83	1.89
Cl	0.01	0.01				0.03		

Примечание. Для слюд $\Sigma I = K + Na + Ca$, $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Zn + {}^M Al + {}^M Fe + Ti$; $\Sigma T = Si + {}^T Al + {}^T Fe + P + V + As$; для хондродита $\Sigma M = Mg + Mn + Cu + Fe + Ti$; $\Sigma P = Si + P$.

зы, состоящие преимущественно из кристобалита с включениями гематита и тенорита (рис. 7, *a–d*). Полиморфная модификация SiO_2 определена здесь с помощью КР-спектроскопии: в рамановских спектрах фазы кремнезема наблюдаются интенсивные полосы в районе 227–230 и 410–418 см^{-1} , характерные именно для α -кристобалита (см.: Liang et al., 2006; Horwell et al., 2013).

Развитие псевдоморфоз в этом случае сопровождается появлением в кристаллах достаточно отчетливой вторичной метасоматической зональности (рис. 7, *a–e*). Оливин (обычно с ламеллями лайхунитоподобной фазы) сохраняется в центральных либо граничащих с незамещенным базальтом частях зерен. Реликты оливина обрамляет тонкая (обычно <10–20 мкм) кайма, имеющая достаточно резкую внутреннюю границу и сложенная агрегатами неразличимых при используемых увеличениях минеральных фаз. Ее средний химический состав таков (мас. %): SiO_2 45.0, CuO 35.0, Fe_2O_3 11.0, K_2O 2.5, MgO 1.8, Al_2O_3 1.4, TiO_2 0.3, CaO 0.2, SO_3 3.0, сумма 100.2. Далее находятся зернистые выделения гематита и тенорита в виде прерывистых, иногда ритмично чередующихся слоев различной толщины (от 2–3 до 50 мкм), заключенных в матрице кремнезема. Слои оксидов сменяются затем существенно кремнезёмовой зоной со следующим усредненным химическим составом (мас. %): SiO_2 79.2, K_2O 5.1, Al_2O_3 3.5, Fe_2O_3 3.4, Na_2O 1.1, CuO 0.8, ZnO 0.5, CaO 0.3, MgO 0.3, Cs_2O 0.3, TiO_2 0.1, SO_3 5.5, сумма 100.1. Преобладающим минералом этой зоны является кристобалит. В его агрегатах местами отмечаются зерна гематита и тенорита величиной до 30 мкм, а также мельчайшие (до 15 мкм) включения кальциолангбейнита. Прочие присутствующие здесь фазы не удается идентифицировать в силу малого размера их выделений.

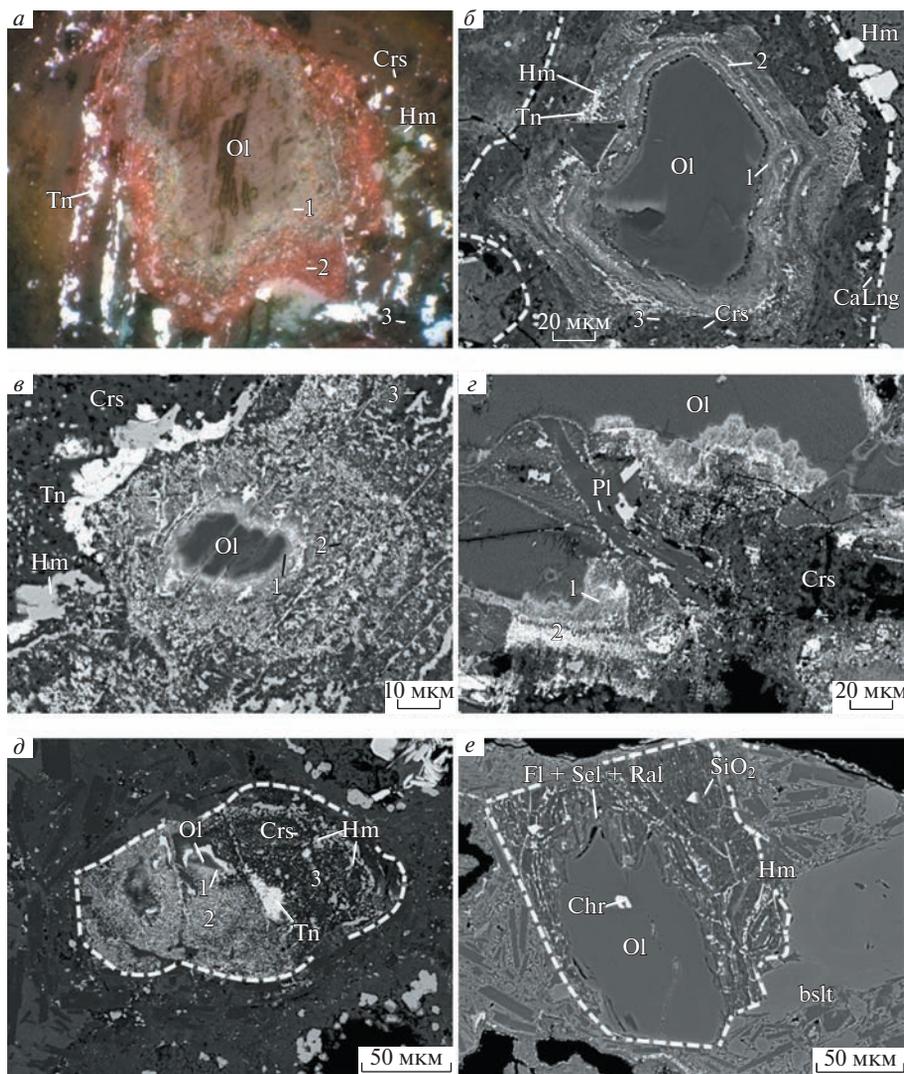
Среди измененной породы в поверхностных частях активных фумарольных полей Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко магматический оливин чаще всего замещен опалом, не содержащим включений гематита. На Первом конусе встречены псевдоморфозы, образованные очень тонкими (1–2 мкм) слоями фазы кремнезема (точная идентификация не проводилась), перемежающимися со слоями тонкозернистого гематита и агрегатами фторидов Mg , Ca , Al , Na – флюорита, селлаита и ральстонита (рис. 7, *e*). О находках на конусах Толбачинского дола подобных псевдоморфоз сообщалось в работе (Набоко, Главатских, 1983).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы изменения магматического оливина в фумарольных системах окислительного типа можно разделить на две ветви: (I) окислительный распад, осуществляющийся за счет привноса в кристалл только кислорода, и (II) замещение существенно иными по химическому составу минеральными агрегатами.

Сначала рассмотрим первую ветвь.

Почти абсолютное большинство опубликованных химических анализов оливина из базальтов и андезитов разных геотектонических обстановок демонстрирует содержание менее 93 мол. % форстеритового минала $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$. Наиболее магнезиальные среди них разности форстерита (Fo_{88-93}) образуются на ранних стадиях кристаллизации расплава в результате выплавки из перидотитового субстрата или входят в состав мантийных ксенолитов (Плечов и др., 2018). Оливин состава $\text{Fo}_{93-99.8}$ известен в базальтах вулканов Стромболи в Липарском архипелаге, Италия (Cortés et al., 2006; Del Moro et al., 2013), и Килауэа на о. Гавайи, Гавайский архипелаг, США (García et al., 2000), вулканического поля Биг Пайн в Калифорнии, США (Blondes et al., 2012), и о. Колбейнси на севере Исландии (Sigurdsson, Brown, 1970), а также в андезитах вулкана Касаяма в Японии (Ejima et al., 2012). Кристаллы такого форстерита всегда содержат большое количество микровростков оксидов Fe – магнетита либо гематита. Его появление объясняют необычно высокой фугитивностью кислорода в процессе кристаллизации магмы (Sigurdsson,



Brown, 1970; Cortés et al., 2006) или окислительным распадом более железистого оливина в результате интенсивного прогрева уже застывшей вулканической породы при свободном доступе воздуха (Blondes et al., 2012; Del Moro et al., 2013).

В базальтах Толбачинского вулканического комплекса, согласно сведениям из монографии (Большое..., 1984), состав фено- и субфенокристаллов оливина соответствует Fo_{72-90} (с чем хорошо согласуются наши данные), поэтому появление более магниевого оливина с включениями оксидов железа в данном случае, определенно, связано с длительным термическим воздействием на уже сформировавшиеся кристаллы в окислительной обстановке, что соответствует условиям в пределах фумарольных площадок. О находках “окисленного” оливина в образцах базальтового шлака с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ сообщалось в ра-

Рис. 7. Псевдоморфозы по кристаллам магматического оливина: (а–д) тенорит-гематит-кристобалитовые с выраженной зональностью: 1 – зона, обогащенная Cu и обедненная Mg с неясным фазовым составом на фронте замещения оливина, 2 – скопления гематита (Hm) и тенорита (Tn) в матрице кристобалита (Crs), 3 – агрегат кристобалита с включениями гематита, тенорита и кальциолангбейнита (CaLng); Ol – неизменный или частично “окисленный” оливин; (е) псевдоморфоза, состоящая из неидентифицированной фазы кремнезема (SiO₂) с тонкими прослоями гематита, флюорита (Fl), селлаита (Sel) и ральстонита (Ral), по оливину без признаков окислительного распада (с включением хромита (Chr)). (а–в) фумарола Арсенатная, Второй конус Северного прорыва БТТИ; (з) Первый конус Северного прорыва БТТИ. Полированные срезы. а – фотография в отраженном свете; (б–е) РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах. Пунктирными линиями показаны предполагаемые границы исходных кристаллов оливина.

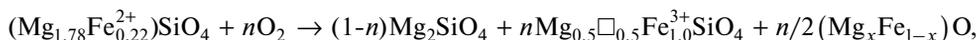
Fig. 7. Pseudomorphs after magmatic olivine crystals: (a–d) tenorite-hematite-cristobalite with clear zoning: 1 – zone enriched with Cu and depleted Mg with unclear phase composition at the olivine replacement front, 2 – clusters of hematite (Hm) and tenorite (Tn) in the cristobalite matrix (Crs), 3 – aggregate cristobalite with inclusions of hematite, tenorite and calciolangbeinite (CaLng); Ol – unaltered or partially “oxidized” olivine; (e) pseudomorphs consisting of unidentified silica phase (SiO₂) with thin interlayers of hematite, fluorite (Fl), sellaite (Sel) and ralstonite (Ral), after olivine without signs of oxidative breakdown (with inclusion of chromite, Chr). (a–в) Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE; (з) the First cone of the Northern Breakthrough of the GTFE. Polished sections. (a) photo in reflected light; (б–е) SEM (BSE) images. Dotted lines show the assumed boundaries of the original olivine crystals.

боте (Плечов и др., 2018), однако содержание форстеритового минала, приведенное в этой статье, для такого оливина не превышает 93.1 мол. %.

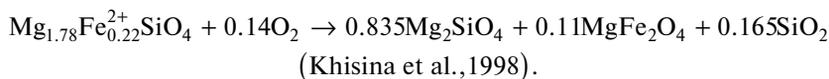
Как известно, в условиях высокой фугитивности кислорода в безводной среде фаялит и обогащенный Fe²⁺ форстерит стабильны только в узком температурном диапазоне, который определяется содержанием в минерале железа (Haggerty, Baker, 1967; Nitsan, 1974). За пределами данного поля устойчивости в оливине начинается процесс окислительного распада. Он характерен для целого ряда геологических обстановок и достаточно подробно изучен с использованием различных методов (Haggerty, Baker, 1967; Champness, Gay, 1968; Champness, 1970; Good, 1974; Shinno et al., 1974; Kohlstedt et al., 1976; Putnis, 1979; Kitamura et al., 1984; Mackwell, 1992; Хисина и др., 1993; Клешев, 1998; Khisina et al., 1998, 2000; Gualteri et al., 2003; Ejima et al., 2012; Martin et al., 2015; Knafelc et al., 2019). В экспериментах по прокаливанию оливина различной железистости на воздухе при атмосферном давлении и температуре >600 °C (Haggerty, Baker, 1967; Champness, 1970; Kohlstedt et al., 1976; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019) в качестве продуктов распада отмечены чисто магнезиальный форстерит, гематит ± магнетит/магнезиоферрит и фаза кремнезема. При температурах выше 800 °C (Клешев, 1998; Gualteri et al., 2003) совместно с фазой кремнезема или вместо нее появляется энстатит. Однако для одновременного образования этих фаз непосредственно из оливина требуется, вследствие структурных различий, весьма высокая энергия активации, поэтому еще в первые годы исследований в этой области предполагалось, что окислительный процесс протекает с участием некой промежуточной фазы, наблюдавшейся при электронно-микроскопических исследованиях и именованной “окси-оливином” (Champness, Gay, 1968; Putnis, 1979). В 1976 году в железорудном месторождении Лайхун (Лаонинг, Китай) был открыт катион-дефицитный железный член группы оливина с идеализированной формулой Fe_{0.5}²⁺□_{0.5}Fe_{1.0}³⁺[SiO₄], получивший название лайхунит (Laihunite..., 1982). Позднее это название стали применять и к частично вакансионным обогащенным Fe³⁺ разновидностям оливина с преобладанием Mg среди двухвалентных катионов (т.н. “магнезиальный лайхунит”). Находки лайхунита известны в измененных эффузивных породах разного состава (Banfield et al., 1990; Martin et al., 2015), в мантийных ксенолитах (Banfield et al., 1992; Faure et al., 2001) и метеоритах (Rietmeijer, 1996; Tomioka et al., 2015; Ling, Wang, 2015); экспериментально он получен при термической

обработке фаялита и железистого форстерита (Kondoh et al., 1985; Iishi et al., 1989; Khisina et al., 1998). Лайхунит имеет искаженную структуру оливина, в которой октаэдры $M2$ заселены Fe^{3+} , а октаэдрические позиции $M1$ послойно занимают двухвалентные катионы и вакансии (Tamada et al., 1983; Iishi et al., 1989).

Окислительный распад форстерита состава $Mg_{1.78}Fe_{0.22}[SiO_4]$ (т.е. близкого к тому, что характерен для оливина из базальтов Толбачика) изучался коллективом под руководством Н.Р. Хисиной (Хисина и др., 1993; Клещев, 1998; Khisina et al., 1998). Этими авторами предложена двухстадийная модель окислительного распада в форстерите состава $(Mg_{1.78}Fe_{0.22})SiO_4$ при температурах 600–700 °С. Первая стадия данного процесса (первые девять часов, образец растерт в пудру) описывается реакцией:



которая протекает вдоль внутренней границы кристалла за счет проникновения кислорода из газовой фазы. В ходе этого процесса на месте исходной оливиновой матрицы появляется чистый форстерит с обогащенными железом уплощенными дефектными участками, сложенными “магнезиальным лайхунитом”. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} при формировании лайхунитовой фазы сопровождается образованием вакансий согласно схеме $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + \square$ с выносом избытка ионов Fe^{3+} (или Mg^{2+}) и фиксацией их в оксидной форме на внешней поверхности кристалла или внутри микротрещин (Khisina et al., 1998). Когда увеличение толщины этого оксидного слоя начинает препятствовать доступу кислорода, а количество Fe^{2+} в приповерхностной зоне кристалла существенно падает, процесс окисления продолжается преимущественно за счет диффузии катионов из внутренних частей кристалла (Wu, Kohlstedt, 1988). Механизм реакции при этом меняется: вместо “магнезиального лайхунита” совместно с форстеритом возникают магнезиоферрит и фаза SiO_2 :



При температурах выше 770 °С окислительный процесс протекает только по второму механизму, а лайхунитовая фаза становится неустойчивой (Клещев, 1998).

Образование почти чистого форстерита Fe_{97-99} и сопутствующих ему хлопьевидных оксидных агрегатов в наших образцах соответствует, очевидно, второй стадии данного процесса. Другая описанная выше картина распада более сложная для интерпретации. На данном этапе наших исследований не удалось однозначно доказать присутствие в ламеллях, соответствующих “магнезиальному лайхуниту” по валовому составу, самого этого минерала по причине малого размера выделений индивидуальных фаз, однако обнаружить в них оксиды, которые могли бы образоваться вместо или за счет “магнезиального лайхунита”, тоже не удастся (за исключением малого количества гематита). Учитывая, что в кристаллах оливина с описанными ламеллями окислительный распад явно не достиг предельной стадии (на что указывает нахождение здесь форстерита, содержащего более 5 мол. % минерала Fe_2SiO_4), мы считаем вполне возможным сохранение в них промежуточной катион-дефицитной лайхунитовой фазы.

Согласно сведениям из работы (Клещев, 1998), окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} начинается в оливине состава Fe_{89} при 350 °С, что сопровождается появлением магнезиального лайхунита и магнезиоферрита в небольшом объеме, а гематит появляется только при 700 °С. В опытах с более железистым оливином гематит отмечался уже при 600 °С (Haggerty, Baker, 1967; Kondoh et al., 1985; Gualteri et al., 2003; Knafelc et al., 2019). Постоянное присутствие гематита в образцах нашего “окисленного” оливина позволяет считать, что в фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТГИ окислительный распад в магматическом оливине осуществлялся при температурах не ниже 600 °С.

Отметим также, что в наших образцах с лайхунитоподобными ламеллями состав новообразованного форстерита соответствует Fo_{90-95} , хотя в соответствии с результатами опытов (см. ссылки выше) и приведенными на обеих стадиях окислительного процесса должен возникать практически предельный форстерит (надо сказать, однако, что в работах, посвященных экспериментальному окислению оливина, не удалось найти ни одного химического анализа новообразованного форстерита). Появление “промежуточного” по железистости форстерита в данном процессе, тем не менее, хорошо согласуется с результатами моделирования перехода железистого форстерита в высокомагнезиальный в процессе субсолидусного окисления оливина при атмосферном давлении, приведенными в работе (Blondes et al., 2012). Согласно этим данным, при фугитивности кислорода fO_2 выше магнетит-гематитового буфера изменение железистости форстерита в процессе снижения температуры будет определяться серией буферов форстерит–гематит–кварц, как показано на рис. 8 (только в нашем случае вместо кварца выступают другие фазы кремнезема). При температуре ниже $600\text{ }^\circ\text{C}$ окислительный процесс с образованием гематита прекращается.

В фумарольной системе Второго конуса Северного прорыва БТТИ, при содержании в газовой смеси более 90 мол. % атмосферных компонентов O_2 и N_2 (Меняйлов и др., 1980; Zelenski et al., 2011), фугитивность кислорода должна быть близка к воздушной [для атмосферного воздуха $\lg(fO_2) \approx -0.7$]. На диаграмме (рис. 8) видно, что при таких условиях форстерит, максимально близкий к чистому Mg_2SiO_4 , возникает в диапазоне температур около $600-720\text{ }^\circ\text{C}$ (если считать $600\text{ }^\circ\text{C}$ нижней температурной границей протекания окислительного распада с образованием гематита), а “промежуточный” Fo_{90-95} – при $720-860\text{ }^\circ\text{C}$, но по мере снижения температуры газа последний должен становиться неустойчивым и сменяться еще более высокомагнезиальным, стремящимся к составу Fo_{100} . В тех фумарольных камерах Второго конуса, где наблюдается “окисленный” оливин, стабильно содержащий менее 95% минала Mg_2SiO_4 , температура сейчас не превышает $450\text{ }^\circ\text{C}$, и для сохранения оливина такого состава потребовалось бы достаточно быстрое охлаждение – настолько быстрое, чтобы окислительный распад не успел завершиться (что маловероятно). Если же величина $\lg(fO_2)$ при окислительном процессе несколько ниже воздушной (например, меняется вдоль буфера куприт–тенорит Cu_2O-CuO), то с падением температуры форстерит состава Fo_{90-95} уже не будет попадать в область образования Fo_{95-99} , поскольку процесс окисления прекратится. С нашей точки зрения, такая ситуация в фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ была возможна, если на начальных этапах эксгальационной деятельности фумарольный газ содержал существенно больше водяного пара и кислотных компонентов, чем в настоящее время; соответственно, фугитивность кислорода была меньшей, но не ниже куприт–теноритового буфера (в фумаролах Второго конуса оксиды меди представлены только теноритом CuO). По данным расчетов из работы (Africano et al., 2002), величины $\lg(fO_2)$, близкие к буферу куприт–тенорит (изменяющиеся от -2.5 при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ до -8.4 при $300\text{ }^\circ\text{C}$), получены для газовой смеси, состоящей из типичного вулканического газа и воздуха в молярной пропорции 1 : 1.

Для фумаролы Арсенатной (как наиболее детально изученной), учитывая сказанное, общую последовательность изменения оливина в результате окислительного распада можно представить так. На раннем этапе фумарольной деятельности температура почти во всем объеме фумарольных полостей превышала $600\text{ }^\circ\text{C}$, а фугитивность кислорода находилась близ куприт–теноритового буфера. Магматический оливин состава Fo_{76-87} в этих условиях становился неустойчивым; в нем начинался окислительный распад, который при температурах до $770\text{ }^\circ\text{C}$ (нижняя граница устойчивости “магнезиального лайхунита” – см. выше) протекал по первому механизму – с образованием

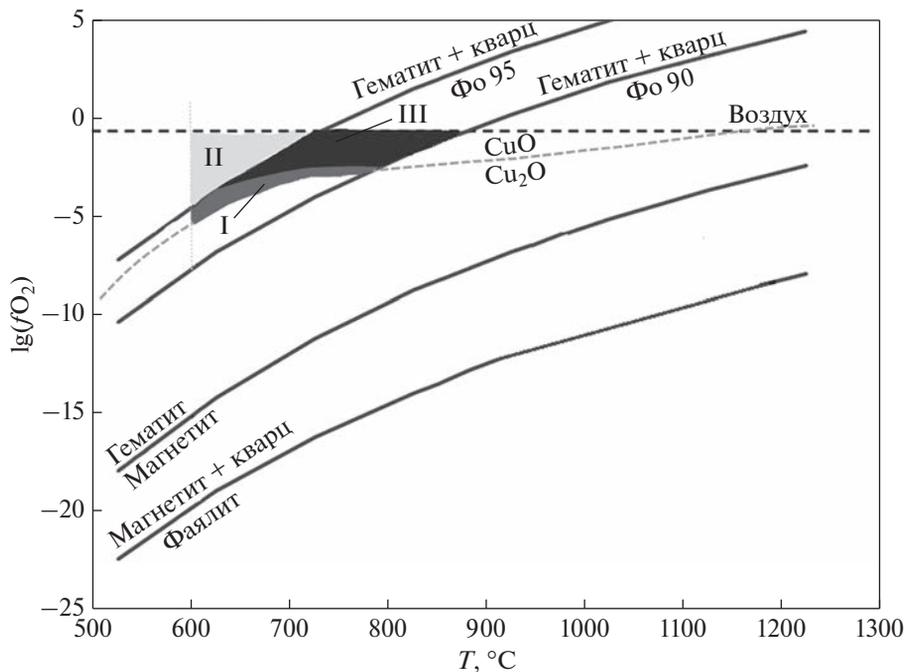


Рис. 8. Изменение состава оливина при субсолидусном окислении в соответствии с серией буферов форстерит–гематит–кварц (F_o – форстерит разного состава), рассчитанных в работе (Blondes et al., 2012): I – поле образования форстерита Fo_{90-95} в результате окислительного распада; II – поле образования форстерита Fo_{95-99} ; III – поле начальной кристаллизации “красного” форстерита в инкрустациях и первичного изменения магматического оливина в глубоких горизонтах фумаролы Арсенатной (в координатах “температура T (°C) – fugитивность кислорода $\lg(fO_2)$ ” при давлении = 1 бар). Вертикальной пунктирной линией показана предполагаемая нижняя температурная граница процесса окислительного распада оливина.

Fig. 8. Olivine composition change during subsolidus oxidation in accordance with a series of forsterite–hematite–quartz buffers calculated by Blondes et al. (2012): I – field of forsterite Fo_{90-95} as a result of oxidative decomposition; II – field of forsterite Fo_{95-99} ; III – field of crystallization of “red” forsterite in incrustations and the primary alteration of magmatic olivine in deep levels of the Arsenatnaya fumarole (in coordinates “temperature T (°C) – oxygen fugacity $\lg(fO_2)$ ”, pressure = 1 bar). Vertical dotted line shows the assumed lower temperature limit of the oxidation process.

“магнезиального лайхунита”, гематита и форстерита Fo_{90-95} , а далее, при более высокой температуре (в глубоких зонах фумаролы), – преимущественно за счет объемной диффузии в кристалле, с появлением форстерита Fo_{90-95} (или даже чуть более железистого) и оксидных фаз. Этот период, вероятно, был не очень длительным, вследствие чего распаду подвергся не весь объем кристаллов оливина. Затем доля атмосферных компонентов (и, соответственно, fugитивность кислорода) в фумарольном газе возросла, а температура снизилась. Эти условия соответствуют верхней половине изученного разреза фумаролы, где температура опустилась ниже 600 °C еще до того, как величина fO_2 приблизилась к воздушной; процесс окислительного распада здесь прекратился относительно быстро, так что частично сохранился магматический оливин. Глубже, по-видимому, температура еще длительное время оставалась более высокой; в тот временной интервал, когда она составляла 600–700 °C, среди продуктов распада

первичного оливина появился наиболее магнезиальный форстерит состава Fo_{97-99} . В этом же диапазоне температур, вероятно, кристаллизовался и бесцветный или белый почти безжелезистый (≤ 0.01 а.ф. Fe) форстерит, шеточки которого нарастают на стенки fumarольных камер в составе полиминеральных эксгаляционных корок. “Красный” друзовый форстерит, встречающийся в таких инкрустациях, первоначально имел состав Fo_{93-94} , а затем претерпел окислительный распад; его область кристаллизации, таким образом, при той же величине fO_2 смещается в более высокотемпературную область, как показано на рис. 8.

Таким образом, продукты окислительного распада оливина могут служить индикаторами величины фугитивности кислорода и температуры в эксгаляционных системах, причем не только в активных, но и в потухших. В частности, обнаружение форстерита состава Fo_{98-99} с включениями Mg-Fe оксидов в пределах палеофумарольных полей конуса Высота 1004 позволяет заключить, что древние fumarолы этого объекта тоже характеризовались значительными (>600 °C) температурами и очень высоким окислительным потенциалом среды.

Если для осуществления окислительного распада требуется воздействие на оливин только сильно нагретого атмосферного воздуха, то образование пироксеновых, слюдяных и других описанных выше псевдоморфоз происходит при непосредственном участии агрессивных вулканогенных компонентов газа. Эти две ветви изменения оливина можно рассматривать в целом как независимые явления: кристаллы, заключенные в плотной, ненарушенной трещинами породе, лишенные доступа кислорода, не претерпевают окислительный распад, однако могут замещаться различными минеральными агрегатами, оказавшись на фронте развития газовых метасоматитов. Закономерности изменения химического состава псевдоморфоз в зависимости от температуры и других условий внутри fumarольной системы будут обсуждаться во второй статье этой серии.

Выявленные на Толбачике типы апооливиновых псевдоморфоз весьма специфичны. Как известно, в пневматолито-гидротермальных процессах при температурах ниже 550 °C в самых разных геологических формациях оливина замещается главным образом магнезиальными минералами группы серпентина, реже — тальком или клинохлором (Faust, Fahey, 1964; O’Hanley, Wicks, 1995; Evans, 2004). В экзогенной обстановке по оливину развиваются хлориты и смектиты, в т.ч. их тонкая смесь с оксидами и гидроксидами железа — т.н. идингсит (Smith, 1959; Fawcett, 1965; Delvigne et al., 1979). Все эти минералы — слоистые силикаты, богатые гидроксильными группами; в толбачинских эксгаляционных системах они не образуются даже в относительно низкотемпературных условиях. В изученных нами псевдоморфозах fumarольного происхождения слоистые силикаты представлены только высокофористыми слюдами, очень редкими в природе — янжуминитом и фтортетраферрифлогопитом. Случаи замещения форстерита флогопитом описаны в метасоматической измененной оливинитах, например, в Маймеч-Котуйской щелочно-ультраосновной провинции на севере Сибири (Васильев, Золотухин, 1975).

Из прочих типов толбачинских апооливиновых псевдоморфоз одни имеют аналоги в других формациях, другие же ранее не были известны в природе. Так, корониты ортопироксенов ряда энстатит–ферросилит вокруг кристаллов оливина описаны в пироксенитах и перидотитах: развитие этих минералов по оливину происходит на поздних стадиях магматического процесса в породах ультраосновного и основного состава нормальной щелочности (Delvigne et al., 1979). Подчеркнем, что в нашем случае образование энстатитовых псевдоморфоз явно относится к fumarольному процессу: по сведениям из монографии (Большое..., 1984), в базальтах БТИ ортопироксен иногда встречается в сростках с оливином, но он содержит выше 30% минала ферросилита и весьма редок, тогда как энстатит в изученных псевдоморфозах высокомагнезиальный

и наблюдается повсеместно. Псевдоморфозы диопсида по форстериту обычны для в магнезиально-скарновой формации, где возникают на ранних этапах скарнообразования (Александров, 1990); они отмечены, например, в кальцифирах Слюдянского района в Прибайкалье (Коржинский, 1944). Для процесса формирования магнезиальных скарнов характерно и развитие по форстериту минералов группы гумита (Шабынин, 1973). В справочнике (Минералы, 1972) сообщается о единичных находках псевдоморфоз по кристаллам оливина кварца и опала. Упоминаний о случаях замещения оливина кристобалитом или эгирин-авгитом в литературных источниках найти не удалось.

Примечательно, что в фумароле Арсенатной смена главных минералов Si, составляющих псевдоморфозы по оливину, снизу вверх по разрезу (и, соответственно, на фоне снижения температуры фумарольного газа) в целом происходит в последовательности, демонстрирующей постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: цепочечные силикаты (энстатит, диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слоистые силикаты (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристобалит (формально принадлежащий к классу оксидов, но с каркасной структурой).

Почти постоянное присутствие гематита в апооливиновых агрегатах связано с высокоокислительными условиями, характерными для эксгаляционных систем вулкана Толбачик. Этот оксид может образовываться как за счет железа, входившего изначально в состав оливина, так и в результате привноса этого элемента фумарольным газом. В силикатах из псевдоморфоз железо находится преимущественно в форме Fe^{3+} и, чаще всего, в малом количестве. Появление богатых железом эгирин-авгита и фтортетраферрифлогопита может быть обусловлено снижением окислительного потенциала фумарольной системы на определенном этапе ее деятельности (возможно, в результате кратковременного повышения температуры) либо локальным ростом щелочности минералообразующей среды.

Еще один факт, заслуживающий рассмотрения — замещение пироксенами вкрапленников магматического оливина в тех же фумарольных камерах, где в пустотах наблюдаются обильные скопления ничем не замещенного эксгаляционного форстерита. Наиболее вероятное объяснение заключается в том, что в данных условиях изменению подвергается только оливин, содержащий в сколь-нибудь значимом количестве Fe^{2+} , тогда как форстерит, близкий к Fo_{100} , оказывается устойчивым. Если обратиться к диаграмме, показанной на рис. 8, становится понятным, каким образом железистый форстерит сохранился “не окисленным” в течение длительного времени, достаточного для развития по нему пироксеновых псевдоморфоз. В таком случае форстерит Fo_{93-94} (описанный выше красный форстерит) в инкрустациях тоже мог подвергаться частичной псевдоморфизации еще до того, как он претерпел окислительный распад. В срезах фумарольных силикатных корок иногда действительно встречаются участки, где в агрегатах кристаллов диопсида заключены выделения форстерита неправильной формы, что, возможно, явилось следствием частичного замещения эксгаляционного форстерита диопсидом.

ВЫВОДЫ

В фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик изменение оливина базальтов, имеющего состав Fo_{72-90} , под влиянием высокотемпературного газа происходит двумя путями, в целом независимыми друг от друга. Первый — это т.н. окислительный распад такого оливина на высокомагнезиальный форстерит состава Fo_{90-100} , “магнезиальный лайхунит” ($\square_{0.5}Mg_{0.5}Fe_{1.0}^{3+}Si_{1.0}O_4$), а также гематит и другие оксиды. Этот процесс осуществляется благодаря привносу только кислорода в высокотемпературной (выше $600\text{ }^{\circ}C$) обстановке. Состав форстерита, образовавшегося в результате окислительного распада первичного оливина, можно рассматривать в качестве инди-

катора условий (температуры и фугитивности кислорода) в эксгаляционной системе. Второй путь — изменение оливина с существенным изменением химического состава, протекающее при газовой-метасоматическом процессе с участием агрессивных вулканогенных компонентов, в результате чего в разных случаях возникают гематит-магнезиоферрит-энстатитовые (иногда с фторэденитом), гематит-магнезиоферрит-диопсидовые, гематит-клиноэнстатитовые, эгирин-авгитовые, гематит-хондродитовые, гематит-янжуминитовые, фтортетраферрифлогопитовые, тенорит-гематит-кристобалитовые, кремнеземовые с гематитом и фторидами (флюоритом, селлаитом, ральстонитом), а также опаловые псевдоморфозы. В активной fumarole Арсенатной смена главных минералов Si в этих псевдоморфозах происходит на фоне спада температуры в последовательности, демонстрирующей постепенное увеличение степени конденсации кремнекислородных мотивов: оливин → ортопироксен (энстатит) → клинопироксены (диопсид, клиноэнстатит, эгирин-авгит) → слюды (янжуминит, фтортетраферрифлогопит) → кристобалит.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (минералогическое и петрологическое изучение материала, генетический анализ: М.О.Б. и И.В.П.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 637 с.
- Булах М.О., Пеков И.В., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г.* Максимально фтористый флюоборит из fumarольных эксгаляций вулкана Толбачик // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 2. С. 42–56.
- Васильев Ю.Р., Золотухин В.В.* Ультраосновные пегматоиды некоторых оливинитовых интрузий севера Сибирской платформы / Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. **1975**. Т. 8. С. 237–263.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Вольнец О.Н., Флеров Г.Б., Хренов А.П., Ермаков В.А.* Петрология вулканических пород трещинного Толбачинского извержения 1975 г. // ДАН СССР. **1976**. Т. 228. № 6. С. 1419–1422.
- Вольнец О.Н., Флеров Г.Б., Андреев В.Н.* Петрохимия, геохимия и вопросы генезиса пород БТТИ 1975–1976 гг. // ДАН СССР. **1978**. Т. 238. № 4. С. 940–943.
- Добрецов Н.Л., Симонов В.А., Котляров А.В., Кулаков Р.Ю., Карманов Н.С.* Физико-химические параметры кристаллизации расплавов в промежуточных надсубдукционных камерах (на примере вулканов Толбачинский и Ичинский, Камчатка) // Геология и геофизика. **2016**. Т. 57. № 7. С. 1265–1291.
- Клещев А.А.* Фазовые и структурные превращения высокомагнезиального оливина при низкотемпературном окислении. Автореф. дис. ... к. г.-м. н. М., **1998**. 26 с.
- Коржинский Д.С.* Закономерности ассоциации минералов в породах архея Восточной Сибири // Труды Института геологических наук. **1944**. Вып. 61. 112 с.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н.* Геохимические особенности эксгаляций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. 235 с.
- Минералы:* Справочник (под ред. Ф.В. Чухрова) Т. 3. вып. 1. М.: Наука. **1972**. 884 с.
- Миронов Н.Л., Портнягин М.В.* Связь окислительно-восстановительных условий плавления мантии и содержания меди и серы в первичных магмах на примере Толбачинского дола и хребта Хуан де Фука (Тихий океан) // Петрология. **2018**. Т. 26. № 2. С. 140–162.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983**. 165 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Реликты постэруптивной деятельности на старых конусах Толбачинского дола, Камчатка // Вулканология и сейсмология. **1992**. № 5–6. С. 66–86.
- Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г.* Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5–6. С. 826–843.
- Плечов П.Ю., Шербаков В.Д., Некрылов Н.А.* Экстремально магнезиальный оливин в магматических породах // Геология и геофизика. **2018**. Т. 59. № 12. С. 2129–2147.

Серафимова Е.К., Семенова Т.Ф., Сулимова Н.В. Минералы меди и свинца древних фумарольных полей горы 1004 (Камчатка) // Вулканология и сейсмология. **1994**. № 3. С. 35–49.

Толбачинское трещинное извержение 2012–2013 гг. (ТТИ-50) / под ред. Е.И. Гордеева и Н.Л. Добрецова. Новосибирск: изд-во СО РАН, **2017**. 421 с.

Хусина Н.Р., Храмов Д.А., Клещев А.А., Сафрошкин В.Ю. Кинетика окисления оливина $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$ при 700 °C // Доклады АН. **1993**. Т. 333. № 4. С. 498–502.

Шабьинин Л.И. Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, **1973**. 214 с.

Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and Products of Olivine Alteration

M. O. Bulakh^{a, *}, I. V. Pekov^a, N. N. Koshlyakova^a, and M. A. Nazarova^b

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

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

*e-mail: aregon27@mail.ru

This paper is devoted to the olivine pseudomorphization processes occurring in basalt under the action of high-temperature O₂-rich gas in oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). The alteration of olivine with composition Fo_{72–90} in a terraneous oxidizing-type exhalation system involves two independent processes: (1) oxidative breakdown (above 600 °C) with the formation of forsterite Fo_{90–100} together with hematite, magnesioferrite, and, presumably, “magnesian laihunite”; (2) replacement by mineral aggregates in which pyroxenes [enstatite, clinoenstatite, diopside, aegirine-augite (Ca_{0.5}Na_{0.5})(Mg_{0.5}Fe_{0.5})Si₂O₆], low-alumina fluoromagnesian micas (yangzhumingite and fluorotetraferriphlogopite), chondrodite or cristobalite are the main components accompanied by hematite, sometimes with magnesioferrite or tenorite. In the active Arsenatnaya fumarole, the change of the main Si minerals in pseudomorphs with the gas temperature decrease occurs in a sequence that generally reflects an increase in the degree of condensation of tetrahedral Si-O motifs: olivine (forsterite) → orthopyroxene (enstatite) → clinopyroxenes → micas → cristobalite.

Keywords: pseudomorphs, oxidative breakdown of olivine, gas metasomatism, forsterite, yangzhumingite, fluorotetraferriphlogopite, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2000**. Vol. 97. P. 475–495.
- Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Planets Space.* **2002**. Vol. 54. P. 275–286.
- Africano F., Bernard A., Korzhinsky M. High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuril arc, Russia. *Vulcanica.* **2003**. Vol. 1. P. 87–94.
- Aleksandrov S.M. Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), **1998**. 300 p.
- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T.L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D’Orazio L. Copper minerals at Vesuvius Volcano (Southern Italy). *Minerals.* **2019**. Vol. 9. N 12. Paper 730.
- Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. In K. Nemeth (Ed.), *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*, **2016**. P. 267–322.
- Banfield J.F., Veblen D.R., Jones F. Transmission electron microscopy of subsolidus oxidation and weathering of olivine. *Contrib. Miner. Petrol.* **1990**. Vol. 106. P. 110–123.
- Banfield J.F., Dyar M.D., McGuire A.V. The defect microstructure of oxidized mantle olivine from Dish Hill, California. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 977–986.
- Blondes M.S., Brandon M.T., Reiners P.W., Page F.Z., Kita N.T. Generation of forsterite olivine (Fo_{99.8}) by subsolidus oxidation in basaltic flows. *J. Petrol.* **2012**. Vol. 53. N 5. P. 971–984.
- Bulakh M.O., Pekov I.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Extremely fluorine-rich fluoborite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka). *Geol. Ore Deposits.* **2022**. Vol. 64. N 7. P. 432–441.

Camprotrini I., Demartin F., Gramaccioli C.M., Russo M. Vulcano: Tre Secoli di Mineralogia. Associazione Micro-mineralogica Italiana, Cremona, **2011**. 344 p.

Champness P.E. Nucleation and growth of iron oxides in olivines, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Miner. Mag.* **1970**. Vol. 37. P. 790–800.

Champness P.E., Gay P. Oxidation of olivines. *Nature*. **1968**. Vol. 218. P. 157–158.

Cortés J.A., Wilson M., Condliffe E., Francalanci L. The occurrence of forsterite and highly oxidizing conditions in basaltic lavas from Stromboli volcano, Italy. *J. Petrol.* **2006**. Vol. 47. P. 1345–1373.

Del Moro S., Renzulli A., Landi P., La Felice S., Rosi M. Unusual lapilli tuff ejecta erupted at Stromboli during the 15 March 2017 explosion shed light on the nature and thermal state of rocks forming the crater system of the volcano. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2013**. Vol. 254. P. 37–52.

Delvigne J., Bisdom E.B.A., Sleeman J., Stoops J. Olivines, their pseudomorphs and secondary products. *Pedologie*. **1979**. Vol. 29. N 3. P. 247–309.

Dobretsov N.L., Simonov V.A., Kotlyarov A.V., Kulakov R.Yu., Karmanov N.S. Physicochemical parameters of melt crystallization in intermediate suprasubduction chambers (by the example of Tolbachik and Ichinskii Volcanoes, Kamchatka). *Rus. Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 7. P. 993–1015.

Einaudi M.T., Hedequist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems from porphyry to epithermal environments. Society of Economic Geologist, Special Publication N 10. **2003**. P. 285–313.

Ejima T., Akasaka T., Nagao T., Onfuji H. Oxidation state of Fe in olivine in andesitic scoria from Kasayama volcano, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *J. Miner. Petrol. Sc.* **2012**. Vol. 107. P. 215–225.

Evans B.W. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.* **2004**. Vol. 46. P. 479–506.

Faure F., Trolliard G., Montel J.-M., Nicollet C. Nano-petrographic investigation of a mafic xenolith (maar de Beaunit, Massif Central, France). *Eur. J. Miner.* **2001**. Vol. 13. P. 27–40.

Faust G.T., Fahey J.J. The serpentine-group minerals. Washington: Geological Survey Professional Paper, **1964**. 92 p.

Fawcett J.J. Alteration products of olivine and pyroxene in basalt lavas from the Isle of Mull. *Miner. Mag.* **1965**. Vol. 35. P. 55–68.

Ganino C., Libourel G., Bernard A. Fumarolic incrustations at Kudryavy volcano as a guideline for high-temperature (>850 °C) extinct hydrothermal systems. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2019**. Vol. 376. P. 75–85.

Garavelli A., Laviano R., Vurro F. Sublimate deposition from hydrothermal fluid at the Fossa crater – Vulcano, Italy. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 423–432.

Garcia M.O., Pietruszka A.J., Rhodes J.M., Swanson K. Magmatic processes during the prolonged Pu'u O'o eruption of Kilauea volcano, Hawaii. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. N 7. P. 967–990.

Getahun A., Reed M.H., Symonds R. Mount St. Augustine volcano fumarole wall rock alteration: mineralogy, zoning, composition and numerical models of its formation process. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1996**. Vol. 71. P. 73–107.

Good A.D.T. Oxidation of natural olivines. *Nature*. **1974**. Vol. 248. P. 500–501.

Gualteri A.F., Gemmi M., Dapiaggi M. Phase transformation and reaction kinetics during the temperature induced oxidation of natural olivine. *Amer. Miner.* **2003**. Vol. 88. P. 156–1574.

Haggerty S.E., Baker I. The alteration of olivine in basaltic and associated lavas. Part I: high-temperature alteration. *Contrib. Miner. Petrol.* **1967**. Vol. 16. P. 233–257.

Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.* **2009**. Vol. 177. P. 941–948.

Horwell C.J., Williamson B.L., Llewellyn E.W., Danby D.E., Le Blond J.S. The nature and formation of cristobalite at the Soufriere Hills volcano, Montserrat: implications for the petrology and stability of silicic lava domes. *Bul. Volcanol.* **2013**. Vol. 75. N 3. P. 696.

Hughes J.M., Stoiber R.E. Vanadium sublimates from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1985**. Vol. 24. N 3–4. P. 283–291.

Hughes J.M., Drexler J.W., Campana C.F., Malinconico M.L. Howardevansite, $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. N 1–2. P. 181–186.

Iishi K., Okamoto K., Kadomi M. Formation of laihunite from Fe-(Mg,Co,Mn,Ca) olivines. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*. **1989**. Vol. 8. P. 345–356.

Kamenetsky V.S., Belousov A., Sharygin V.V., Zhitova L.M., Ehrig K., Zelenski M.E., Chaplygin I., Yudovskaya M.A., Nesterenko P.N., Zakharov S.M. High-temperature gold-copper extraction with chloride flux in lava tubes of Tolbachik volcano (Kamchatka). *Terra Nova*. **2019**. Vol. 31. P. 511–517.

Khisina N.R., Khramov A., Kleshchev A.A., Safroshkin V.Yu. Kinetics of oxidation of olivine $\text{Mg}_{1.78}\text{Fe}_{0.22}\text{SiO}_4$ at 700 °C. *Rep. Acad. Sci.* **1993**. Vol. 333. N 4. P. 498–502 (in Russian).

Khisina N.R., Khramov D.A., Kleshchev A.A., Langer K. Laihunization as a mechanism of olivine oxidation. *Eur. J. Miner.* **1998**. Vol. 10. P. 229–238.

- Kitamura M., Shen B., Banno S., Morimoto N. Fine textures of laihunite, a nonstoichiometric distorted olivine-type mineral. *Miner. Mag.* **1984**. Vol. 69. P. 154–160.
- Kleshchev A.A. Phase and structural transformations of high-magnesian olivine under low-temperature oxidation. *PhD thesis, summary*. Moscow, **1998**. 26 p. (in Russian)
- Knafelc J., Filiberto J., Ferré E.C., Conder J.A., Costello L., Crandall J.R., Dyar M.D., Fredman S.A., Hummer D.R., Schwenger S.P. The effect of oxidation on the mineralogy and magnetic properties of olivine. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 694–702.
- Kohlstedt D.L., Goetze C., Durham W.B., Sande J.V. New technique for decorating dislocations in olivine. *Science*. **1976**. Vol. 191. P. 1045–1046.
- Kolesov B.A., Geiger C.A. Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivine. *Phys. Chem. Miner.* **2004**. Vol. 31. P. 142–154.
- Kondoh S., Kitamura M., Morimoto N. Synthetic laihunite ($v_x\text{Fe}_{2-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}\text{SiO}_4$), an oxidation product of olivine. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 737–746.
- Korzhihinsky D.S. Regularities of the association of minerals in the rocks of the Archean of Eastern Siberia. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1944**. Iss. 61. 112 p. (in Russian).
- Korzhihinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I. Condensate composition and native metals in sublimes of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles. *Geochem. Int.* **1996**. Vol. 34. P. 1057–1064.
- Lacroix A. Les minéraux des fumaroles de l'éruption du Vésuve en Avril 1906. *Bull. Soc. Française Minéral. Cristallogr.* **1907**. Vol. 30. P. 219–266.
- Laihunite Research Group. Laihunite – a new iron silicate mineral. *Geochemica (China)*. **1982**. Vol. 1. P. 105–114.
- Liang Y., Miranda C.R., Scandolo S. Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from ab initio parametrized polarizable force field. *J. Chem. Phys.* **2006**. Vol. 125. <https://doi.org/10.1063/1.2390709>
- Ling Z., Wang A. Spatial distribution of secondary minerals in the Martian meteorite MIL 03346, 168 determined by Raman spectroscopic imaging. *J. Geophys. Res.: Planets*. **2015**. Vol. 120 (6). P. 1141–1159.
- Mackwell S.I. Oxidation kinetics of fayalite Fe_2SiO_4 . *Phys. Chem. Miner.* **1992**. Vol. 19. P. 220–228.
- Martin A.M., Médard E., Devouard B., Keller L.P., Richter K., Devidal J.-L., Rahman Z. Fayalite oxidation processes in obsidian cliffs rhyolite flow, Oregon. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. N 5–6. P. 1153–1164.
- McKeown D.A., Bell M.I., Caracas R. Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg_2SiO_4). *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 980–986.
- Menyailov I.A., Nikitina L.P., Shapar V.N. Geochemical Features of Exhalations of the Great Fissure Tolbachik Eruption. Moscow: Nauka, **1980**. 235 p. (in Russian)
- Minerals (ed. by N.F. Chukhrov). Vol. 3, Iss. 1. Moscow: Nauka, **1972**. 884 p. (in Russian)
- Mironov N.L., Portnyagin M.V. Coupling of redox conditions of mantle melting and copper and sulfur contents in primary magmas of the Tolbachinsky Dol (Kamchatka) and Juan de Fuca Ridge (Pacific Ocean). *Petrol.* **2018**. Vol. 26. P. 145–166.
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption 1975–1976 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian)
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Relicts of post-eruptive activity on the old cones of Tolbachinsky Dol, Kamchatka. *Volcan. Seismol.* **1992**. N 5–6. P. 66–86 (in Russian).
- Nitsan U. Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction. *J. Geophys. Res.* **1974**. Vol. 79. N 5. P. 706 – 711.
- O'Hanley D.S., Wicks F.G. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Canad. Miner.* **1995**. Vol. 33. P. 753–773.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Yurmarinite, $\text{Na}_7(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Cu})_4(\text{AsO}_4)_6$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 905–917.
- Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 305–322.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.V., Shchipalkina N.V., Sandalov F.D., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Rus. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.
- Plechov P. Yu., Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A. Extremely magnesium olivine in igneous rocks. *Rus. Geol. Geophys.* **2018**. Vol. 59. N 12. P. 1702–1717.
- Putnis A. Electron petrography of high-temperature oxidation in olivine from Rhum layered intrusion. *Miner. Mag.* **1979**. Vol. 43. P. 243–246.
- Rietmeijer F.M. Cellular precipitates of iron oxide in olivine in a stratospheric interplanetary dust particle. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 877–885.
- Russo M. Minerali di formazione fumarolica della grande eruzione Vesuviana del 1906. Napoli, **2006**. 39 p.

Serafimova E.K., Semenova T.F., Sulimova N.V. Minerals of copper and lead of ancient fumarole fields of Mount 1004 (Kamchatka). *Volcan. Seismol.* **1994**. N 3. P. 35–49 (in Russian).

Shabynin L.I. Formation of Magnesian Skarns. Moscow: Nauka, **1973**. 214 p. (in Russian)

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Sidorov E.G. A new mineral ferrisanidine, $K[Fe^{3+}Si_3O_8]$, the first natural feldspar with species-defining iron. *Minerals*. **2019a**. Vol. 9. N 12. Paper 770.

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Zubkova N.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Natural forsterite strongly enriched by arsenic and phosphorus: chemistry, crystal structure, crystal morphology and zonation. *Phys. Chem. Miner.* **2019b**. Vol. 46. N 9. P. 889–898.

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

Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Sidorov E.G. Unusual silicate mineralization in fumarolic sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia – Part 2: Tectosilicates. *Eur. J. Miner.* **2020b**. Vol. 32. N 1. P. 121–136.

Shchipalkina N.V., Vereshagin O.S., Pekov I.V., Belakovsky D.I., Koshlyakova N.N., Shilovskikh V.V., Pankin D.V., Britvin S.N., Sandalov F.D., Sidorov E.G. Ryabchikovite, $CuMg(Si_2O_6)$, a new pyroxene group mineral, and some genetic features of natural anhydrous copper silicates. *Amer. Miner.*, in press. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8620>

Sigurdsson H., Brown G.M. An unusual enstatite-forsterite basalt from Kolbeinsey Island, North of Iceland. *J. Petrol.* **1970**. Vol. 11. N 2. P. 205–220.

Smith W.W. Pseudomorphs after olivine in Markle basalt. *Miner. Mag.* **1952**. Vol. 32. P. 324–331.

Stoiber R.E., Rose W.I. Fumarole incrustations at active Central American volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1974**. Vol. 38. P. 495–516.

Symonds R.B. Scanning electron microscope observations of sublimates from Merapi Volcano, Indonesia. *Geochem. J.* **1993**. Vol. 27. P. 337–350.

Tamada O., Shen B., Morimoto N. The crystal structure of laihunite $v_{0.4}Fe^{2+}Fe_{0.8}^{3+}SiO_4$ – nonstoichiometric olivine-type mineral. *Miner. J.* **1983**. Vol. 11. P. 382–391.

Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C., Lunzheva E., Cortes A., Armenta M.A. Chemistry and mineralogy of high-temperature gas discharges from Colima volcano, Mexico. Implications for magmatic gas-atmosphere interaction. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2001**. Vol. 108. P. 245–264.

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

The Tolbachik Fissure Eruption 2012–2013 (eds. by E.I. Gordeev and N.L. Dobretsov). Novosibirsk: SB RAS, **2017**. 421 p. (in Russian).

Tomiooka N., Morlok A., Koike C., Kohler M., Grady M. Laihunite in planetary materials an FTIR and TEM study of oxidized synthetic and meteoritic Fe-rich olivine. *J. Miner. Petrol. Sc.* **2012**. Vol. 107. P. 157–166.

Tribaudino M., Mantovani L., Bersani D., Lottici P.P. Raman spectroscopy of (Ca,Mg)MgSi₂O₆ clinopyroxenes. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1339–1347.

Turchkova A.G., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G., Britvin S.N. Manganese mineralization in fumarole deposits at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *IX International symposium “Mineral Diversity: Research and Preservation”*. Sofia, **2017**. P. 9.

Vasiliev Yu.R., Zolotukhin V.V. Ultrabasic pegmatoids of some olivinite intrusions of the north of the Siberian platform. *Mat. on genetic and experimental miner.* **1975**. Vol. 8. P. 237–263 (in Russian).

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

Volynets O.N., Flerov G.B., Khrenov A.P., Ermakov V.A. Petrology of volcanic rocks of the fissure Tolbachinsky eruption of 1975. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1976**. Vol. 228. N 6. P. 1419–1422 (in Russian).

Volynets O.N., Flerov G.B., Andreev V.N. Petrochemistry, geochemistry and questions of genesis of the GTFE rocks 1975–1976. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 238. N 4. P. 940–943 (in Russian).

Wu T., Kohlstedt D.L. Rutherford backscattering spectroscopy study of (Mg,Fe)₂SiO₄. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1988**. Vol. 71. N 7. P. 540–545.

Zambonini F. Mineralogia Vesuviana. *Atti R. Ace. Sc. Fis., Mat. Ser. 2*. **1910**. Vol. 14/7. P. 1–386.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17. P. 107–118.

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovsky D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $Cu_3(VO_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. P. 475–481.

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

ПОБЕДИТЕЛИ В НОМИНАЦИИ “МИНЕРАЛ ГОДА” (2014–2021 гг.): ВКЛАД В МИНЕРАЛОГИЧЕСКУЮ КРИСТАЛЛОГРАФИЮ

© 2023 г. Почетный член Д. Ю. Пушаровский*

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

**e-mail: dmitp01@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 10.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Рассмотрены главные особенности минералов, открытых в период 2014–2021 гг. и ставших победителями конкурса “Минерал года”, учрежденного ММА в 2014 г. В посвященных им публикациях детально описаны усложняющие реальную структуру явления (мереланиит), проанализировано необычное сочетание химических элементов (сиборгит), выявлены фрагменты, ранее установленные лишь в синтетических неорганических кристаллах (офирит, чанабаяит, боярит). Особое внимание обращено на индикаторную роль этих минералов при воссоздании физико-химических условий, сопутствующих их кристаллизации, а также на их позицию в соответствующих трансформационно-генетических рядах. Для нового W-минерала тюита предложенная модель образования подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: новый минерал, кристаллическая структура, структуры Кеггина, триазолатный анион, пористые каркасы, уранил-сульфатные кластеры

DOI: 10.31857/S0869605523030061, **EDN:** XGXLHR

ВВЕДЕНИЕ

Международная минералогическая ассоциация (ММА), учрежденная в 1958 г., – крупнейшая организация, способствующая развитию минералогии. В нее входят 39 минералогических обществ и групп из стран, расположенных на всех континентах. ММА – член Международного союза геологических наук (IUGS), тесно связана с Международным союзом кристаллографов (IUCr), участник ряда многолетних программ и проектов, поддержанных ЮНЕСКО.

Предыдущий 2022-й год был объявлен ММА всемирным годом минералогии, подчеркивая ее значение в повседневной жизни людей на планете. Безусловно, минералогия – одна из наиболее древних областей знаний, но она по-прежнему продолжает играть ключевую роль в развитии представлений о строении вещества, тем самым способствуя прогрессу многих наук и технологий.

Объявление года минералогии совпало с двухсотлетием кончины одного из основоположников современной минералогии и кристаллографии Рене Жюста Гаюи. В 1822 г. были опубликованы две его важнейшие работы – “Трактат о минералогии” и “Трактат о кристаллографии”. Случайно разбив кристалл кальцита, Гаюи открыл, что его фрагменты обладали совершенно одинаковой формой, и это наблюдение позволило ему обосновать главное положение его теории строения кристаллов. В 1802 г. по указу Наполеона Р.-Ж. Гаюи возглавил кафедру минералогии в Музее естественной истории в

Париже. Именно Гаюи впервые предложил характеризовать грани кристалла отрезками, отсекаемыми ими на координатных осях, и показал, что отношения этих отрезков равны отношению целых небольших чисел (закон целочисленных индексов граней).

В 2014 г. ММА учредило новую номинацию под названием “Минерал года”. Это звание присваивается комиссией по новым минералам, их названиям и классификации (Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC)) за вдохновляющее на новые поиски открытие, свидетельствующее о неутомимом и упорно проведенном исследовании. Эта комиссия ежегодно утверждает свыше 100 новых минералов из гораздо большего числа поступающих со всех частей света заявок, а общее число известных по данным на март 2023 г. минеральных видов достигло 5914 (Updated list..., 2023). Выбор победителя – всегда непростая задача, решение которой предполагает серьезную работу экспертного совета CNMNC, заслуживающего глубокую благодарность минералогического сообщества.

Открываемые новые минералы, как правило, представляют собой экзотические соединения, а их структуры расширяют научные представления о формах концентрации химических элементов в природе. Неслучайно, что Периодический закон появился в результате изучения Д.И. Менделеевым состава и химии минералов. В образовании минералов принимают участие 72 из 118 известных химических элементов. По данным В.Г. Кривовичева и М.В. Чарыковой (2015) по числу минеральных видов (указаны в скобках) лидируют следующие элементы: кислород (4041), водород (2755), кремний (1448), кальций (1139), сера (1025), алюминий (960), железо (917), натрий (914), медь (616), фосфор (580), мышьяк (575) и магний (550) (Кривовичев, Чарыкова, 2015).

Открываемые в настоящее время минералы образуют микрозерна, в отличие от основных породообразующих минералов с широкими областями устойчивости. Вместе с тем, именно они нередко оказываются индикаторами особых условий порождающих их минералообразующих систем. Согласно работе (Biagioni et al., 2022), чтобы получить вполне убедительные представления о большинстве геологических явлений, происходящих на нашей планете, достаточно охарактеризовать около десяти–двенадцати минералов. Однако именно редкие минералы помогают полнее воссоздать всесторонний сценарий динамических процессов на Земле. Другими словами, на основе хорошо известных породообразующих минералов можно разработать, безусловно, правильную, но недостаточно исчерпывающую модель их генезиса. Например, распространенный сульфид пирит формируется в условиях наибольшего в сравнении с другими минералами числа минералообразующих сред и, соответственно, он вряд ли поможет в оценке физико-химических условий кристаллизации вмещающих его пород. Наоборот, редкие минералы проливают свет на многие особенности геологических процессов, позволяя лучше понять и расширить представления об их проявлении и природе, а также и о том, откуда взялась жизнь. Поэтому, исследователи в ряде стран охотятся за находками новых и редких минералов и, как отмечал вице-президент ММА академик Н.П. Юшкин (1936–2012): “*Наиболее информативным показателем развития минералогии является число известных ей минеральных видов*” (Юшкин, 1999). Таким образом, каждое открытие нового минерала воспринимается минералогическим сообществом как важное событие.

На геологическом факультете МГУ все последние десятилетия ведется активная работа, результатом которой является открытие и характеристика условий образования, свойств и структуры новых и редких минералов. Их число в настоящее время превысило 250, а полученные результаты все чаще упоминаются в ежегодных отчетах Президента РАН. Соответственно, минералы, которые выделены в качестве минералов года, вызывают особый интерес. Их обзору посвящена эта статья.

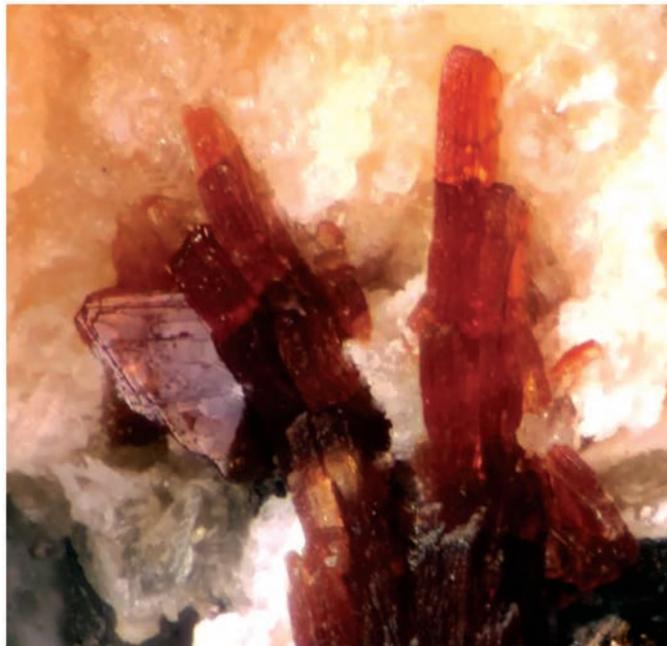


Рис. 1. Кристаллы офирита. Поле зрения 1.4 мм (Kampf et al., 2014).

Fig. 1. Crystals of ophirite. Field of view 1.4 mm (Kampf et al., 2014).

МИНЕРАЛЫ ГОДА В ПЕРИОД С 2014 ПО 2021 гг.

Офирит – минерал 2014 г.

Впервые звание минерала года в 2014 г. было присвоено офириту $\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fe}^{3+}\text{W}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$, найденному в шахте округа Офир, штат Юта, США и описанному группой минералогов во главе с А.Р. Кампфом из музея Естественной истории Лос Анжелеса. Офирит образует оранжево-коричневые таблитчатые кристаллы до 1 мм длиной (рис. 1) (Kampf et al., 2014).

Офирит – первый минерал, содержащий вакантно-дефектные анионные октаэдрические комплексы, близкие к установленным в структурах Кеггина. Это послужило главным основанием для присуждения ему звания Минерал года. Общая формула анионов Кеггина $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, где гетероатомы X – P, Si или B, а M – чаще всего атомы молибдена и вольфрама. В структурах Кеггина подобные комплексы образованы 12 октаэдрами, а в офирите – девятью (рис. 2). С уменьшенным количеством октаэдров связано название вакантно-дефектных комплексов офирита.

Структуры Кеггина – наиболее стабильные формы полиоксометаллатов, применяемых в качестве катализаторов в ряде химических процессов, и самые известные структурные формы гетерополикислот. Недавно проведенный анализ строения полиоксометаллатных комплексов в 42 минералах выявил 15 различных типов характерных для них наноразмерных кластеров (Krivovichev, 2020). Как правило, минералы этого класса обладают сложными структурами. Согласно (Krivovichev, 2020), эвингит $\text{Mg}_8\text{Ca}_8(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_{30}\text{O}_4(\text{OH})_{12}\cdot 138\text{H}_2\text{O}$ и моррисонит $\text{Ca}_{11}(\text{As}^{3+}\text{V}_2^{4+}\text{V}_{10}^{5+}\text{As}_6^{5+}\text{O}_{51})_2\cdot 78\text{H}_2\text{O}$ среди всех минералов обладают самыми сложными структурами. Их изучение стало возможно на основе применения современных аппаратных методов и новых про-

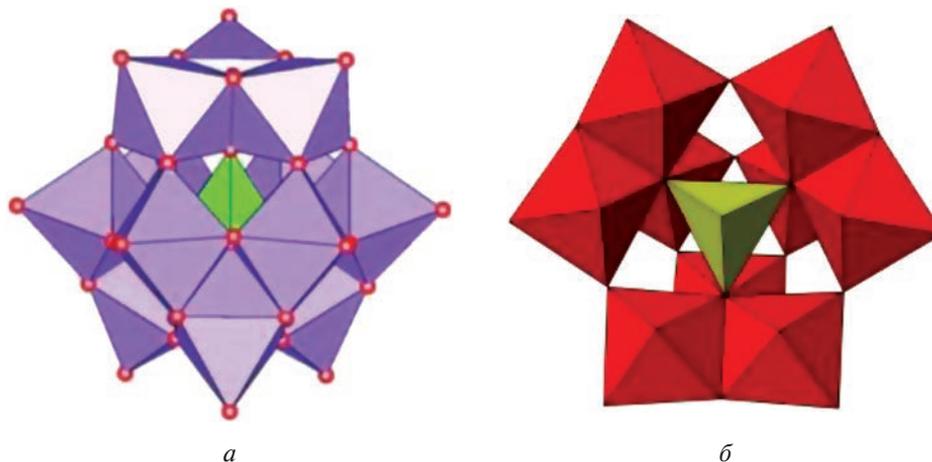


Рис. 2. Полианион $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ из 12 М-октаэдров в структурах Кеггина. В центре – гетероатом X в тетраэдрической координации (а). Полианион $^{[4]}\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34}$ из девяти WO_6 октаэдров в структуре офирита (Kampf et al., 2014). Желтым цветом выделен FeO_4 тетраэдр (б).

Fig. 2. The polyanion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ formed by 12 M-octahedra in Keggin structures. Heteroatom X in the tetrahedral coordination is located in its centre (a). The polyanion $^{[4]}\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34}$ formed by nine WO_6 octahedra in ophirite structure (Kampf et al., 2014). Yellow is FeO_4 tetrahedron (b).

граммных комплексов. Поэтому более 80% соответствующих минеральных видов были исследованы в течение двух последних десятилетий.

Структура офирита представлена на рис. 3. Она состоит из октаэдрического слоя $[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2]$, зажатого между двумя анионами Кеггина из девяти WO_6 октаэдров, и расположенного в центре поливольфрамового кластера FeO_4 тетраэдра. Формула этого анионного комплекса – $\{^{[6]}\text{Zn}_2^{[6]}\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2(^{[4]}\text{Fe}^{3+}[6]\text{W}_9^{6+}\text{O}_{34})_2\}^{12-}$. Баланс зарядов в структуре офирита достигается внедрением в структурные полости Mg- и Ca-октаэдров и молекул воды $\{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_4[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}^{12+}$.

Офирит был найден в подземной шахтной выработке около кальцитовых пещеры, известной присутствием микрокристаллов шеелита. В отличие от других шахт данного округа с преобладанием оксидов в этой шахте установлены преимущественно сульфидные минералы. Источником офирита явился прожилок 6 см шириной и 1 м длиной, окруженный узкой зоной, которая содержит широкий набор минералов с преобладанием ряда сульфидов, апатита и более редкого флюорита. Преобразование сульфидов в окислительном процессе происходит на поздней стадии минералообразования. Подтверждением этого служат результаты спектроскопического исследования, установившего, что все катионы в офирите находятся в высоко окисленном состоянии: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Sb^{5+} и W^{6+} . Находка офирита указывает на природные условия, в которых возможно формирование анионов Кеггина, подтверждая, что другие представители этого класса минералов могут быть открыты и в дальнейшем.

Чанабаяит – минерал 2015 г.

Следующим номинантом конкурса “Минерал года” стал чанабаяит, $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_4$, открытый группой российских исследователей во главе

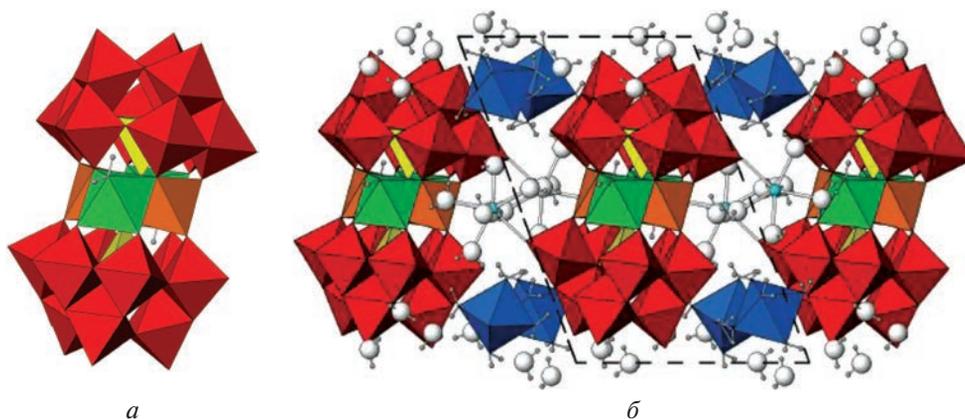


Рис. 3. Основная структурная группировка офирита $\{Zn_2Mn_2^{3+}(H_2O)_2\}([{}^4Fe^{3+}[{}^6]W_9^{6+}O_{34})_2\}^{12-}$ (а). Она образована двумя вакантно-дефектными анионами Кеггина, между которыми расположены прослой из четырех октаэдров. Красным цветом выделены WO_6 октаэдры, коричневым и зеленым – $Mn^{3+}O_6$ и $ZnO_5(H_2O)$ октаэдры, соответственно. В центре полианиона из WO_6 октаэдров можно заметить выделенный желтым цветом FeO_4 тетраэдр (а). Проекция структуры вдоль $[100]$ (б). Расположенные в полостях $Mg(H_2O)_6$ октаэдры выделены синим цветом, в Са-полиэдрах $[Ca(H_2O)_6O]$ атомы Са – зеленые кружки, а молекулы воды – крупные шары. Кроме них показаны не участвующие в полиэдрах молекулы воды (Kampf et al., 2014).

Fig. 3. The basic structural unit $\{Zn_2Mn_2^{3+}(H_2O)_2\}([{}^4Fe^{3+}[{}^6]W_9^{6+}O_{34})_2\}^{12-}$ in ophirite (а). It is formed of two trilacunary Keggin units sandwiching the octahedral layer of four octahedra. Red polyhedra are WO_6 octahedra, brown and green – $Mn^{3+}O_6$ and $ZnO_5(H_2O)$ – octahedra, respectively. FeO_4 tetrahedron (yellow color) is located in the centre of polyanion formed by WO_6 octahedra (а). Atomic arrangement of ophirite down $[100]$ (б). For the interstitial unit, $Mg(H_2O)_6$ octahedra are shown in blue, and the $[Ca(H_2O)_6O]$ polyhedra are shown as ball and stick: small green circles are Ca atoms and large circles are H_2O molecules. Isolated water molecules of the interstitial unit are also shown (Kampf et al., 2014).

с Н.В. Чукановым в органических отложениях на склоне горы Пабельон де Пика около поселка Чанабая в округе Тарапака на севере Чили (Чуканов и др., 2015; Zubkova et al., 2016). Этот необычный органометаллический минерал является первым природным соединением, в структуре которого содержится 1,2,4-триазолатный анион $(N_3C_2H_2)^-$ (рис. 4, а). Чанабаяит образует несовершенные призматические до игольчатых кристаллы размерами до $0.05 \times 0.1 \times 0.5$ мм, преимущественно собранные в группы радиальных сростаний и пучков размером до 1 мм в поперечнике (рис. 4, б).

Чанабаяит рассматривается как представитель триазолов – органических соединений класса гетероциклов. В структуре чанабаяита, как и в других соединениях этого типа, они имеют форму пятерных колец с тремя атомами азота и двумя атомами углерода. Существует два изомера триазола. Один из них – 1,2,3-триазол, в котором три атома азота в пятерном кольце не разделены атомами углерода, и второй – 1,2,4-триазол, в кольцах которого два атома азота отделены от третьего атомом углерода (рис. 5). Соответственно, триазолатные анионы чанабаяита относятся ко второму типу изомеров триазола.

В структуре чанабаяита (рис. 6, а) выделяются колонки, параллельные $[010]$, из связанных по вершинам $Cu(1)$ -октаэдров. Их контакт с одиночными $Cu(2)$ -октаэдрами осуществляют триазолатные анионы, которые связаны между собой вдоль b -оси водородными связями (рис. 6, б).

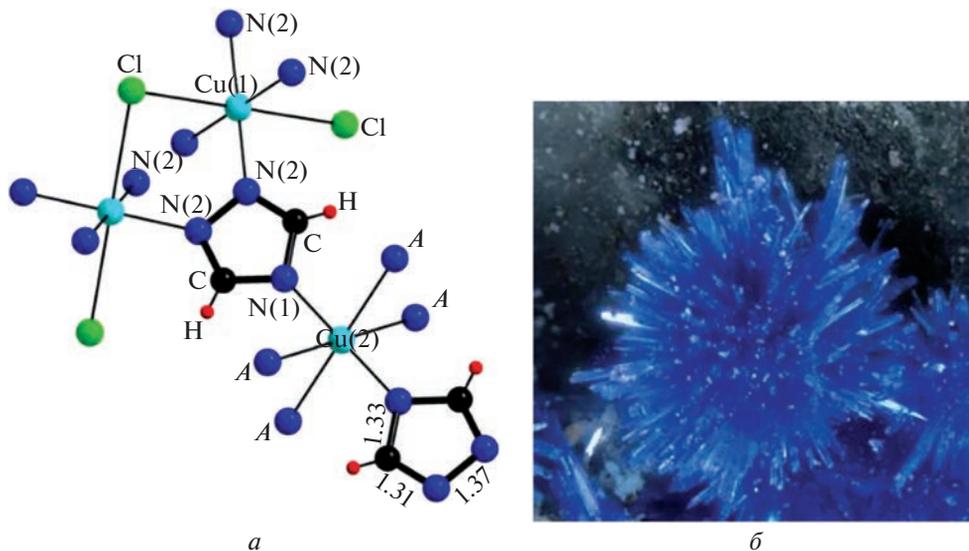


Рис. 4. Основной фрагмент структуры чанабаяита, объясняющий связь между полиэдрами Cu^{2+} катионов. А-позиции заняты замещающими друг друга различными компонентами [$A = (\text{NH}_3)_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{0.125}(\text{OH})_{0.075}\text{Cl}_{0.175}$] (а) (Чуканов и др., 2015). Кристаллы чанабаяита темно-синего цвета (б).

Fig. 4. The basic fragment of chanabayaite structure illustrating the coordination framework of Cu^{2+} ions; A site is occupied with different components statistically replacing each other [$A = (\text{NH}_3)_{0.50}(\text{H}_2\text{O})_{0.125}(\text{OH})_{0.075}\text{Cl}_{0.175}$] (а) (Chukanov et al., 2015). Deep-blue crystals of chanabayaite (б).

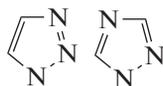


Рис. 5. Изомеры триазолов. Слева – 1,2,3-триазол; справа – 1,2,4-триазол.

Fig. 5. Isomers of triazoles. Left – 1,2,3-triazole; right – 1,2,4-triazole.

Чанабаяит рассматривается как мост между геосферой и биосферой, поскольку он образуется на контакте отложений гуано, являющихся источником углерода и азота, и содержащего халькопирит габбро, с которым связано присутствие в его составе меди. Вместе с чанабаяитом было описано несколько азот-содержащих органических минералов. Среди них химически и структурно ему наиболее близок открытый двумя годами позже триазолит $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В его структуре также содержится цепочка [010] из связанных по вершинам Cu-октаэдров CuN_4Cl_2 , которые через 1,2,4-триазолатные анионы соединены с изолированными Cu-октаэдрами такого же состава. В отличие от чанабаяита в триазолите параллельно цепочкам из октаэдров CuN_4Cl_2 вытянуты колонки из связанных по ребрам октаэдров $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ (рис. 7). При этом чанабаяит оказывается продуктом замещения триазолита в результате выщелачивания Na, а также частичной потери Cl и обезвоживания (Чуканов и др., 2015; Zubkova et al., 2016; Chukanov et al., 2018).

Таким образом, минералы, удостоенные звания минералов года в 2014–2015 гг., привлекли внимание в первую очередь благодаря присутствию в их структурах атомных группировок, ранее установленных исключительно в синтетических соединениях.

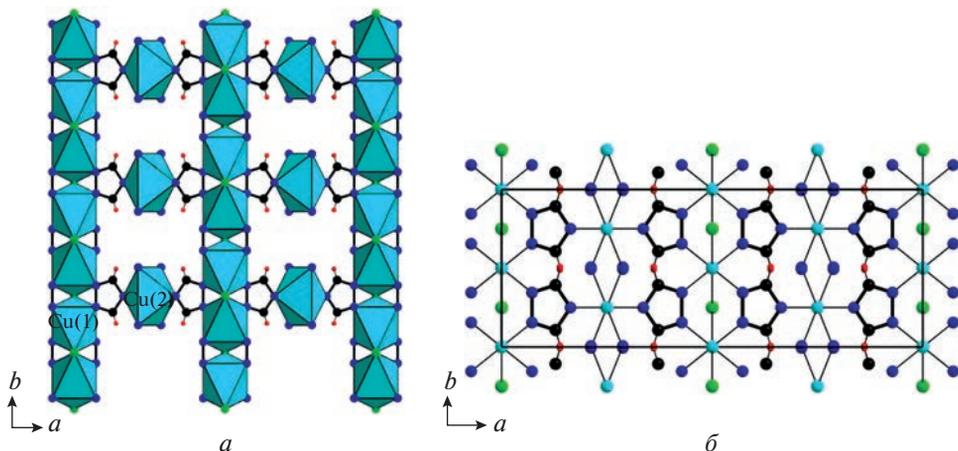


Рис. 6. Структура чанабаяита в проекции вдоль [001]: *a* – связанные по вершинам октаэдров Cu(1) через триазолатные анионы объединяются с октаэдрами Cu(2); *b* – та же проекция с выделенными атомными позициями. Голубые шары – атомы Cu, зеленые – атомы Cl, синие – атомы N, черные – атомы C, красные – положения протонов.

Fig. 6. Crystal structure of chanabayaite projected onto (a) *ab* plane: *a* – the 1,2,4-triazolate anions connect the Cu(1) octahedra with shared vertices with Cu(2) octahedra; the atomic sites in the same projection (*b*). Light blue balls – Cu atoms, green – Cl atoms, deep blue – N atoms, black – C atoms, red – H atoms.

Мереланиит – минерал 2016 г.

В 2016 г. минералом года был признан мереланиит, $\text{Mo}_4\text{Pb}_4\text{VSbS}_{15}$, найденный в танзанитовой шахте рудника Мерелани на северо-востоке Танзании (Jaszczak et al., 2016). Танзанит – драгоценный камень, сине-фиолетовая V-содержащая разновидность цоизита (рис. 8), одного из членов группы эпидота. В исследовании мереланиита участвовал международный коллектив минералогов из США, Великобритании и Италии во главе с Дж. Яшаком из Мичиганского технологического университета. Минерал сформировался в рудах, богатых ванадием, под воздействием температуры около 1000 °C и давления 1–1.2 ГПа. Он представляет собой тонкие черные иглы, растущие на других минералах. Характерная особенность, по которой исследователи опознали минерал как ранее неизвестный, – “сульфидные усы”, темно-серые нитевидные кристаллы длиной до нескольких миллиметров (рис. 9).

Структура состоит из псевдо-гексагональных (*H*) подобных молибдениту MoS_2 слоистых блоков, чередующихся вдоль оси [001] с псевдо-тетрагональными (*Q*) сходными с галенитом PbS слоистыми пакетами (рис. 10). По дифракционным снимкам установлено, что оба типа модулей *Q* и *H* в действительности обладают триклинной симметрией с пространственной группой *C1* или *C-1*. Подобно явлению, наблюдаемому в серпентиновых минералах, размерное несоответствие между ними сопровождается сворачиванием обоих блоков в сигарообразные трубки (рис. 11). Модули MoS_2 и PbS – основные структурные элементы мереланиита. Кроме Mo, Pb и S в его составе по данным электронно-зондового анализа участвуют небольшие количества ванадия и сурьмы. Пересчет его результатов с учетом обоснованной структурной модели позволил допустить вхождение атомов Sb в Pb-октаэдры, а V – не только в них, но и в тригональные призмы с центральным атомом молибдена.

Цилиндрическая форма кристаллов мереланиита послужила основанием рассматривать его в качестве нового представителя группы цилиндрита $\text{Pb}_3\text{Sn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$. Своё название этот минерал получил за необычную форму – в то время как многие минера-

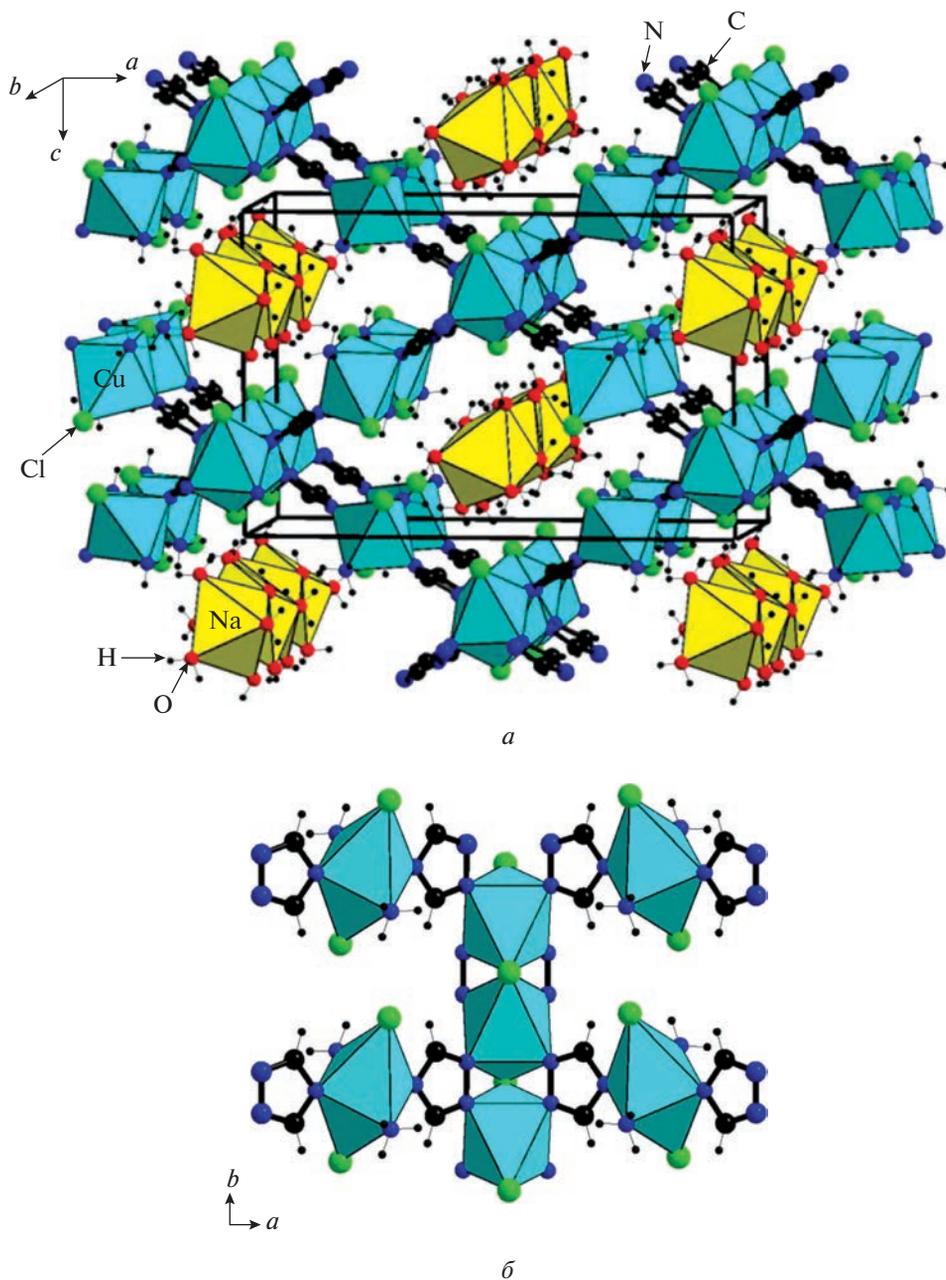


Рис. 7. Общий вид структуры триазолита (а). Взаимное расположение цепочек из связанных по вершинам и изолированных октаэдров CuN_4Cl_2 , объединенных 1,2,4-триазолатными анионами (б) (Chukanov et al., 2018).

Fig. 7. The crystal structure of triazolite (a). The mutual alignment of the zig-zag chain of Cu-centred octahedra and isolated Cu-centred octahedra CuN_4Cl_2 connected via 1,2,4-triazolate anions (b) (Chukanov et al., 2018).



Рис. 8. Кристалл танзанита из Мерелани.

Fig. 8. Crystal of tanzanite from Merelani.

лы обладают огранкой, кристаллы цилиндрита больше похожи на трубки. Помимо него в эту группу также входят абрамовит $Pb_2SnInBiS_7$ и франкеит $Pb_5Sn_3Sb_2S_{14}$.

Среди родственных цилиндриту минералов мереланиит – первый Мо-доминантный представитель. В нем впервые описана тригонально-призматическая координация катионов в *H*-слоях. Примечательно и то, что его находка связана с известным месторождением, где на протяжении 50 лет ведется добыча драгоценного камня танзанита.

Роулиит – минерал 2017 г.

Роулиит, номинант 2017 г., – минерал сложного состава – $[Na(NH_4, K)_9Cl_4][V_2^{5+,4+}(P, As)O_8]_6 \cdot n[H_2O, Na, NH_4, K, Cl]$. Он был найден в подземном туннеле заброшенной шахты в Аризоне США (Kampf et al., 2017). Черные кубооктаэдрические кристаллы роулиита образуют налеты на зеленых скоплениях моттрамита $PbCuVO_4(OH)$ (рис. 12). Как и состав, структура роулиита служит иллюстрацией современных аналитических возможностей и с этим в основном связана его номинация в качестве минерала 2017 г.

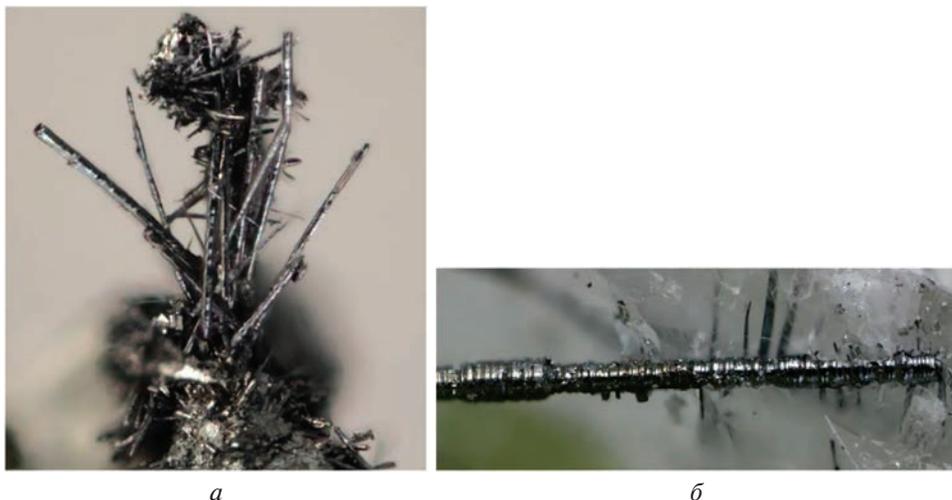


Рис. 9. Пучок нитевидных кристаллов мереланиита (*a*). 5-миллиметровая нить (“ус”) мереланиита с переменным диаметром, максимальное значение которого в наиболее широкой части – 0.18 мм (*б*) (Jaszczak et al., 2016).

Fig. 9. Optical photographs of merelaniite. The bundle of merelaniite whiskers (*a*); 2.5-mm section of a 5-mm-long merelaniite whisker (maximum diameter 0.18 mm) (*b*) (Jaszczak et al., 2016).

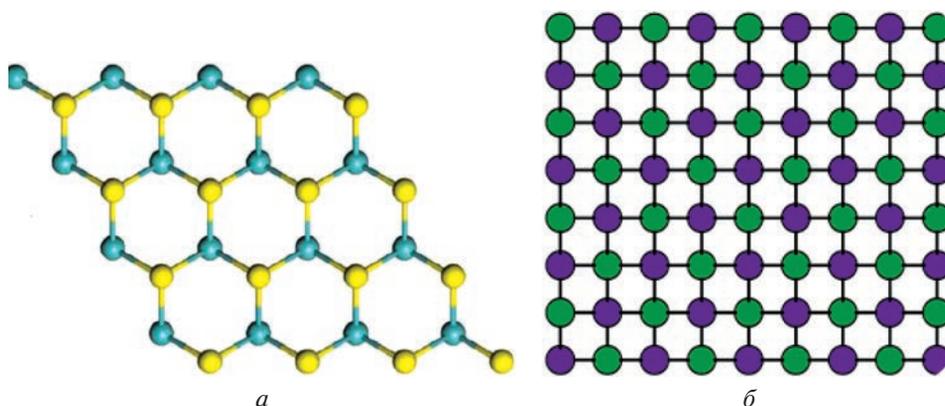


Рис. 10. Формализованные проекции (001) молибденито-подобных (*a*) и галенито-подобных (*б*) модулей (псевдо-гексагональных *H* и псевдо-тетрагональных *Q* соответственно). На рис. *a* голубые шары – атомы Mo, а желтые – атомы S. На рис. *б* фиолетовые шары – атомы Pb, а зеленые – атомы S.

Fig. 10. The formalized projections (001) MoS₂-like (*a*) and PbS-like (*b*) modules (pseudo-hexagonal *H* and pseudo-tetragonal *Q*, respectively). In fig. *a* the blue balls – Mo atoms, yellow balls – S atoms; in fig. *b* violet balls – Pb atoms, green – S atoms.

В науке о материалах под названием полиоксометалаты хорошо известны мезопористые материалы, содержащие в полостях солевые молекулы. Структуры многих из них содержат полиоксованадатные комплексы [V₄O₁₆] и [V₅O₁₇], связанные между собой катионами As⁵⁺. Вместе с тем было совсем непросто увязать с ними роулит с приведенным выше составом. Тем не менее, оказалось, что роулит можно описать как фосфованадат с цеолито-подобным пористым каркасом. Он образован поливана-



Рис. 11. Свернутые в трубки слоистые модули в структуре мереланиита. Снимок получен на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi s 4700 (Jaszczak et al., 2016).

Fig. 11. The curved lamellar (scroll) modules in merelaniite morphology (High Resolution scanning electron microscope Hitachi s 4700) (Jaszczak et al., 2016).

датными комплексами $[V_4O_{16}]^{12-}$, связь между которыми осуществляют тетраэдры $(P,As)O_4$ (рис. 13). Затравками при формировании каркаса служили упорядоченно размещенные в его каналах кластеры $[(NH_4,K)_9Cl_4]^{5+}$, образующие вложенную солевую сетку (рис. 14). Более крупные полости содержат H_2O , NH_4 , Na , K и Cl . Описанный каркас характеризуется как наименее плотный в сравнении с другими представителями минерального царства.

Роулит рассматривается как один из примеров наиболее сложных минералогических объектов с несомненно уникальной кристаллической структурой. Его находка в парагенезисе с относительно низкотемпературными сопутствующими минералами позволяют заключить, что использование солевых затравок при синтезе материалов с пористыми каркасами возможно при температурах много ниже $600^\circ C$.

Кармелтазит – минерал 2018 г.¹

Относительно номинанта конкурса “Минерал года” в протоколе ММА в 2018 г. сказано, что после длительных и обстоятельных обсуждений решено присвоить это звание редкому драгоценному камню. Соревновательная “гонка” была действительно

¹ Стоит отметить, что в научной литературе неоднократно высказывалось достаточно аргументированное мнение, что необычные по своему вещественному составу образования на г. Кармель, откуда в последние годы описан ряд новых минералов, утвержденных КНМНК ММА, в том числе и кармелтазит, на самом деле не имеют отношения к глубинным процессам, а являются техногенными (см., например: Litasov K.D., Kagi H., Bekker T.B. Enigmatic super-reduced phases in corundum from natural rocks: Possible contamination from artificial abrasive materials or metallurgical slags. *Lithos*, 2019, Vol. 340-341, p. 181–190). *Прим. ред.*



Рис. 12. Черные кристаллы роулиита на зеленых кристаллах моттрамита, $\text{PbCuVO}_4(\text{OH})$, и кварца; Поле зрения 0.56 мм в ширину (Kampf et al., 2017).

Fig. 12. Rowleyite crystals (black) on mottramite, $\text{PbCuVO}_4(\text{OH})$, (olive green) and quartz; FOV 0.56 mm across (Kampf et al., 2017).

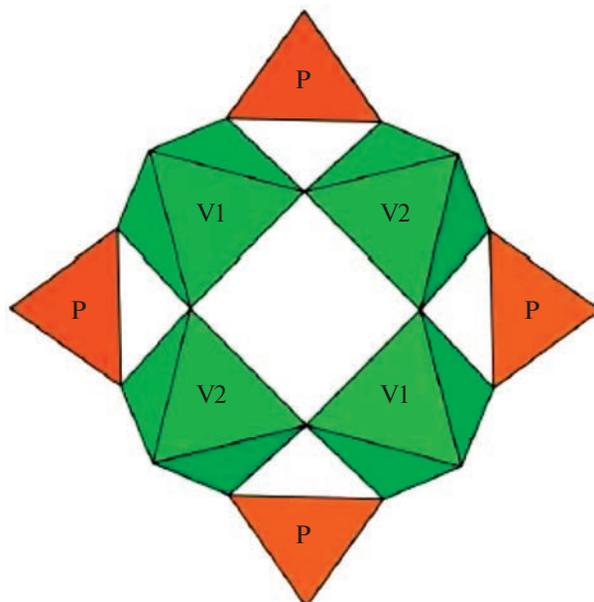


Рис. 13. Комплексы $[\text{V}_4\text{O}_{16}]$, связанные с тетраэдрами $[\text{PO}_4]$ (Kampf et al., 2017).

Fig. 13. Polyhedral representation of $[\text{V}_4\text{O}_{16}]$ unit with attached PO_4 tetrahedra (Kampf et al., 2017).

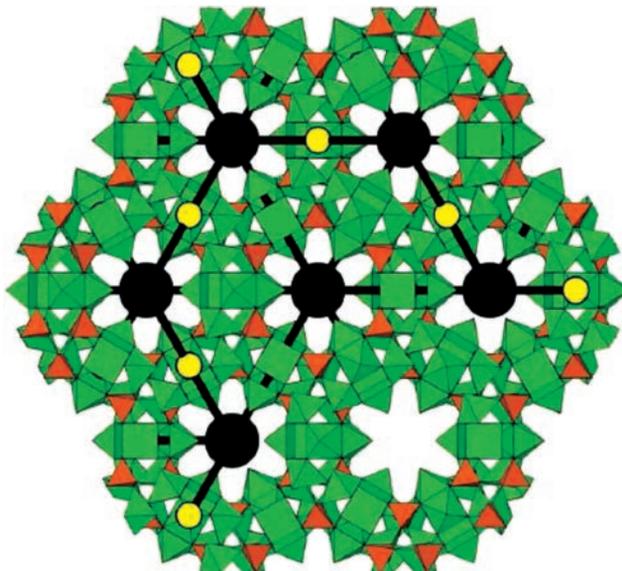


Рис. 14. Цеолитоподобный каркас из комплексов $[V_4O_{16}]$ (зеленый цвет) и тетраэдров $[PO_4]$ (коричневый цвет). Позиции солевых кластеров в каналах структуры обозначены черными кругами, а связывающих их атомов Na – желтыми кружками меньшего размера. Для ясности в правом нижнем углу удалены солевые кластеры и связывающие атомы Na (Kampf et al., 2017).

Fig. 14. Zeolite-like framework formed by $[V_4O_{16}]$ units (green color) and $[PO_4]$ tetrahedra (brown color). The salt cluster are shown in black and linking Na atoms are shown in yellow. To more clearly show all of the components of the framework, the salt clusters and linking Na atoms have been omitted in the lower right portion of each projection (Kampf et al., 2017).

очень жесткой, а победу в ней одержал новый сложный оксид кармелтазит $ZrAl_2Ti_4O_{11}$ (Griffin et al., 2018). Он образует черные включения длиной до 80 мкм в кристаллах голубого корунда из пирокластических пород мелового возраста в ассоциации с аллювиальными отложениями в северо-западной части Израиля (рис. 15). Его название указывает на место находки – гору Кармель и на три главных металла (Ti, Al и Zr) в его составе. Исследованный интернациональным коллективом минералогов во главе с Уильямом Гриффином (Австралия) кармелтазит быстро приобрел известность с одной стороны как “новейший в мире драгоценный камень”, а с другой – как “внеземной минерал с твердостью большей, чем алмаз”.

На самом деле абсолютно земной и не вполне драгоценный кармелтазит содержит в своем составе редкий для геологических обстановок катион Ti^{3+} . Структура кармелтазита отдаленно напоминает плотно упакованную дефектную шпинель с понижением симметрии до ромбической (рис. 16).

В дефектной шпинели $A_{1-x}B_{2+x}O_4$ катионы B занимают не половину октаэдрических пустот, а вплоть до 2/3. В сравнении со стехиометрией шпинели M_9O_{12} формализованная стехиометрия кармелтазита может быть представлена в виде M_7O_{11} , то есть в его составе отсутствует один атом кислорода и два катиона. В итоге нарушается характерная для шпинели кубическая плотнейшая упаковка анионов O (ABCABC) вдоль [111] и в кармелтазите ее алгоритм соответствует ABACBC вдоль [100]. Таким образом два центральных слоя в обоих символах меняются местами и это сопровождается возникновением различной координации у части катионов.

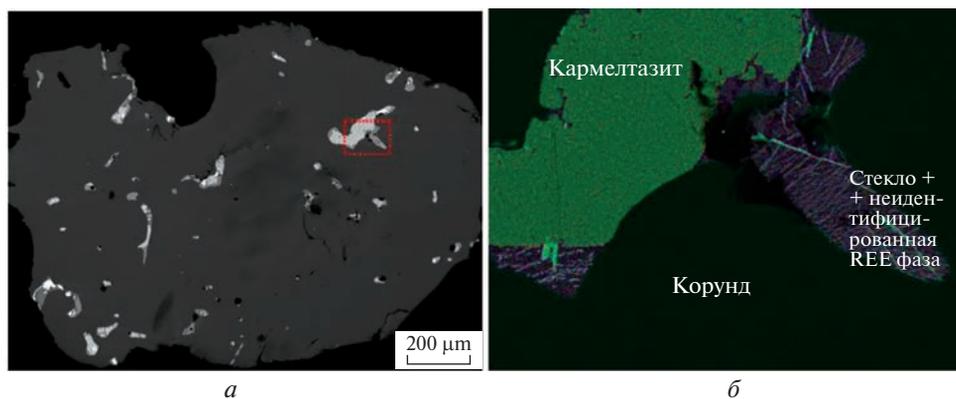


Рис. 15. Включение кармелтазита в корунде: фото в сканирующем электронном микроскопе; масштабная черта – 200 мкм (*a*); карта распределения фаз в красном прямоугольнике на рис. *a* (*b*) (Griffin et al., 2018).
Fig. 15. SEM-BSE image of carmeltaizite (in corundum): scale bar is 200 μm (*a*); phase map of the region highlighted in (*a*) with a red dashed rectangle (*b*) (Griffin et al., 2018).

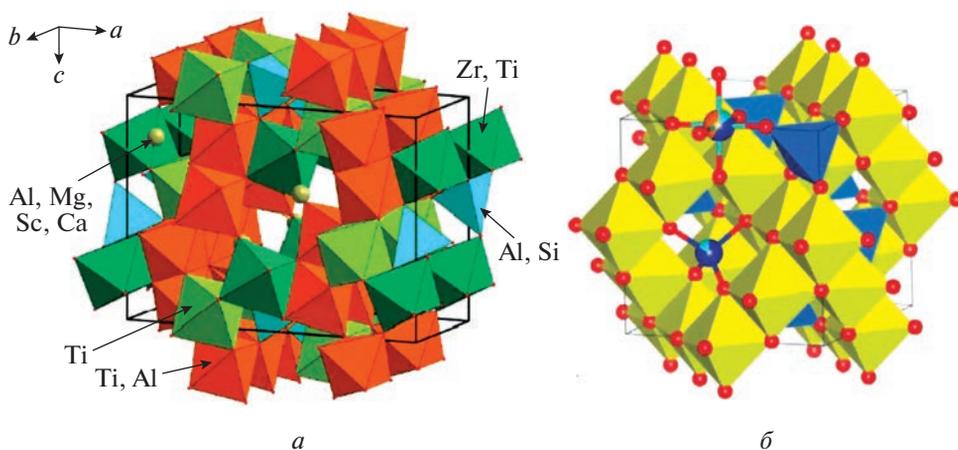


Рис. 16. Структура кармелтазита (*a*) в сравнении со структурным типом шпинели (*b*). На рис. *a* представлен характер распределения катионов в структуре кармелтазита (Griffin et al., 2018).
Fig. 16. The crystal structure of carmeltaizite (*a*) in comparison with spinel structure type (*b*). The cationic distribution in carmeltaizite is shown in (*a*) (Griffin et al., 2018).

Парагенетический анализ кармелтазита и сопутствующих минералов позволил сделать интересные заключения о его генезисе. Прежде всего, стоит отметить, что его тесная связь с корундом допускает возможность кристаллизации кармелтазита на границе земная кора – мантия, то есть на глубине около 30 км при давлении ~1 ГПа. В качестве сопутствующих ему минералов установлены карбиды муассанит SiC, хамрабаевит TiC, а также аморфный углерод. Это может указывать на низкое парциальное давление O₂ и на преобладание среди летучих компонентов, выделяемых из мантии метана CH₄ и водорода. Неслучайно в том же районе недавно был найден кишонит – первый природный гидрид с формулой VH₂ (Bindi et al., 2020).

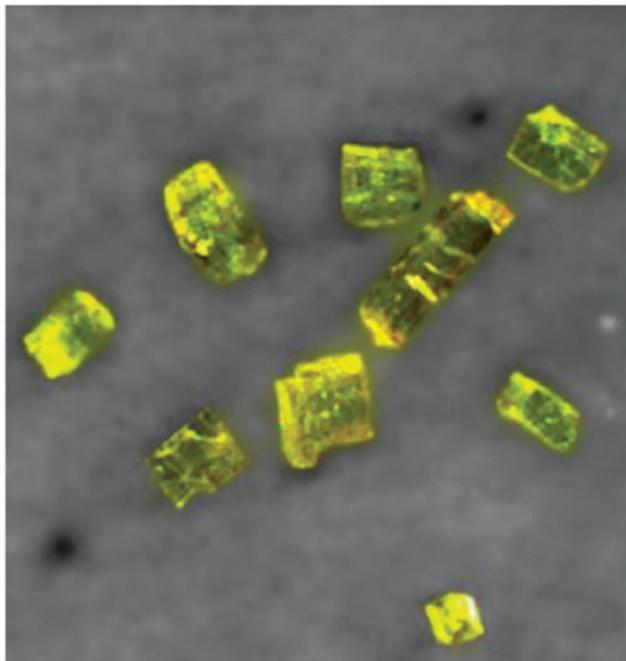


Рис. 17. Желтые кристаллы тьюита размером до 0.5 мм (Guowu et al., 2019).

Fig. 17. Yellow crystals of tewite with the size to 0.5 mm (Guowu et al., 2019).

Тьюит – минерал 2019 г.

Почетное звание Минерала года в 2019 г. было присвоено сложному оксиду тьюиту $K_{1.5}(Te_{1.25}W_{0.25})_{\Sigma 1.5}W_5O_{19}$, открытому Гувю Ли с соавторами из хорошо известной структурной лаборатории Китайского геологического университета в Пекине (Guowu et al., 2019). Тьюит образует зеленовато-желтые уплощенные кристаллы размером не более десятых долей мм (рис. 17).

Монокристалльная рентгеновская съемка выявила, что, несмотря на относительно простой состав, минерал обладает несоразмерно-модулированной структурой (рис. 18).

На полученном снимке обратной решетки вдоль оси c^* заметны слабые сателлитные рефлексы, проиндексировать которые можно, используя три вектора модуляции Q : $q_1 = 0.42c^*$, $q_2 = 0.5c^*$ и $q_3 = 0.085c^*$. Поэтому усредненная модель структуры была скомпонована на основе базисных отражений. Таким образом, выявилось ее подобие со структурным типом гексагональных вольфрамовых бронз (рис. 19).

В структуре тьюита смещенные на $1/2 a$ -трансляции ленты из октаэдров WO_6 укреплены расположенными на их внешних сторонах искаженными октаэдрами TeO_6 , связывающими соседние вдоль b -оси (W,O) -ленты. Причиной асимметрии TeO_6 октаэдров может быть неподеленная электронная пара катиона Te^{4+} . Объединенные по ребрам вдоль a -оси и по вершинам вдоль c -оси TeO_6 октаэдры образуют стенки, параллельные (010) . Частичная заселенность атомов Te допускает наличие вакансий его полиэдров в этих стенках. В каналах гексагонального сечения в двух взаимно исключающих друг друга позициях вдоль c -оси расположены атомы K с частичной заселенностью. Вероятно, что это, как и нарушающие периодичность вакансии TeO_6 ок-

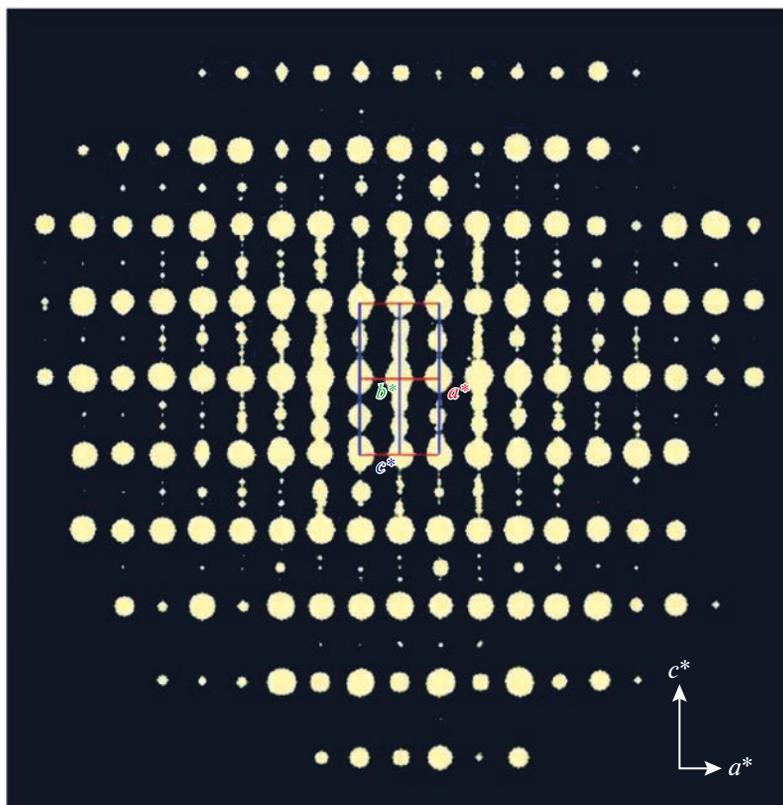


Рис. 18. Фотография обратной решетки тьюита, полученная вдоль b^* -оси. Вдоль c^* -оси хорошо видны слабые спутные рефлексы (Guowu et al., 2019).

Fig. 18. The reciprocal lattice of tewite projected along b^* shows weak satellites distributed along c^* (Guowu et al., 2019).

таэдров — основные причины возникновения несоразмерной модуляции и появления спутных отражений вдоль c^* -оси на рентгенограмме тьюита.

Характеристика тьюита примечательна и тем, что позволила сделать интересные заключения о его генезисе. Он найден в протерозойских монцонитах на территории юго-западного Китая. Вместе с тем его образование скорее может быть связано с кварцево-жильным типом золоторудной минерализации в расположенных поблизости интрузивных основных габброидах. Следствием гидротермальной активности, сопутствующей магматическим и вулканическим процессам, может оказаться обогащение Те ряда минеральных видов. Синтез материалов, относящихся к обширной группе вольфрамовых бронз и в основном характеризующихся тетрагональными или кубическими структурами, происходит при высоких температурах, тогда как гексагональные вольфрамовые бронзы кристаллизуются при более низких температурах. Тьюит — необычный минерал, сформировавшийся в особой геологической обстановке. Возможной причиной его образования могло быть взаимодействие К-полевого шпата с рудными флюидами, содержащими TeO_2 и WO_3 . Высоко-температурные флюиды на стадии золоторудной минерализации обогащены W и Te. Между ними и К-полевым шпатом в кварцевых монцонитах возможна метасоматическая реакция по схеме

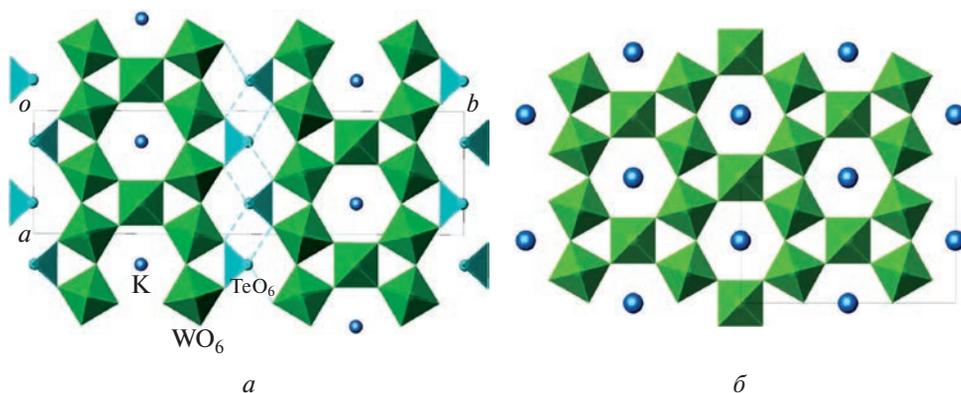


Рис. 19. Структура тьюита в проекции на (001). Искривленные TeO_6 октаэдры (голубой цвет) связывают два соседних фрагмента вольфрамовых бронз, смещенных относительно друг друга на $1/2 a$ -оси (а). Структурный тип гексагональных вольфрамовых бронз (б) (Guowu et al., 2019).

Fig. 19. Crystal structure of tewite projected on (001) (a). The TeO_6 distorted octahedra (blue color) link two slabs of tungsten bronze, which are displaced $1/2 a$ relative to each other (a). Tungsten-oxygen framework in the hexagonal tungsten bronze (b) (Guowu et al., 2019).

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{TeO}_2 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{K}_2\text{Te}_2\text{W}_5\text{O}_{19} + \text{SiO}_2$. Ее вероятность была экспериментально подтверждена авторами работы (Guowu et al., 2019). Оказалось, что используя выделенный из гранита ортоклаз, можно синтезировать тьюит при атмосферном давлении и температуре 700°C . Однако протекающий на глубине процесс природного кристаллогенезиса может оказаться сложнее, а его детали требуют дальнейшего изучения.

Боярит — минерал 2020 г.

Победителем конкурса 2020 г. был назван боярит, $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, также как и минерал 2015 г. — чанабаяит, открытый группой исследователей во главе с Н.В. Чукановым в скоплениях гуано на склоне горы Пабельон де Пика в округе Тарапака на севере Чили. Согласно (Chukanov et al., 2020) он формируется в процессе замещения чанабаяита в контактной зоне между сильно измененными отложениями гуано и содержащими халькопирит амфиболовыми габбро. Боярит образует голубые, мелкозернистые, пористые агрегаты размером до 5 мм в ассоциации с нашатырем, галитом, чанабаяитом, нитратином и редким гидроксидом меди беллоитом $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ (рис. 20).

Структура боярита (рис. 21) уточнена методом Ритвельда, с использованием строения синтетических кристаллов $[\text{Cu}_3(\text{trz})_3(\text{OH})]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{trz} = 1,2,4$ -триазолатный анион $\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2^-$, аналогичный ранее установленным в структурах чанабаяита и триазолита) (Yamada et al., 2011). В центрах связанных между собой в трехмерный каркас фрагментов, изображенных на рис. 21, расположена общая для трех октаэдров Cu^{2+} группа OH^- . Координация катионов Cu^{2+} дополняется связями с двумя атомами Cl и тремя атомами N , участвующими в триазолатных анионах.

Боярит — гипергенный минерал и авторы (Chukanov et al., 2020) рассматривают его в качестве члена трансформационного ряда триазолит $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ чанабаяит $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square)_4 \rightarrow$ боярит $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На первой стадии этой трансформации проис-



Рис. 20. Голубые прерывистые корки боярита на агрегатах нашатыря-галита. Темные участки – тонкие пленки неопределенного оксида Mn. Поле зрения – 7 см в ширину (Chukanov et al., 2020).

Fig. 20. Blue interrupted crusts of bojarite on an aggregate of sal ammoniac–halite. Dark areas are very thin films of an unidentified Mn oxide. Field of view: 7 cm wide (Chukanov et al., 2020).

ходит частичная дегидратация, потеря NaCl и постепенное изменение NH_3 . В результате триазолит замещается чанабаяитом (Chukanov et al., 2018). На второй стадии удаление остатков NH_3 сопровождается гидратацией и таким образом после чанабаяита образуется боярит. При этом отмечается, что 1,2,4-триазолатный анион оказывается наиболее стабильной атомной группировкой в этих минералах.

Сиборгит – минерал 2021 г.

Сиборгит, $\text{LiNa}_6\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, – анонсированный в 2021 г. как новый минеральный вид и завоевавший звание “минерал года”, – был найден и охарактеризован группой исследователей во главе с А. Кампфом в шахте “Голубая Ящерица”, Красный каньон, штат Юта, США (Kampf et al., 2021). Эта шахта широко известна благодаря находкам 22 других новых минералов, не считая сиборгита. Зеленоватожелтые кристаллы сиборгита (рис. 22) выросли на корках гипса, покрытых сверху полиминеральным слоем, преимущественно состоящим из кварца.

Сиборгит – единственный минерал, содержащий в своем составе Li и U, а также редкое сочетание трех различных щелочных металлов. Структура сиборгита (рис. 23) представляет собой новый структурный тип, хотя в ее основе содержится уранил-сульфатный кластер, аналогичный уранил-сульфатному комплексу блюлизардита $\text{Na}_7(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$. Атомы U в сиборгите находятся в 7-ной координации внутри пентагональной бипирамиды. Этот полиэдр очень характерен для U^{6+} . В нем выделяются две укороченные апикальные связи U–O, участвующие в образовании уранильной группы UO_2 (Burns, 2005). Пять экваториальных атомов O связывают SO_4 тетраэдры с UO_7 бипирамидами. Образующиеся уранил-сульфатные кластеры связаны Li- и S-тетраэдрами в ленты, параллельные b-оси (рис. 24). Эти ленты объединены дополнительными SO_4 тетраэдрами в объемные гетерополиэдрические слои (001). К-атомы занимают пустоты внутри слоев, тогда как оставшиеся К-атомы, шесть неэквивалентных Na-атомов и тетраэдры $\text{SO}_3(\text{OH})$ (S6) расположены в межслоевых промежутках.

В отличие от ряда синтетических неорганических кристаллов сиборгит – единственный уранильный минерал, содержащий атомы Li, который является важным

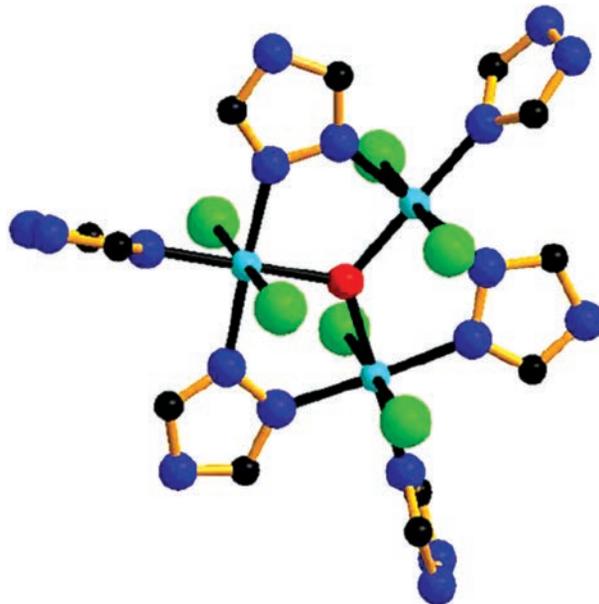


Рис. 21. Основной фрагмент структуры боярита: голубые шары – атомы Cu, красные – O, зеленые – Cl, синие – N, черные – C (Chukanov et al., 2020).

Fig. 21. A basic fragment of the crystal structure of bojarite: Cu atoms are light blue, O red, Cl green, N dark blue and C black (Chukanov et al., 2020).

компонентом его состава. Li-тетраэдры вместе с дополнительными сульфатными тетраэдрами участвуют в объединении уранил-сульфатных кластеров с образованием уникальных уранил-сульфатных слоев. Гидратированный катион лития, окруженный двумя оболочками из молекул воды, обладает большим размером. Поэтому объединение координированного молекулами воды Li с крупными уранил-сульфатными кластерами представляется маловероятным. Таким образом, вхождение в структуру сиборгита Li-тетраэдров в процессе его кристаллизации допускается лишь при испарении и высушивании природных водных растворов, из которых он сформировался.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристика восьми первых победителей номинации “Минерал года” позволяет сделать некоторые выводы о путях развития связанного с ними важного научного направления в современной минералогии (Реков, Pushcharovsky, 2023).

1. Все отобранные минералы исследованы с использованием широкого спектра современных физико-химических методов, включая порошковую и монокристаллическую рентгеновскую дифракцию, электронно-зондовый анализ, оптическую, ИК-, рамановскую спектроскопию и др. Большинство открываемых в наши дни минералов чрезвычайно редки и обладают малыми размерами выделений. Поэтому именно основе современных методов исследования открывается возможность получить о них нужные сведения.

2. Практически все рассмотренные минералы – примеры наиболее сложных минералогических объектов с несомненно уникальными кристаллическими структурами. Во многих из них проявляются усложняющие реальную структуру явления. Так, структура мереланиита рассматривается как результат срастания псевдогексагональ-

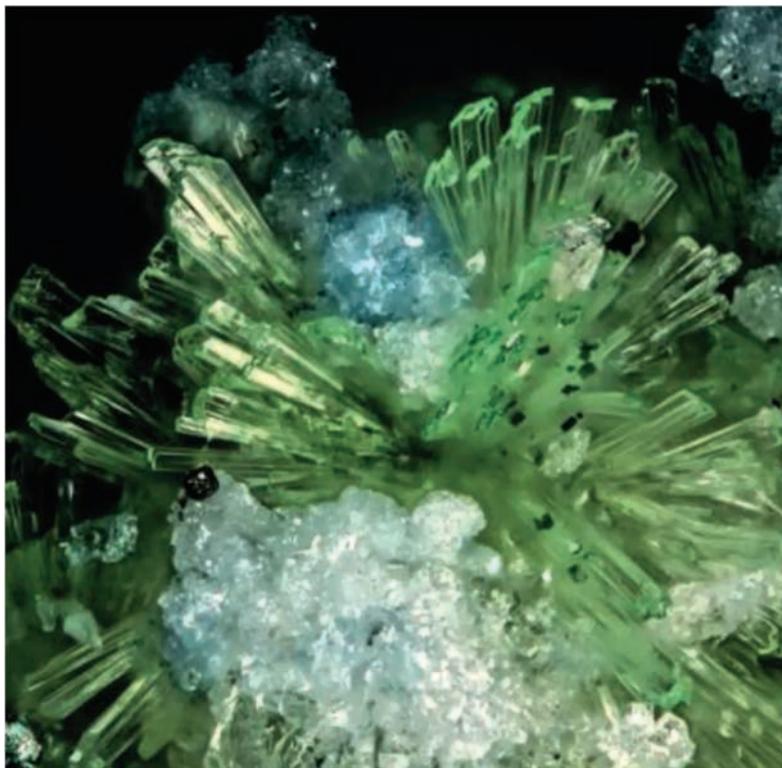


Рис. 22. Расходящийся пучок из уплощенных призматических пластинок сиборгита длиной 0.2 мм в ассоциации с ферринатритом. Поле зрения – 0.68 мм в ширину (Kampf et al., 2021).

Fig. 22. Diverging group of seaborgite blades with ferrinatrite. The field of view is 0.68 mm across (Kampf et al., 2021).

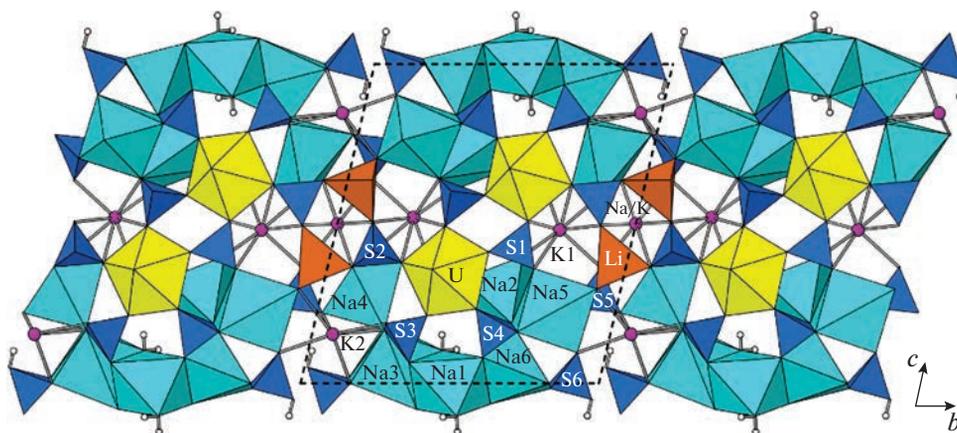


Рис. 23. Структура сиборгита в проекции вдоль [100] (Kampf et al., 2021).

Fig. 23. The crystal structure of seaborgite viewed down [100] (Kampf et al., 2021).

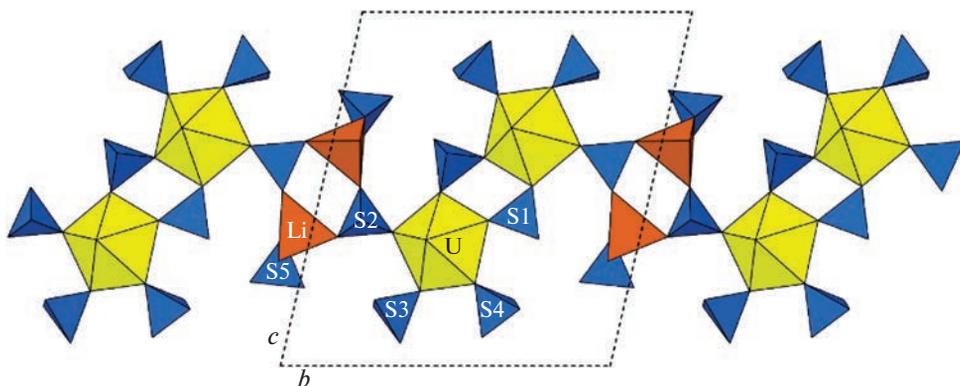


Рис. 24. Вытянутая вдоль [010] лента сиборгита (проекция вдоль [100]), образованная UO_7 пентагональными бипирамидами, LiO_4 тетраэдрами и SO_4 тетраэдрами (на рис. S1–S4); изображен также SO_4 тетраэдр (S5), который связывает ленты вдоль [100] в слои. Пунктиром выделена элементарная ячейка (Kampf et al., 2021).

Fig. 24. The band along [010] in seborgite composed of UO_7 pentagonal bipyramids, LiO_4 tetrahedra, and SO_4 tetrahedra (S1–S4). The S5 SO_4 tetrahedron links the bands in the [100] direction into layers. The unit-cell outline is shown as dashed lines (Kampf et al., 2021).

ных модулей молибденита и псевдотетрагональных модулей галенита. Несоразмерная модуляция проявлена и в структуре тьюита.

3. Интересная особенность офирита, чанабаяита и боярита связана с открытием в их структурах фрагментов, ранее установленных лишь в синтетических неорганических кристаллах. Исследованные минералы расширяют представления о формах концентрации химических элементов. Сиборгит — единственный минерал, содержащий в своем составе Li и U, а также редкое сочетание трех различных щелочных металлов. Вхождение в структуру сиборгита Li-тетраэдров в процессе его кристаллизации допускается лишь при испарении и высушивании природных водных растворов, из которых этот минерал сформировался.

4. В посвященных минералам года публикациях особое внимание обращено на их индикаторную роль при воссоздании физико-химических условий, сопутствующих их кристаллизации, а также на их позицию в соответствующих трансформационно-генетических рядах. Для нового W-минерала тьюита предложенная модель образования подтверждена экспериментально. Тесная связь кармелтазита с корундом допускает возможность его кристаллизации на границе земная кора — мантия, то есть на глубине около 30 км при давлении ~ 1 ГПа. В качестве сопутствующих ему минералов установлены карбиды муассанит SiC, хамрабаевит TiC, а также аморфный углерод. Это может указывать на низкое парциальное давление O_2 и на преобладание среди летучих компонентов, выделяемых из мантии метана CH_4 и водорода. Неслучайно в том же районе недавно был найден кишонит — первый природный гидрид с формулой VH_2 . Находка роулиита в парагенезисе с относительно низкотемпературными сопутствующими минералами позволила заключить, что использование солевых затравок при синтезе материалов с пористыми каркасами возможно при температурах много ниже 600 °C. Таким образом, помимо вклада в генетическую минералогию минералы года указывают на новые поисковые направления в науке о материалах.

Очевидно, что результаты исследований минеральных видов, отбираемых экспертами ММА в качестве “Минералов года”, будут всегда привлекать внимание минера-

логического сообщества и послужат вдохновляющим стимулом для новых поисков и открытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен академику С.В. Кривовичеву за советы и сделанные замечания. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В. Минеральные системы, их типы и распространенность в природе. I. Хибины, Ловозеро и Сент-Илер // ЗРМО. **2015.** № 4. С. 1–12.

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Мён Г., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю., Задов А.Е. Чанабаяит $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}[(\text{NH}_3), \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, \square]_4$ – новый минерал, содержащий триазолятный анион // ЗРМО. **2015.** № 2. С. 36–47.

Юшкин Н.П. Минералогия на пороге нового тысячелетия // Уральский Минералогический Сборник. Миасс: ИМин УрО РАН. **1999.** № 9. С. 3–21.

Winners of the Nomination “Mineral of the Year” (Period 2014–2021): Contribution into Mineralogical Crystallography

D. Yu. Pushcharovsky*

Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

**e-mail: dmitp01@mail.ru*

The principal specific features are considered for new minerals discovered during the period 2014–2021 and nominated as winners of their competition “Mineral of the Year” announced by the IMA in 2014. The corresponding publications contain the detailed description of phenomena complicating the real structure (merelaniite), the uncommon combination of chemical elements (seaborgite), fragments of compounds previously known only in synthetic nonorganic phases (ophirite, chanabayaite, bojarite). The special attention is focused upon the indicative role of these minerals for reconstruction of physical-chemical conditions accompanying their crystallization, as well as to their position in corresponding transformational-genetic series. There is proposed the crystal growth model of the new W-bearing mineral tewite, which has been proved experimentally.

Keywords: new mineral, crystal structure, Keggin structures, triazolate anion, microporous frameworks, uranyl-sulfate clusters

REFERENCES

Biagioni C., Bindi L., Mořlo Y., Stanley Ch.J., Zaccarini F. Pyradoketosite, a new, unexpected, polymorph of Ag_3SbS_3 from the Monte Arsiccio mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy). *Amer. Miner.* **2022.** Vol. 107. P. 1901–1909.

Bindi L., Camara F., Gain S.E.M., Griffin W.L., Huang J.-X., Saunders M., Toledo V. Kishonite, VH_2 , and Oreillyite, Cr_2N , Two New Minerals from the Corundum Xenocrysts of Mt Carmel, Northern Israel. *Minerals.* **2020.** Vol. 10 (12). P. 1–10 1118. <https://doi.org/10.3390/min10121118>

Burns P.C. U^{6+} minerals and inorganic compounds: Insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Canad. Miner.* **2005.** Vol. 43. P. 1839–1894.

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Мён Г., Пеков И.В., Пушчаровский Д.Ю., Задов А.Е. Чанабаяите, $\text{Cu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2\text{Cl}(\text{NH}_3, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}, ?)_4$, a new mineral containing triazolate anion. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2015.** N 2. P. 36–47 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits.* **2015.** Vol. 57. P. 712–720).

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Мён Г., Пеков И.В., Белковский Д.И., Ван К.В., Бритвин С.Н., Пушчаровский Д.Ю. Triazolite, $\text{NaCu}_2(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species containing 1,2,4-triazolate anion, from a guanó deposit at Pabellón de Picá, Iquique Province, Chile. *Miner. Mag.* **2018.** Vol. 82. N 4. P. 1007–1014.

Chukanov N., Möhn G., Zubkova N., Ksenofontov D., Pekov I., Agakhanov A., Britvin S., Desor J. B. jarite, $\text{Cu}_3(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_3(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species with a microporous metal–organic framework from the guano deposit at Pabellón de Pica, Iquique Province, Chile. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84 (6). P. 921–927.

Griffin W.L., Gain S.E.M., Bindi L., Toledo V., Cámara F., Saunders M., O'Reilly S.Y. Carmeltazite, $\text{ZrAl}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, a new mineral trapped in corundum from volcanic rocks of Mt Carmel, northern Israel. *Minerals*. **2018**. Vol. P. 601.

<https://doi.org/10.3390/min8120601>

Li G., Xue Y., Xiong M. Tewite: A K–Te–W new mineral species with a modified tungsten-bronze type structure, from the Panzhihua-Xichang region, southwest China. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31 (1). P. 145–152.

Kampf A.R., Hughes J.M., Nash B.P., Wright S.E., Rossman G.R., Marty J. Ophirite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_4[\text{Zn}_2\text{Mn}_2^{3+}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Fe}^{3+}\text{WO}_3)_2] \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, a new mineral with a heteropolytungstate tri-lacunary Keggin anion. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1045–1051.

Kampf A.R., Cooper M.A., Nash B.P., Cerling T.E., Marty J., Hummer D.R., Celestian A.J., Rose T.P., Trebisky T.J. Rowleyite, $[\text{Na}(\text{NH}_4, \text{K})_9\text{Cl}_4][\text{V}_2^{5+,4+}\text{P,AsO}_8]_6 \cdot n[\text{H}_2\text{O}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Cl}][\text{Na}(\text{NH}_4, \text{K})_9\text{Cl}_4][\text{V}_2^{5+,4+}\text{P,AsO}_8] \cdot n[\text{H}_2\text{O}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{K}, \text{Cl}]$, a new mineral with a microporous framework structure. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1037–1044.

Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J., Perry S.N., Corcoran L., Burns P.S. Seaborgite, $\text{LiNa}_6\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_5(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, the First Uranyl Mineral Containing Lithium. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106 (1). P. 105–111.

Krivovichev S.V. Polyoxometalate clusters in minerals: review and complexity analysis. *Acta Cryst.* **2020**. Vol. B76. P. 618–629.

Krivovichev V.G., Charykova M.V. Mineral Systems, Their Types, and Distribution in Nature. I. Khibiny Lovozero, and the Mont Saint-Hilaire. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2015**. N 4. P. 1–12 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2016**. Vol. 58. P. 551–558).

Jaszczak J.A., Rumsey M.S., Bindi L., Hackney S.A., Wise M.A., Stanley C.J., Spratt J. Merelaniite, $\text{Mo}_4\text{Pb}_4\text{VSbS}_{15}$, a new molybdenum-essential member of the cylindrite group, from the Merelani tanzanite deposit, Lelatema Mountains, Manyara Region, Tanzania. *Minerals*. **2016**. Vol. 6. P. 115.

Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. The Discovery of New Minerals in Modern Mineralogy: Experience, Implications and Perspectives In: *Celebrating the International Year of Mineralogy: Progress and landmark discoveries of the last decades* (L. Bindi & G. Cruciani, eds.). Springer, **2023**. Ch. 4. P. 69–99.

Updated list of IMA-approved minerals, March 2023 (2023). The official IMA-CNMNC List of Mineral Names. <http://cnmnc.main.jp> > imalist

Yamada T., Maruta G., Takeda S. Reversible solid-state structural conversion between a three-dimensional network and a one-dimensional chain of Cu(II) triazole coordination polymers in acidic/basic-suspensions or vapors. *Chem. Comm.* **2011**. Vol. 47. P. 653–655.

Yushkin N.P. Mineralogy is on the threshold of the new thousand years. *Ural Miner. Miscellany*. **1999**. N 9. P. 3–21.

Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Möhn G., Giester G., Yapaskurt V.O., Lykova I.S., Pushcharovsky D.Yu. The crystal structure of the natural 1,2,4-triazolate compound $\text{NaCu}_2\text{Cl}_3[\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2]_2[\text{NH}_3]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Z. Krist. – Crystalline Materials*. **2016**. Bd. 231 (1). S. 47–53.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИНЕРАЛАХ КЛИНОЦОИЗИТОВЫХ АМФИБОЛИТОВ ПРОЯВЛЕНИЯ КОРУНДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ХИТООСТРОВ (СЕВЕРНАЯ КАРЕЛИЯ)

© 2023 г. Д. члены Е. Ю. Акимова¹, *, С. Г. Скублов^{2, 3}, **

¹*Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

³*Санкт-Петербургский горный университет, 21 линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия*

**e-mail: e.akimova@spbu.ru*

***e-mail: skublov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.11.2022 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Проведено исследование состава минералов (главные и редкоземельные элементы) клиноцоизитовых амфиболитов, тесно ассоциирующих с корундсодержащими породами на проявлении Хитоостров (Северная Карелия). В клиноцоизитовых амфиболитах присутствует железистый флогопит, содержащий больше Al, чем железистый флогопит из вмещающих гранатовых амфиболитов; кальциевый амфибол ряда чермакит–паргасит–саданагаит; появляются основной плагиоклаз, отсутствующий во вмещающих породах, и маргарит. Отмечаются реакционные взаимоотношения минералов – плагиоклаз-амфиболовые симплектиты вокруг порфиробластов граната, развитие клиноцоизита по кальциевому амфиболу. Некоторые из минералов (клиноцоизит, кальциевый амфибол) приобретают не характерные для них спектры распределения редкоземельных элементов (REE), наследуя их от замещаемых минералов в участках распространения реакционных структур: кальциевый амфибол наследует спектр граната, а клиноцоизит – спектр кальциевого амфибола. Обсуждается гипотеза о метасоматическом происхождении клиноцоизитовых амфиболитов и перераспределение REE под влиянием флюида.

Ключевые слова: Беломорский подвижный пояс, клиноцоизит, амфиболиты, редкоземельные элементы, флюиды, метасоматоз

DOI: 10.31857/S0869605523030024, EDN: XBODUU

В пределах Беломорского подвижного пояса известно более десятка проявлений корундсодержащих пород (Лебедев и др., 1974; Терехов, Левицкий, 1991; Серебряков, 2004; Терехов, 2007, и др.). Генезис этих пород долгое время являлся дискуссионным, оставался открытым вопрос, сформировались ли они в процессе метаморфизма или же являются продуктом метасоматоза. Вторая точка зрения, по нашему мнению, более обоснована. В ее пользу указывают геологические и петрографические наблюдения, результаты физико-химического моделирования процессов минералообразования и изучения флюидных включений в минералах (Акимова, 2022; Акимова, Кольцов, 2022). Важно отметить, что в метасоматическом процессе, приведшем к формирова-

нию корундсодержащих пород, LREE не были инертными компонентами, а переносились под влиянием флюида (Акимова, Скублов, 2021).

С корундсодержащими породами большинства проявлений в Беломорье (Хитоостров, Дядина гора, Варацкое, Кулежда, Высота 128) тесно ассоциируют эпидот-, цоизит-, а также клиноцоизитсодержащие породы, генезис которых также остается невыясненным.

Чаще всего клиноцоизит- и эпидотсодержащие ассоциации в кристаллических сланцах, гнейсах и амфиболитах возникают вследствие метаморфизма (Акбаргуран и др., 2020; Гульбин и др., 2023), но иногда высказываются предположения о метасоматическом генезисе таких ассоциаций (например, Шербакова и др., 2021). В частности, существует гипотеза о метасоматическом происхождении клиноцоизит- и эпидотсодержащих амфиболитов, которые пространственно ассоциируют с проявлениями корундсодержащих пород (Серебряков, Корпечков, 2009). Однако детального изучения клиноцоизитовых амфиболитов, ассоциирующих с корундсодержащими породами, не производилось, и их генезис до сих пор остается дискуссионным.

Для восполнения данного пробела произведено исследование состава минералов из клиноцоизитовых амфиболитов, пространственно ассоциирующих с корундсодержащими породами на проявлении Хитоостров. Особое внимание уделено редкоземельным элементам как индикаторам условий образования пород. Редкие и редкоземельные элементы широко используются при оценке геохимических обстановок, что позволяет с их помощью исследовать условия образования минералов различного генезиса, таких как циркон (Румянцева и др., 2022; Skublov et al., 2022; Levashova et al., 2023), гранат (Стативко и др., 2023), берилл (Гаврильчик и др., 2021; Скублов и др., 2022) и другие.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ ПОРОД

Хитоостров – проявление метасоматических корундсодержащих пород апогнейсового типа (Серебряков, 2004), расположенное вблизи юго-западной оконечности озера Верхнепулонгское, к северу от пос. Чула Лоухского района республики Карелия. Проявление располагается в северной части острова Хитоостров и контролируется крупной флексуобразной зоной сдвиговых деформаций, простирающие пород внутри которой меняется от северо-восточного до северо-западного. Породы с корундом образуют в замке этой флексуры линзообразное тело размерами 300 × 120 м с неровными, извилистыми границами вблизи контакта мигматизированных кианит-гранат-биотитовых гнейсов чупинской толщи и тела коронитовых метагббро (рис. 1), которое превращено в будину (Бабарина и др., 2017). Важно отметить, что габбро интенсивно амфиболитизированы в процессе метаморфизма, степень амфиболитизации нарастает к краям будины, вплоть до превращения в мигматизированные гранатовые амфиболиты без сохранения магматических минералов.

Среди мигматизированных гранатовых амфиболитов в северной части острова залегает небольшое тело клиноцоизитовых амфиболитов с неясными контурами (около 1.5 метров в поперечнике). В небольшом обнажении (рис. 1, точка Khi008Д) примерно в 2 метрах севернее тела корундсодержащих пород наблюдается переход от вмещающих гранатовых амфиболитов к клиноцоизитовым породам: в гранатовых амфиболитах исчезает кварц, резко уменьшается количество плагиоклаза, появляются разноориентированные кристаллы клиноцоизита. Далее мы будем называть эти породы клиноцоизитовыми амфиболитами.

ПЕТРОГРАФИЯ КЛИНОЦОИЗИТОВЫХ АМФИБОЛИТОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Вмещающие гранатовые амфиболиты (обр. Khi008В, Khi008Г) – полосчатые, интенсивно мигматизированные, средне-крупнозернистые породы светло- до темно-серого

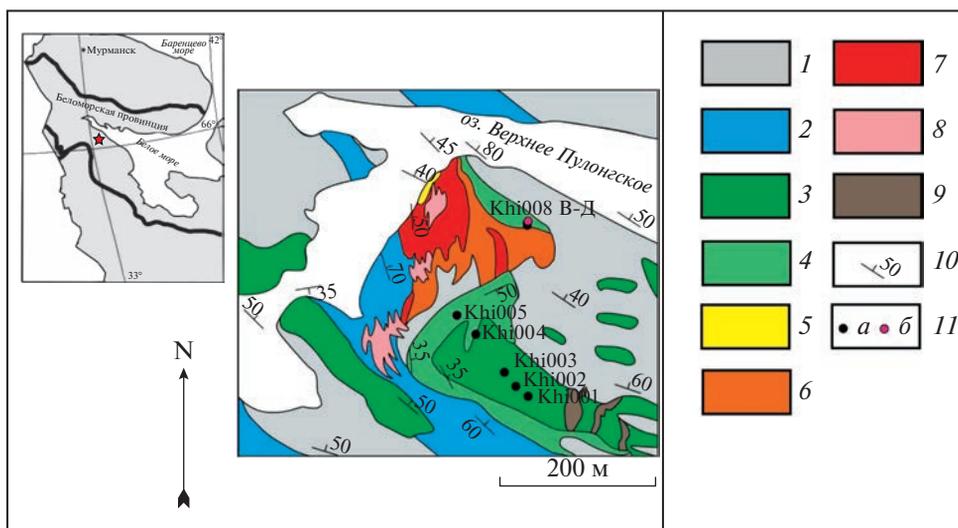


Рис. 1. Схема геологического строения проявления Хитоостров (по: Bindeman et al., 2014, с изменениями) с точками отбора проб.

1 – мигматизированные гранат-биотитовые гнейсы; 2 – мигматизированные кианит-гранат-биотитовые гнейсы; 3 – метаморфизованные габбро; 4 – мигматизированные гранатовые амфиболиты; 5–7 – метасоматические зоны корундсодержащих пород (Акимова, Кольцов, 2022): 5 – породы с парагенезисами Pl + Grt + Bt + Ky, Pl + Grt + Bt + Crn, 6 – породы с парагенезисами Pl + Grt + Bt + St, Pl + Grt + St + Cam, 7 – породы с парагенезисом Pl + Grt + Cam + Crn; 8 – плагиоклазиты; 9 – пегматиты; 10 – элементы залегания, 11 – точки отбора проб (а – вмещающих метагаббро и гранатовых амфиболитов, б – клиноцоизитовых амфиболитов). На врезке красной звездочкой показано положение проявления Хитоостров в пределах Беломорского подвижного пояса Фенноскандинавского щита.

Fig. 1. Scheme of the geological structure of the Khitoostrov deposit (after Bindeman et al., 2014, with changes) with a sampling point.

1 – migmatized garnet-biotite gneisses; 2 – migmatized kyanite-garnet-biotite gneisses; 3 – metamorphosed gabbro; 4 – migmatized garnet amphibolites; 5–7 – metasomatic zones of corundum-bearing rocks: 5 – rocks of zones 1, 3a, 6 – rocks of zones 2, 3b, 7 – rocks of zone 4 (Akimova, Koltsov, 2022); 8 – plagioclases; 9 – pegmatites; 10 – occurrence elements, 11 – sampling points (a – host metagabbro and garnet amphibolites, b – clinozoisite amphibolites). The red asterisk in the inset shows the location of the Khitoostrov occurrence within the Belomorian mobile belt of the Fennoscandian shield.

цвета. Текстура полосчатая, структура порфиронематобластовая (размер порфиробластов граната достигает 3 см). Иногда в амфиболитах встречается крупный клинопироксен травяно-зеленого цвета (порфиробласты размером до 1 см и более). Кальциевый амфибол и гранат идиоморфны. Минеральный состав варьирует (табл. 1): кальциевый амфибол 40–60%, плагиоклаз 20–40%, гранат 10–20%, кварц около 10%, железистый флогопит – единичные зерна. Акцессорные минералы представлены цирконом, ильменитом, титанитом, рутилом, алланитом, апатитом. Отметим, что породы приобретают существенную неоднородность за счет мигматизации: в лейкосоме существенно возрастает количество кварца, плагиоклаза и граната, в то время как в мезосоме этих минералов существенно меньше, зато возрастает количество кальциевого амфибола.

Главные минералы клиноцоизитовых амфиболитов (обр. Khі008Д) представлены голубовато-зеленым кальциевым амфиболом, плагиоклазом, гранатом и клиноцоизитом (табл. 1). В отличие от вмещающих гранатовых амфиболитов, кальциевый амфибол и гранат здесь ксеноморфны: характерны плагиоклаз-амфиболовые симплектиты вокруг порфиробластов граната (рис. 2, а, б), развитие клиноцоизита по кальциевому

Таблица 1. Распределение минералов в клиноцоизитовых и вмещающих гранатовых амфиболитах
Table 1. Distribution of minerals in clinozoisite and host garnet amphibolites

№	Минерал	Формула	Породы	
			Гранатовые амфиболиты	Клиноцоизитовые амфиболиты
1	Пирит	FeS ₂	×	×
2	Кварц	SiO ₂	■	
3	Рутил	TiO ₂	×	×
4	Ильменит	Fe ²⁺ TiO ₃	×	×
5	Циркон	Zr(SiO ₄)	×	×
6	Альмандин	Fe ²⁺ Al ₂ (SiO ₄) ₃	■	■
7	Титанит	CaTi(SiO ₄)O	×	×
8	Клиноцоизит	Ca ₂ Al ₃ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)		■
9	Эпидот	Ca ₂ (Al ₂ Fe ³⁺)(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)		×
10	Ферриэпидот	Ca ₂ (Fe ³⁺ Al)(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)		×
11	Алланит-Се	(CaCe)(Al ₂ Fe ²⁺)(Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)	×	×
12	Диопсид	CaMgSi ₂ O ₆	●	
13	Mg-горнблендит	□Ca ₂ (Mg ₄ Al)(Si ₇ Al)O ₂₂ (OH) ₂	■	
14	Чермакит	□Ca ₂ ((Mg, Fe) ₃ Al ₂)(Al ₂ Si ₆ O ₂₂)(OH) ₂		■
15	Паргасит	NaCa ₂ ((Mg, Fe) ₄ Al)(Si ₆ Al ₂)O ₂₂ (OH) ₂		■
16	Саданагаит	NaCa ₂ ((Mg, Fe) ₃ Al ₂)(Si ₅ Al ₃ O ₂₂)(OH) ₂		■
17	Флогопит	K(Mg, Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	■	●
18	Маргарит	CaAl ₂ (Al ₂ Si ₂ O ₁₀)(OH) ₂		×
19	Плагиоклаз	(Na, Ca)[Al(Si, Al)Si ₂ O ₈]	■	■
20	Фторапатит	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	×	×

Примечание. В таблице приведены идеальные формулы минералов. Минералы: ■ – главные (>5 об. %), ● – второстепенные (1–5 об. %), × – аксессуарные (<1 об. %).

амфиболу (рис 2, в, г). Соотношения (в процентах): кальциевый амфибол 50–70, гранат 10–30, плагиоклаз 10–20, клиноцоизит 5–20. Попадаются единичные зерна железистого флогопита. Стоит отметить, что железистый флогопит в основном встречается среди плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната. В тех участках, где железистый флогопит непосредственно контактирует с гранатом, развивается тонкая кайма маргарита, по-видимому, замещающего железистый флогопит. Аксессуарные минералы представлены титанитом, рутилом, цирконом, алланитом и апатитом. Текстура пород пятнистая, структура порфиронематобластовая (порфиробласты граната размером до 5 см), крупно-среднезернистая, неравномернозернистая. Клиноцоизит иногда встречается в виде крупных вростков в гранате, но в основном тесно ассоциирует с кальциевым амфиболом.

Наблюдается серицитизация плагиоклаза, хлоритизация кальциевого амфибола, развитие эпидота по железистому флогопиту, плагиоклазу (вместе с мелкочешуйчатым мусковитом).

КАМЕННЫЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробоотбор осуществлен бороздовым методом при помощи алмазного бензореза. Для исследования выбраны 6 наиболее представительных проб метагаббро, гранатовых и клиноцоизитовых амфиболитов массой не менее 1 кг, которые затем были растерты и отквартованы. Содержание петрогенных (главных) элементов проанализировано рентгеноспектральным флуоресцентным методом (XRF) на многоканальном

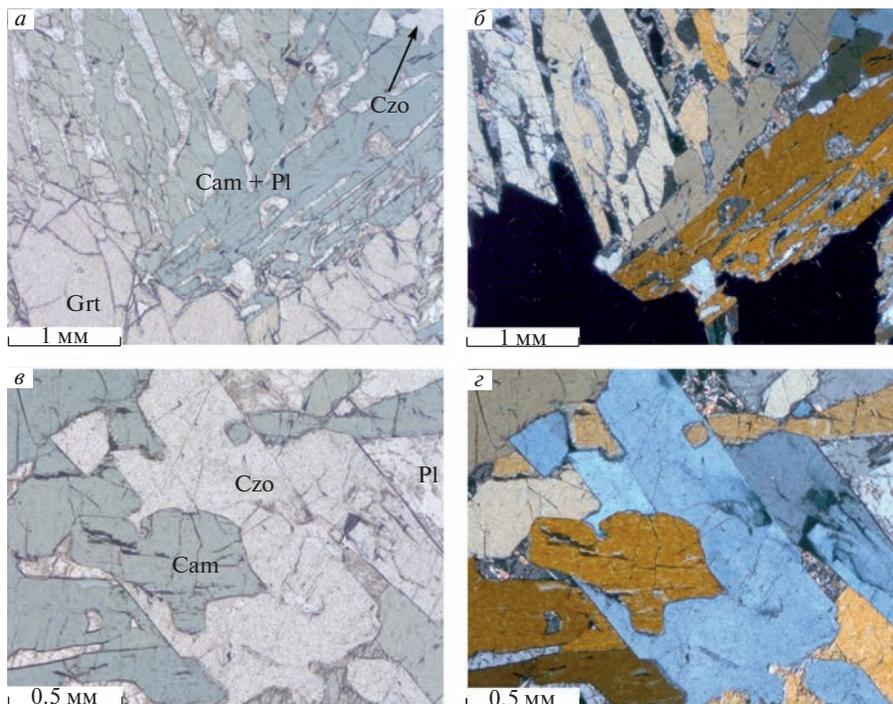


Рис. 2. Фотографии прозрачно-полированного шлифа клиноцойзитового амфиболита (обр. Khi-008Д) в проходящем свете.

а – развитие плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната, без анализатора; *б* – то же, с анализатором; *в* – замещение кальциевого амфиболов клиноцойзитом, без анализатора; *з* – то же, с анализатором.

Fig. 2. Photographs of a transparent polished thin section of clinozoisite amphibolite (sample Khi-008D) in transmitted light.

(*a*) development of plagioclase-amphibole symplectites around garnet, without an analyzer; (*b*) the same, with the analyzer; (*v*) replacement of calcium amphibole with clinozoisite, without an analyzer; (*z*) the same, with the analyzer.

спектрометре ARL-9800 по стандартной методике (ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург). Нижний предел определения оксидов главных элементов составляет 0.01–0.05 мас. %. Результаты анализов приведены в табл. 2.

Состав минералов (158 анализов) определен методом SEM-EDS на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (JEOL) в ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург (аналитик О.Л. Галанкина). В статье приводятся типичные анализы минералов. Условия измерений: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока 1 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Использованы стандартные образцы состава: Si, Mg, Fe – оливин, Al – керсутит, Ca – диопсид, Na – жадеит, K – ортоклаз, Mn – спессартин, Ti – TiO₂, а также чистые соединения и металлы. Локальность анализа составляла 1–2 мкм. Суммы определяемых оксидов и элементов в анализах минералов были приведены к 100 мас. %. Результаты анализов приведены в табл. 3–7. Расчет кристаллохимических формул минералов выполнен с применением известных методик расчета кристаллохимических формул минералов (Кривовичев, Гульбин, 2022). Символы минералов взяты из работы (Whitney, Evans, 2010).

Содержание редкоземельных элементов (REE) определено в тех же участках, что и оксиды главных элементов, на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в ЯФ ФТИАН (аналитики С.Г. Симакин, Е.В. Потапов). Условия съемки: используется первичный

Таблица 2. Химический состав (мас. %) пород проявления Хитоостров
Table 2. Chemical composition (wt %) of the rocks of the Khitoostrov occurrence

Порода	Метагаббро	Гранатовые амфиболиты			Гранатовый амфиболит (лейкосома)	Клиноцоизитовый амфиболит
		Образец	Khi001	Khi004		
SiO ₂	53.20	59.40	53.90	56.70	74.60	44.50
Al ₂ O ₃	16.75	13.89	13.94	15.50	12.40	22.00
TiO ₂	1.34	0.64	0.74	0.62	0.40	0.63
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	10.80	8.93	10.40	7.71	2.87	9.08
MnO	0.09	0.24	0.09	0.10	0.06	0.03
MgO	4.11	5.08	7.61	5.91	1.57	6.83
CaO	7.82	8.76	10.10	9.79	4.16	13.10
Na ₂ O	4.88	2.01	1.80	2.43	3.21	1.91
K ₂ O	0.68	0.68	0.88	0.72	0.40	0.98
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.09	0.07	<0.05	0.04
п.п.п.	0.20	0.28	0.38	0.31	0.22	0.85
Сумма	99.94	99.98	99.94	99.86	99.89	99.95

пучок ионов, диаметр которого составляет примерно 15–20 мкм; ток ионов 5–7 нА; ускоряющее напряжение первичного пучка 15 кэВ. Каждое измерение состояло из трех циклов, что позволяло оценить индивидуальную погрешность измерения. Общее время анализа одной точки в среднем составляло 30 мин. Размер исследуемого участка минерала не превышал в диаметре 20 мкм, относительная ошибка измерения для большинства элементов составляла 10–15%, порог обнаружения элементов в среднем равнялся 10 ppb. При построении спектров распределения REE состав минералов был нормирован на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Результаты анализов приведены в табл. 8.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический состав пород

Вариации химического состава вмещающих пород – метаморфизованных габбро и гранатовых амфиболитов – детально изучались на проявлении Хитоостров предыдущими исследователями (Терехов, 2007; Stepanova et al., 2022). Отметим лишь, что по мере нарастания степени амфиболитизации габброидов в них постепенно возрастает содержание SiO₂ (от 47.8–53.2 до 59.4 мас. %), CaO (от 7.82–9.96 до 10.10 мас. %). Таким образом, можно наблюдать переход от амфиболитизированных габбро к гранатовым амфиболитам. Гранатовые амфиболиты характеризуются вариациями состава, вызванными в разной степени проявленной мигматизацией: лейкосомы обогащены SiO₂ (74.6 против 56.67 мас. %), Na₂O (3.21 мас. % против 2.08 мас. %) и при этом обеднены MgO, FeO, CaO на фоне мезосом. Состав клиноцоизитовых амфиболитов существенно отличается от состава вмещающих метагаббро и гранатовых амфиболитов (Терехов, 2007; Stepanova et al., 2022) более высоким содержанием Al₂O₃ (22 мас. % против 11.23–15.07 мас. %) и меньшим содержанием SiO₂ (44.5 мас. % против 47.8–56.7 мас. %).

Химический состав минералов

Главные элементы. Гранат из вмещающих гранатовых амфиболитов по составу является альмандином: Fe 1.37–1.76 формульных коэффициентов (ф.к.), Mg 0.34–0.52 ф.к., Ca

Таблица 3. Химический состав (мас. %) граната
Table 3. Chemical composition (wt %) of garnet

Порода	Гранатовый амфиболит					Клиноцоизитовый амфиболит				
Образец	Khi-008B					Khi-008D				
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	37.69	38.28	37.98	37.92	37.48	37.67	37.72	38.00	37.29	36.65
Al ₂ O ₃	21.38	21.58	21.66	21.42	21.43	21.17	21.41	21.48	20.95	20.98
FeO ^{общ}	24.42	21.77	22.03	25.43	26.09	23.36	22.68	22.33	23.54	24.44
MnO	2.18	1.42	1.60	2.09	2.53	1.26	0.93	0.98	2.52	3.39
MgO	3.59	4.41	4.29	4.04	3.59	4.49	4.90	5.08	3.32	2.46
CaO	9.33	11.44	10.92	8.25	7.58	10.91	10.73	10.89	11.03	10.45
Сумма	98.58	98.9	98.48	99.16	98.72	98.84	98.37	98.75	98.64	98.38
Коэффициенты в формулах ($A + B + T = 8$)										
Si	3.00	3.00	3.00	3.00	2.99	2.97	2.97	2.98	2.97	2.95
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.02	0.03	0.06
ΣT	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.01
Al	2.01	2.00	2.01	2.00	2.01	1.93	1.96	1.96	1.93	1.93
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.07	0.06	0.10	0.12
ΣB	2.01	2.00	2.01	2.00	2.01	2.03	2.03	2.02	2.03	2.06
Fe ²⁺	1.63	1.43	1.45	1.68	1.74	1.44	1.43	1.41	1.46	1.52
Mn	0.15	0.10	0.11	0.14	0.17	0.08	0.06	0.07	0.17	0.23
Mg	0.43	0.52	0.51	0.48	0.43	0.53	0.58	0.59	0.39	0.30
Ca	0.80	0.96	0.92	0.70	0.65	0.92	0.91	0.92	0.94	0.90
ΣA	2.99	3.00	2.99	3.00	2.99	2.97	2.97	2.98	2.97	2.95
Сумма	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.01
O	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00

Примечание. Соотношение Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано исходя из стехиометрии минерала и правила электро-нейтральности формулы.

0.65–0.98 ф.к. Гранат из клиноцоизитовых амфиболитов имеет схожий химический состав: Fe 1.35–1.66 ф.к., Mg 0.22–0.60 ф.к., Ca 0.88–0.94 ф.к. Присутствует слабая зональность (содержание Mg снижается от центра к краю зерен).

Железистый флогопит (по классификации: Rieder et al., 1988) из вмещающих гранатовых амфиболитов характеризуется невысоким содержанием Al. В клиноцоизитовых амфиболитах также распространен железистый флогопит с X_{Mg} 0.50–0.64 ($X_{Mg} = Mg/(Mg + Fe)$, ф.к.), содержание тетраэдрического алюминия в нем несколько выше ($TAl = 0.25–0.49$) (рис. 3). Иногда присутствуют незначительные примеси Na (до 0.05 ф.к.), Ti (≤ 0.16 ф.к.).

Кальциевые амфиболы во вмещающих гранатовых амфиболитах представлены магнезиогорнблендитом: $B_{Ca}/B_{(Ca + Na)}$ в них равно в среднем 0.94, $C_{(Al + Fe^{3+} + 2Ti)}$ – в среднем 1.34, $A_{(Na + K + 2Ca)}$ – в среднем 0.43. Кальциевые амфиболы из клиноцоизитовых амфиболитов демонстрируют широкие вариации состава и образуют ряды чермакит–паргасит–саданагаит и феррочермакит–ферропаргасит–ферросаданагаит (по классификации: Hawthorne et al., 2012): $B_{Ca}/B_{(Ca + Na)}$ равно в среднем 0.93, $C_{(Al + Fe^{3+} + 2Ti)}$ – в среднем 1.66, $A_{(Na + K + 2Ca)}$ – в среднем 0.51 (рис. 4). То есть, формально это шесть разных минеральных видов, которые далее мы будем объединять под общим названием – кальциевый амфибол, поскольку составы кальциевых амфиболов из клиноцоизитовых амфиболитов образуют единый непрерывный ряд и никаких закономерностей в распределении разных минеральных видов в пределах иссле-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) слюд
Table 4. Chemical composition (wt %) of micas

Порода	Гранатовый амфиболит				Клиноцоизитовый амфиболит					
Образец	Khi-008Г				Khi-008D					
Минерал	Phl				Phl				Mrg	
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	37.12	36.70	37.75	36.96	37.17	37.30	36.58	35.66	44.32	42.99
TiO ₂	2.79	2.61	2.65	2.43	0.45	0.70	0.88	2.13	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	16.75	16.48	16.67	16.24	19.13	19.46	19.30	17.97	23.63	23.28
FeO ^{общ}	14.58	13.87	14.17	14.58	18.40	15.96	16.66	18.14	0.71	0.46
MgO	13.92	13.62	14.41	14.07	11.79	13.37	13.11	11.77	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.06	29.80
Na ₂ O	0.00	0.25	0.28	0.36	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00
K ₂ O	9.41	8.99	9.43	8.47	9.80	9.34	9.75	8.92	0.00	0.00
Сумма	94.57	92.52	95.36	93.11	96.73	96.14	96.27	94.84	95.72	96.54
Коэффициенты в формулах (O = 11)										
Si	2.82	2.84	2.83	2.84	2.77	2.76	2.73	2.74	3.05	2.97
Ti	0.16	0.15	0.15	0.14	0.03	0.04	0.05	0.12	0.00	0.00
Al	1.02	1.01	1.02	1.02	1.21	1.20	1.23	1.14	0.95	1.03
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	0.48	0.49	0.46	0.44	0.47	0.49	0.47	0.49	0.96	0.86
Fe ²⁺	0.93	0.9	0.89	0.94	1.15	0.99	1.04	1.16	0.04	0.03
Mg	1.58	1.57	1.61	1.61	1.31	1.47	1.46	1.35	0.00	0.00
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	1.11
ΣD	2.98	2.95	2.96	2.99	2.93	2.95	2.96	3.00	2.00	2.00
Na	0.00	0.04	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
K	0.91	0.89	0.9	0.83	0.93	0.88	0.93	0.87	0.00	0.00
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	1.00	1.09
ΣA	0.91	0.92	0.94	0.88	0.93	0.88	0.93	0.91	0.00	0.00
Сумма	7.89	7.88	7.9	7.87	7.86	7.84	7.89	7.91	7.00	7.09
X _{Mg}	0.63	0.64	0.64	0.63	0.53	0.60	0.58	0.54	—	—

Примечание. При расчетах вводилась коррекция на изоморфное замещение $M^{2+} + 2OH^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$.

двух образцов не выявлено. Стоит отметить, что состав кальциевого амфибола в плагиоклаз-амфиболовых симплектиках (Cam2) несколько отличается от кальциевого амфибола в матрице породы (Cam1). Cam2 содержит больше Al: в нем выше содержание как ^TAl (2.04 против 0.98 ф.к.), так и ^CAl (1.14 против 0.98 ф.к.), меньше содержание Mg (^CMg 1.66 против 2.18 ф.к.). Таким образом, от магнезиогорнблендита из вмещающих гранатовых амфиболитов кальциевые амфиболы из клиноцоизитовых амфиболитов отличаются более низким содержанием Si, более высокими содержаниями Al и Mg.

Плагиоклаз во вмещающих гранатовых амфиболитах изменяется по составу от кислого до среднего: An_{23–39} (рис. 5). Плагиоклазы из клиноцоизитовых амфиболитов по составу явно разделяются на две группы: An_{45–67} и An_{78–90} (рис. 5), при этом плагиоклазы обеих групп более-менее равномерно рассеяны по породе без отчетливых закономерностей. Попадают и зональные плагиоклазы: например, в центре An₅₁, с краю An₈₆ (т.е. плагиоклаз из центра и из края попадает в две разные группы), или центре An₄₈, с краю An₆₄ (т.е. плагиоклаз из центра и из края попадает в одну группу). Если в матрице попадают плагиоклазы из обеих групп, то в плагиоклаз-амфиболовых симплектиках встречается только основной плагиоклаз.

Таблица 5. Химический состав (мас. %) кальциевых амфиболов

Table 5. Chemical composition (wt %) of calcium amphiboles

Порода	Гранатовый амфиболит				Клиноцоизитовый амфиболит					
Образец	Khi-008Г				Khi-008Д					
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	45.03	45.42	44.16	45.35	43.27	45.03	40.20	40.26	40.69	40.42
TiO ₂	0.74	0.94	0.99	0.71	1.11	0.54	0.00	0.00	0.00	0.38
Al ₂ O ₃	13.11	12.69	14.14	12.03	14.62	16.36	18.39	18.29	18.22	18.42
FeO ^{общ}	13.00	12.31	13.07	13.44	12.58	10.32	17.00	17.29	17.07	17.21
MgO	11.72	12.18	11.43	12.30	11.96	12.10	7.79	7.56	7.39	7.33
CaO	12.04	12.27	11.81	11.97	12.02	11.08	11.68	11.81	11.86	11.81
Na ₂ O	1.51	1.39	1.49	1.36	1.63	1.73	1.79	1.52	1.71	1.53
K ₂ O	0.96	0.94	1.10	0.94	1.00	0.88	1.12	1.26	1.06	0.97
Сумма	98.11	98.15	98.17	98.10	98.19	98.02	97.98	97.99	97.99	98.07
Коэффициенты в формулах (C + T = 13)										
Si	6.55	6.59	6.41	6.58	6.27	6.41	5.96	5.98	6.05	5.99
Al	1.45	1.41	1.59	1.42	1.73	1.60	2.04	2.02	1.95	2.01
ΣT	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
Ti	0.08	0.10	0.11	0.08	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04
Al	0.80	0.77	0.83	0.63	0.77	1.15	1.17	1.18	1.24	1.21
Fe ³⁺	0.30	0.26	0.47	0.52	0.59	0.44	0.43	0.41	0.24	0.44
Fe ²⁺	1.28	1.23	1.12	1.11	0.93	0.79	1.67	1.74	1.88	1.70
Mg	2.54	2.64	2.47	2.66	2.58	2.57	1.72	1.67	1.64	1.62
ΣC	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Ca	1.88	1.91	1.84	1.86	1.87	1.69	1.86	1.88	1.89	1.87
Na	0.12	0.09	0.16	0.14	0.13	0.31	0.15	0.12	0.11	0.13
ΣB	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Na	0.30	0.30	0.26	0.24	0.32	0.16	0.37	0.32	0.38	0.31
K	0.18	0.17	0.20	0.17	0.19	0.16	0.21	0.24	0.20	0.18
ΣA	0.48	0.47	0.46	0.42	0.51	0.32	0.58	0.56	0.58	0.50
O (кроме W)		22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00	22.00
OH ⁻	1.84	1.79	1.78	1.85	1.76	1.88	2.00	2.00	2.00	1.92
O	0.16	0.21	0.22	0.15	0.24	0.12	0.00	0.00	0.00	0.09
ΣW	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
A + B + C + T	15.48	15.47	15.46	15.42	15.51	15.32	15.58	15.56	15.58	15.50
Видоопределяющие характеристики	$B(Ca + \sum M^{2+})/\sum B \geq 0.75, {}^B Ca/\sum B \geq {}^B \sum M^{2+}/\sum B$									

Примечание. Соотношение OH, Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано, исходя из стехиометрии минерала и правила электронеутральности формулы.

Минералы группы эпидота в клиноцоизитовых амфиболитах представлены клиноцоизитом, т.к. содержание Fe³⁺ в позиции M3 менее 0.5 (по классификации Armbruster et al., 2006), единичные анализы соответствуют составу эпидота (рис. 6). По биотиту развивается поздний ферриэпидот.

Титанит из вмещающих гранатовых амфиболитов содержит примесь Mg (до 0.09 ф.к.) и Fe²⁺ (до 0.06 ф.к.). В титаните из клиноцоизитовых амфиболитов выявлена только примесь Fe²⁺ (до 0.01 ф.к.).

Маргарит содержит примесь Fe²⁺ (до 0.04 ф.к.).

Редкоземельные элементы. *Гранат.* Характер распределения REE в гранате был проанализирован в одном крупном порфиробласте, в пяти точках. Анализ выполнялся

Таблица 6. Химический состав (мас. %) минералов группы эпидота
Table 6. Chemical composition (wt %) of epidote-group minerals

Порода	Клиноцоизитовый амфиболит									
Образец	Khi-008Д									
Минерал	Czo								Fe _p	Ep
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	39.52	39.08	39.26	39.04	38.97	38.76	38.35	38.71	37.71	38.78
Al ₂ O ₃	32.88	28.90	30.36	28.06	28.03	28.59	28.00	28.44	20.43	27.05
FeO ^{общ}	2.01	6.62	4.05	7.19	6.65	7.12	6.66	6.87	15.59	8.36
CaO	25.11	24.25	24.70	24.55	23.92	24.39	23.70	24.58	23.00	24.61
Сумма	99.52	98.85	98.37	98.84	97.57	98.85	96.71	98.61	96.74	98.78
Коэффициенты в формулах ($A + M1 + M2 + M3 + T = 8$)										
Si	2.96	2.99	2.99	2.99	3.02	2.97	3.00	2.97	3.03	2.98
ΣT	2.96	2.99	2.99	2.99	3.02	2.97	3.00	2.97	3.03	2.98
Al	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.94	2.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00
$\Sigma M1, M2$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Al	0.90	0.60	0.73	0.53	0.56	0.58	0.58	0.57	0.00	0.45
Fe ³⁺	0.13	0.42	0.26	0.46	0.43	0.46	0.43	0.44	0.98	0.54
$\Sigma M3$	1.03	1.03	0.99	0.99	0.99	1.04	1.00	1.01	0.98	0.99
Ca	2.01	1.99	2.02	2.02	1.99	2.00	1.99	2.02	1.98	2.03
ΣA	2.01	1.99	2.02	2.02	1.99	2.00	1.99	2.02	1.98	2.03
Сумма	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	7.99	8.00	8.00	8.00
O	11.97	12.00	11.99	11.99	12.02	11.98	12.00	11.97	11.93	11.98

Примечание. Соотношение Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано, исходя из стехиометрии минерала и правила электро-нейтральности формулы. Fe_p – ферриэпидот.

для центра зерна (ц), промежуточных частей (п) и края (к). Спектры распределения REE в гранате из клиноцоизитовых амфиболитов характеризуются четко выраженным положительным наклоном от легких к тяжелым REE (рис. 7, а). Отмечается слабо выраженная отрицательная Eu аномалия. Зональность по редкоземельным элементам практически не проявлена. Центральные части зерна граната несколько обогащены HREE и обеднены LREE, по сравнению с краевыми частями. Такие спектры распределения редкоземельных элементов весьма характерны для гранатов из метаморфических пород Беломорского подвижного пояса (Скублов, 2005), в том числе и для гранатов из гранатовых амфиболитов проявления Хитоостров (Акимова, Скублов, 2021).

Железистый флогопит. Спектры распределения REE в железистом флогопите из клиноцоизитовых амфиболитов были изучены в двух точках в пределах 2-х зерен на участке распространения плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната. Железистый флогопит характеризуется необычным “синусоидальным” спектром распределения REE с четко выраженными положительными аномалиями La и Sm (рис. 7, б). При этом отрицательная Eu аномалия в них не фиксируется.

Кальциевый амфибол. Спектры распределения REE в кальциевых амфиболах из клиноцоизитовых амфиболитов изучены в трех точках в трех зернах, как за пределами участка распространения плагиоклаз-амфиболовых симплектитов (Sam1), так и внутри него (Sam2). Фиксируется выраженное различие спектров распределения REE в Sam1 и в Sam2 (рис. 7, в). Кальциевый амфибол в матрице породы (Sam1) характеризуется пологим спектром с очень слабо выраженной отрицательной Eu аномалией, который в целом схож со спектром распределения REE в кальциевом амфиболе из вмещающих гранатовых амфиболитов (Акимова, Скублов, 2021). Схожие пологие спек-

Таблица 7. Химический состав (мас. %) титанита
Table 7. Chemical composition (wt %) of titanite

Порода	Гранатовый амфиболит			Клиноцоизитовый амфиболит				
Образец	Khi-008Г			Khi-008Д				
Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	28.67	29.89	29.60	28.48	28.68	27.58	27.65	27.66
TiO ₂	35.55	30.99	30.24	36.21	36.16	36.13	36.27	36.69
Al ₂ O ₃	1.62	3.90	5.03	1.78	1.53	1.40	1.60	1.57
FeO ^{общ}	0.00	1.65	1.94	0.30	0.39	0.39	0.37	0.46
MgO	0.00	0.91	1.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	26.26	24.81	23.96	26.76	26.99	26.60	26.77	26.61
Сумма	92.10	92.15	92.52	93.52	93.76	92.10	92.66	92.98
Коэффициенты в формулах (рассчитаны на 3 катиона)								
Si	1.01	1.03	1.01	0.99	0.99	0.97	0.97	0.97
Ti	0.94	0.80	0.77	0.94	0.94	0.96	0.95	0.96
Al	0.07	0.16	0.20	0.07	0.06	0.06	0.07	0.07
Fe ²⁺	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.00	0.05	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.99	0.92	0.87	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
O ²⁻	4.98	4.92	4.90	4.96	4.97	4.96	4.96	4.97

Примечание. Соотношение Fe²⁺ и Fe³⁺ рассчитано, исходя из стехиометрии минерала и правила электро-нейтральности формулы.

тры распределения редкоземельных элементов характерны для кальциевых амфиболов из пород высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма (Skublov, Drugova, 2003). В то же время, спектр кальциевого амфибола из плагиоклаз-амфиболовых симплектитов более необычный — он приобретает существенный положительный наклон, появляется довольно выраженная отрицательная Ce аномалия.

Плагиоклаз. Содержание редкоземельных элементов в плагиоклазах было проанализировано в двух точках в двух зернах за пределами плагиоклаз-амфиболовых симплектитов. В пределах симплектитов установить состав плагиоклаза не удалось, поскольку в них он сильно серицитизирован. Плагиоклазы из клиноцоизитовых амфиболитов характеризуются пологим спектром распределения REE (рис. 7, з) и четко выраженной положительной Eu аномалией, что характерно для плагиоклазов.

Клиноцоизит. Спектры распределения REE в клиноцоизите из клиноцоизитовых амфиболитов изучены в трех точках в пределах трех зерен (рис. 7, д). Отмечается существенная вариативность спектра распределения REE в клиноцоизите: меняется суммарное содержание REE, наклон спектра — от практически пологого до существенно положительного наклона, степень проявления положительной Eu аномалии (от слабо выраженной для клиноцоизита с пологим спектром до существенной в клиноцоизите с наклонным спектром). Как правило, минералы группы эпидота в разных породах выступают в роли концентратора LREE, поэтому спектр распределения REE в них обычно приобретает в разной степени выраженный отрицательный наклон, вследствие чего, в частности, для них характерна высокая вариативность спектра распределения REE (Frei et al., 2004). Из сравнения с известными спектрами минералов группы эпидота вытекает вывод, что клиноцоизит в клиноцоизитовых амфиболитах приобретает нехарактерный для него спектр распределения REE.

Титанит. Содержание редкоземельных элементов в титаните было проанализировано в двух точках в двух зернах в пределах плагиоклаз-амфиболовых симплектитов

Таблица 8. Содержание редкоземельных элементов (ppm) в минералах из клинозоизитовых амфиболитов (обр. Khi-008Д)**Table 8.** Content of rare earth elements (ppm) in minerals of clinozoisite amphibolites (sample Khi-008D)

Минерал	Alm					Cam1	Cam2		
	22	23	24	25	27	18	31	35	
Номер анализа	ц	п	п	к	к				
La	0.01	—	—	—	—	0.31	0.04	0.03	
Ce	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.87	0.06	0.04	
Pr	—	—	—	—	Н.о.	0.21	0.01	0.02	
Nd	0.06	0.03	0.04	0.07	0.03	1.85	0.21	0.18	
Sm	0.08	0.15	0.11	0.12	0.12	0.82	0.36	0.17	
Eu	0.06	0.04	0.06	0.08	0.05	0.29	0.14	0.15	
Gd	0.81	1.01	1.09	1.09	1.44	1.64	1.2	1.47	
Tb	0.41	0.46	0.48	0.52	0.55	0.28	0.5	0.61	
Dy	4.86	5.25	6.1	6.3	6.56	2.18	6.31	8.87	
Ho	1.56	1.61	1.71	1.98	2.16	0.44	2.23	2.66	
Er	6.5	6.81	7.59	8.73	9.46	1.54	9.16	10.9	
Yb	8.76	8.66	9.64	11.3	13.4	1.58	12.2	13.6	
Lu	1.12	1.25	1.24	1.45	1.73	0.22	1.51	1.77	
Минерал	Pl		Phl		Czo			Ttn	
Номер анализа	20	19	28	34	29	30	36	32	33
La	0.03	0.02	2.28	2.23	0.01	1.67	0.02	11.1	7.41
Ce	0.03	0.03	0.05	0.07	0.02	7.55	0.07	65.6	33.7
Pr	0.01	—	0.01	0.01	—	1.89	0.02	15.1	8.6
Nd	0.04	—	0.06	0.05	0.05	12	0.25	108	58.8
Sm	0.02	—	0.1	0.19	0.27	6.56	0.48	48.1	23.7
Eu	0.09	0.05	Н.о.	Н.о.	0.18	3.9	1.93	7.68	5.87
Gd	0.02	0.03	—	0.03	0.09	13.3	2.79	55.6	25.9
Tb	0.01	—	0.03	0.01	0.06	2.81	1.74	—	—
Dy	0.03	0.03	0.91	0.9	1.14	31.7	26.6	58.7	37.2
Ho	0.01	0.02	0.82	0.8	0.63	8.73	9.55	—	—
Er	0.02	0.04	0.39	0.24	5.14	36.2	45.2	17	11
Yb	0.02	—	0.06	0.04	14.3	45.8	58.2	10.3	6.72
Lu	—	—	0.03	0.03	1.89	5.27	6.63	2.6	1.85

Примечание. ц — ядро, п — промежуточная зона, к — край зерна граната. Cam1 — кальциевый амфибол из матрицы клинозоизитовых амфиболитов, Cam2 — кальциевый амфибол из плагиоклаз-амфиболовых симплектиков. Прочерк — содержание элемента ниже порога обнаружения. Н.о. — содержание элемента не определено.

(рис. 7, е). Титанит характеризуется выпуклым в области LREE спектром распределения REE с небольшой отрицательной Eu аномалией и несколько повышенным содержанием Lu. Такая форма спектра распределения REE свидетельствует о том, что титанит в клинозоизитовых амфиболитах не мог сформироваться путем замещения граната — в противном случае титанит характеризовался бы иным, выпуклым в области HREE спектром распределения REE (Скублов и др., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Клинозоизитовые амфиболиты залегают в виде небольшой линзы с нечеткими контурами среди гранатовых амфиболитов и связаны с последними постепенным переходом: сначала в гранатовых амфиболитах исчезает кварц, затем резко уменьшается

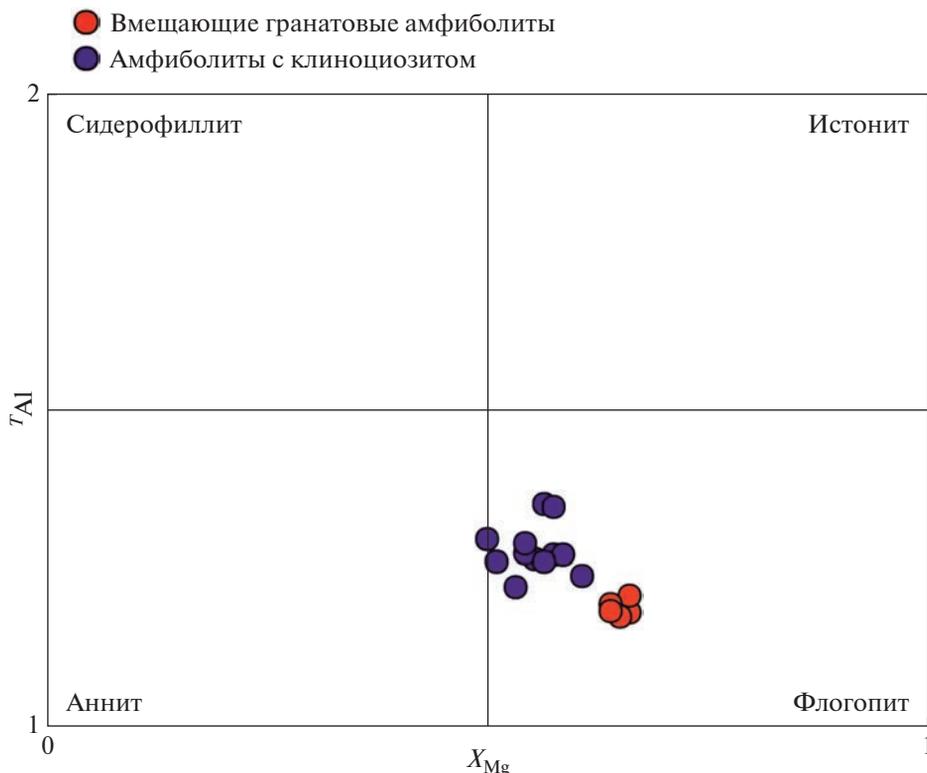


Рис. 3. Диаграмма составов темных слюд из клиноциозитовых и вмещающих гранатовых амфиболитов (по: Rieder et al., 1988).

Fig. 3. Compositional diagram of dark mica from clinozoisite and host garnet amphibolites.

количество плагиоклаза, появляется клиноциозит. Судя по геологическим и минералого-петрографическим наблюдениям, клиноциозитовые амфиболиты проявления Хитоостров являются метасоматитами, развивающимися по гранатовым амфиболитам, образовавшимся вследствие метаморфизма габбро. Об этом свидетельствует следующий комплекс признаков.

Во-первых, клиноциозитовые амфиболиты характеризуются специфическим минеральным составом и составом минералов: в них появляются кальциевый амфибол ряда чермакит–паргасит–санагаит, минералы группы эпидота (клиноциозит, реже эпидот) и маргарит, отсутствующие во вмещающих породах; железистый флогопит в клиноциозитовых амфиболитах содержит больше Al, чем железистый флогопит во вмещающих гранатовых амфиболитах, а плагиоклаз в них более основной по сравнению с вмещающими породами. Отметим, что перечисленные особенности минерального состава отличают рассматриваемые породы от метаморфических эпидотовых амфиболитов, где минералы группы эпидота встречаются в ассоциации кварцем, кислым плагиоклазом и умеренно-глиноземистым кальциевым амфиболом (Bucher, Grapes, 2011; Щербакова и др., 2021; Гульбин и др., 2023). Ассоциация клиноциозита с основным плагиоклазом в клиноциозитовых амфиболитах Хитоострова могла возникнуть при десиляции гранатовых амфиболитов в сочетании с кальциевым метасоматозом и/или выносом Na. Во-вторых, от вмещающих гранатовых амфиболитов клиноциозитовые амфиболиты отличаются повышенным содержанием Al, понижен-

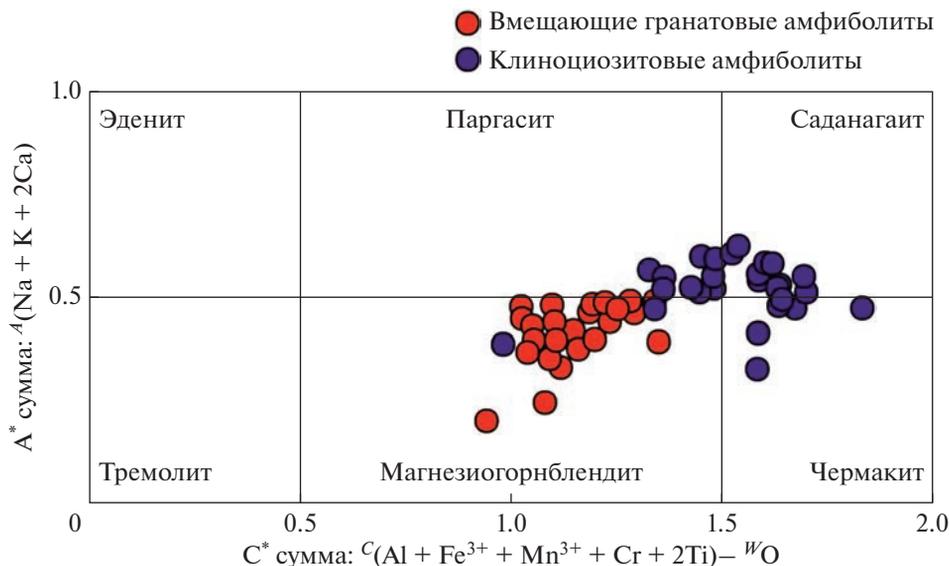


Рис. 4. Диаграмма составов кальциевого амфибола из клиноцизитовых (обр. Khi008Д) и вмещающих гранатовых (обр. Khi008Г) амфиболитов. Поля составов согласно работе (Hawthorne et al., 2012).

Fig. 4. Diagram of the compositions of calcium amphibole from clinozoisite (sample Khi008D) and host garnet (sample Khi008G) amphibolites. Composition fields after (Hawthorne et al., 2012).

ным содержанием Si, их состав не соответствует магматическому протолиту. В-третьих, в клиноцизитовых амфиболитах широко распространены реакционные структуры – замещение крупных порфиробластов граната плагиоклаз-амфиболовыми симплектитами, замещение кальциевого амфибола клиноцизитом.

Таким образом, высказанная предыдущими исследователями (Серебряков, 2004; Серебряков, Корпечков, 2009) гипотеза о метасоматическом происхождении клиноцизитовых амфиболитов находит дополнительное подтверждение в полученных нами данных по составу минералов и пород. Тот факт, что клиноцизитовые амфиболиты, как и корундсодержащие метасоматиты, характеризуются аномальным изотоп-

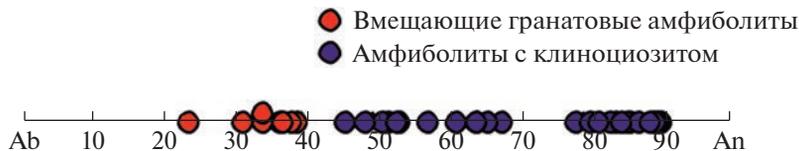


Рис. 5. Диаграмма составов плагиоклаза из клиноцизитовых и вмещающих гранатовых амфиболитов.

Fig. 5. Compositional diagram of plagioclase from clinozoisite and host garnet amphibolites.

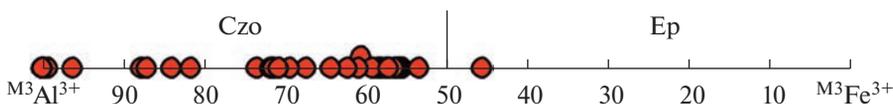


Рис. 6. Диаграмма составов минералов группы эпидота из клиноцизитовых амфиболитов.

Fig. 6. Compositional diagram of epidote-group minerals from clinozoisite amphibolites.

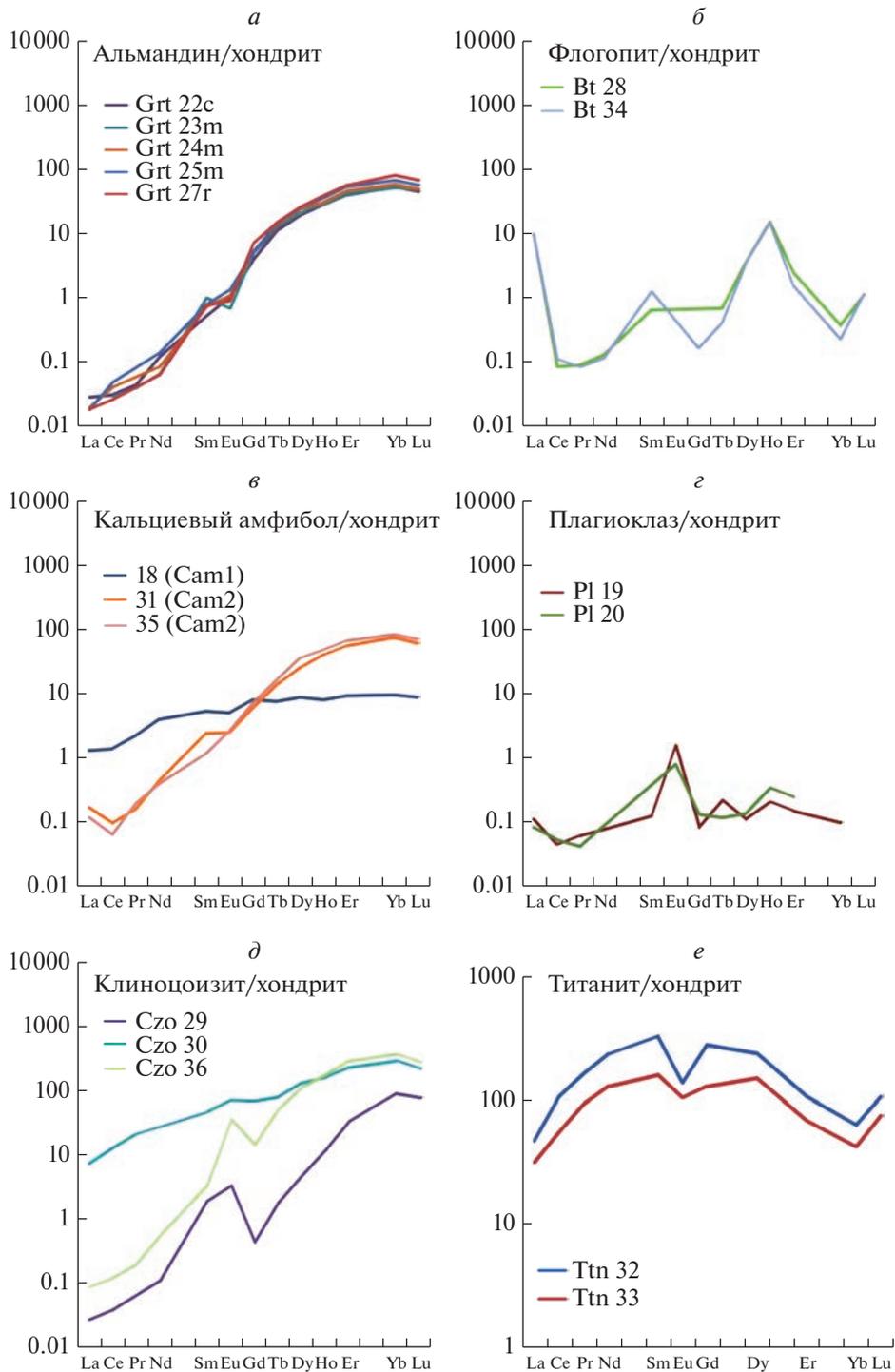


Рис. 7. Спектры распределения REE в минералах из клиноцойзитовых амфиболитов.

Fig. 7. REE distribution spectra in minerals from clinozoisite amphibolites.

ным составом кислорода и водорода в минералах [$\delta^{18}\text{O}$ в них достигает -16% на проявлении Хитоостров (Bindeman et al., 2014, и ссылки в этой работе)], указывает на их генетическое родство с корундсодержащими породами, которые тоже характеризуются аномально изотопно-легким кислородом и водородом.

Важной особенностью клиноцоизитовых амфиболитов является то, что некоторые из минералов (клиноцоизит, кальциевый амфибол) приобретают не характерные для них спектры распределения REE, наследуя их от замещаемых минералов. Так, спектр кальциевого амфибола из плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната весьма похож на спектр граната, по которому он развивается (рис. 8). При сопоставлении спектров граната и кальциевого амфибола из симплектитов видно, что спектр кальциевого амфибола отличается от спектра граната лишь несколько повышенным содержанием LREE, в особенности, лантана; а в области тяжелых REE его спектр полностью наследует спектр граната.

Подобная картина наблюдается и для клиноцоизита. При сравнении спектра клиноцоизита и спектра кальциевого амфибола из матрицы амфиболитов видно, что, хотя содержание всех REE в клиноцоизите выше, он отчасти копирует пологий спектр кальциевого амфибола (рис. 9).

Клиноцоизит развивается и по кальциевому амфиболу в области распространения плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната, частично наследуя при этом его спектр, который кальциевый амфибол, в свою очередь, ранее унаследовал от граната (рис. 10). При этом спектр наследуется уже с некоторыми отличиями: меняется содержание REE (причем оно может как уменьшаться, так и увеличиваться), приобретает положительная Eu аномалия, иногда повышается и содержание Sm, но в целом спектр распределения REE в клиноцоизите остается похожим на спектр распределения REE в гранате (рис. 10).

Наследование спектров распределения REE одних минералов другими, вероятно, проявляется за счет низких скоростей диффузии REE в кристаллической решетке.

По-видимому, наследованию спектров граната кальциевым амфиболом и клиноцоизитом способствует, во-первых, то, что входящие во все эти минералы REE не отражаются на их структуре и является, с точки зрения термодинамики, идеальным смешением, во-вторых, то, что все три минерала могут содержать достаточно много REE, в-третьих, то, что во всех этих минералах REE входят в позицию Ca (Скублов, 2005 и ссылки в этой работе).

Известны немногочисленные упоминания о наследовании спектров REE одних минералов другими. Так, при частичном плавлении диоритов и габброидов гранат наследует профили распределения REE от амфиболов и клиноцоизитов из вмещающих пород (Clarke et al., 2003). В качестве других примеров можно привести перераспределение тяжелых редкоземельных элементов (HREE) из частично замещаемого рутила и титанита в каймы новообразованного граната в эклогитах (Beinlich et al., 2010), наследование гранатом спектра REE кордиерита в метапелитах (Сафонов и др., 2017), наследование амфиболом и эпидотом спектра REE граната, клинопироксена в процессе метаморфизма (Cortesogno et al., 2000; Sassi et al., 2000; Skublov, Drugova, 2003; Centrella et al., 2016), наследование пироксенами спектра REE граната в мантийных перидотитах (Koga et al., 1998).

Как известно, REE являются наиболее надежной, зачастую единственной меткой участия флюидов в процессе минералообразования (Файф и др., 1981). При высокотемпературном метаморфизме REE обычно инертны вследствие низкой скорости диффузии трехвалентных REE в структуре минералов, когда они замещают двухвалентные катионы, главным образом, Ca (Скублов, 2005); но участие значительного количества флюида в процессе минералообразования приводит к тому, что REE становятся подвижными, и происходит их локальное перераспределение. Так, при метаморфизме пелитов Енисейского края соблюдается изохимический характер процес-

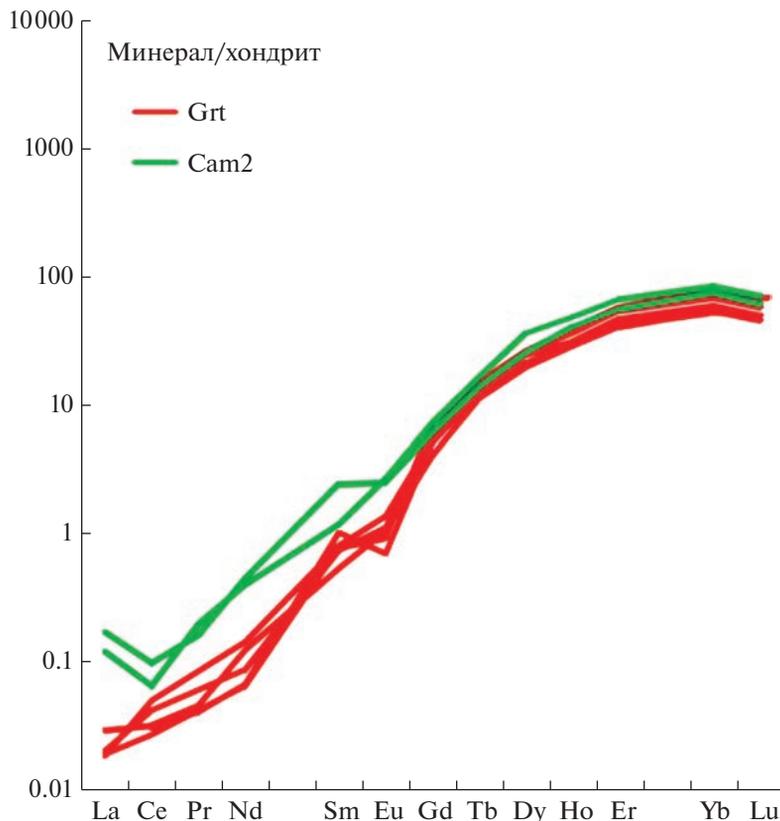


Рис. 8. Унаследование кальциевым амфиболом из плагиоклаз-амфиболовых симплектитов (Cam2) распределения REE граната (Grt).

Fig. 8. Inheritance of garnet REE distribution (Grt) by calcium amphibole from plagioclase-amphibole symplectites (Cam2).

са в отношении большинства компонентов системы, но для HREE принцип изохимичности не выполняется, т.е. они при метаморфизме приобретали подвижность (Likhanov, 2018).

Кроме того, REE часто приобретают подвижность при инфильтрационном метасоматозе, когда отношение флюид/порода достигает 10^2 – 10^3 (Vau, 1991), что подтверждается данными экспериментов (Louvel et al., 2015). Известно много разных вариантов поведения редкоземельных элементов при метасоматозе: REE могут оставаться инертными или приобретать подвижность, при этом подвижными могут становиться легкие, средние и/или тяжелые REE; может происходить привнос, вынос, либо местное перераспределение REE (Ague, 2017, и ссылки в этой работе). На поведение тех или иных редкоземельных элементов во флюиде влияют состав и свойства флюида. Транспорт REE может осуществляться за счет образования хлоридных, фторидных и гидроксидных комплексов в кислых, нейтральных и щелочных условиях соответственно (Haas et al., 1995). При этом в гидротермальных растворах главными лигандами, транспортирующими REE, являются хлор-ион и сульфат-ион, а фторидные комплексы скорее способствуют осаждению перемещенных флюидом REE (Migdisov et al., 2016). Из-за различий в стабильности хлоридных комплексов легких и тяжелых редкоземельных элементов (LREE и HREE) может происходить фракционирование REE. Например, пере-

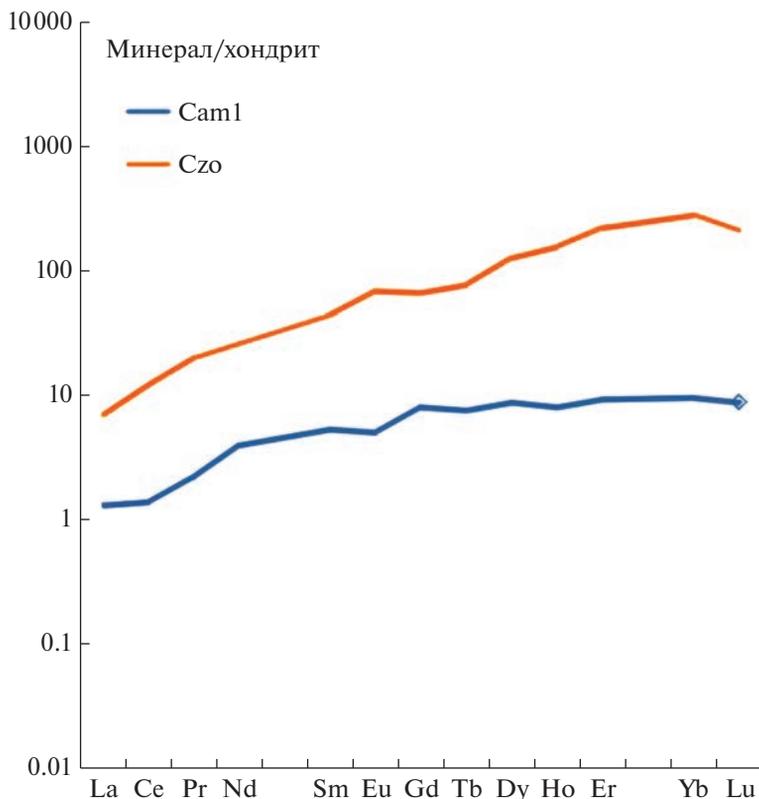


Рис. 9. Унаследование клиноцоизитом (Czo) спектра распределения REE кальциевого амфибола из матрицы породы (Cam1).

Fig. 9. Inheritance by clinozoisite (Czo) of the REE distribution spectrum of calcium amphibole from the rock matrix (Cam1).

работка флюидом пород комплекса Дабие–Сулу (UHP эклогитов и гранитогнейсов), известных своим аномально изотопно-легким кислородом ($\delta^{18}\text{O}$ до -12%), привнесла не только LREE, но и HREE (Huang, Xiao, 2015, и ссылки в этой работе).

В пределах Беломорского подвижного пояса тоже описаны примеры подвижного поведения REE. Так, известно обогащение LREE минералов апоамфиболитовых эклогитов, эклогитоподобных пород и плагиомигматитов, где оно связывается с воздействием на породы щелочного флюида во время свекофеннского этапа регионального метаморфизма (Козловский, Бычкова, 2016). В случае корундсодержащих пород проявления Хитоостров воздействие субщелочного углекислотно-водного флюида, содержащего хлориды Na и Ca, на кианит-гранат-биотитовые гнейсы привело к мобилизации (привнесу) LREE (Акимова, Скублов, 2021; Акимова, 2022). Как следует из полученных данных по распределению REE в минералах клиноцоизитовых амфиболитов, REE в процессе их формирования тоже не оставались инертными – происходило локальное перераспределение LREE. Вероятно, в случае клиноцоизитовых амфиболитов мобилизации и перераспределению LREE тоже способствовало формирование хлоридных комплексов во флюиде.

Несомненно, это интересное явление требует дальнейших экспериментальных исследований.

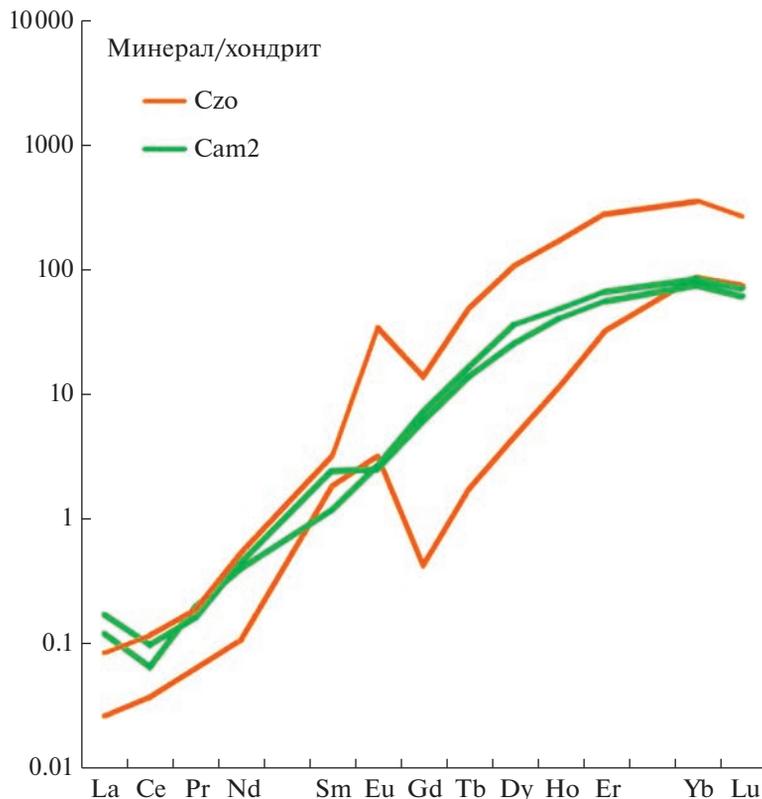


Рис. 10. Унаследование клиноцоизитом (Czo) спектра распределения REE кальциевого амфибола из плагиоклаз-амфиболовых симплектитов (Cam2), наследующего спектр граната.

Fig. 10. Inheritance by clinozoisite (Czo) of the REE distribution spectrum of calcium amphibole from plagioclase-amphibole symplectites (Cam2), which inherits the spectrum of garnet.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Такие особенности клиноцоизитовых амфиболитов проявления Хитоостров как высокое содержание Al в сочетании с пониженными содержаниями Si, Na; повышенное содержание Al в железистом флогопите и кальциевом амфиболе (ряда чермакит–паргасит–саданагаит); широко проявленные реакционные структуры являются свидетельствами метасоматической природы этих пород.

2. Ряд новообразованных минералов (клиноцоизит, кальциевый амфибол ряда чермакит–паргасит–саданагаит) унаследовал спектры распределения REE от замещаемых минералов на участках распространения плагиоклаз-амфиболовых симплектитов вокруг граната: кальциевый амфибол унаследовал спектр замещаемого им граната, а клиноцоизит, в свою очередь – спектр кальциевого амфибола. Под влиянием флюида, вызвавшего метасоматическую переработку гранатовых амфиболитов и образование клиноцоизитовых амфиболитов, LREE становились мобильными и перераспределялись.

Авторы благодарны Е.Н. Терехову (ГИН РАН) за ценные советы, Е.Н. Козлову (ГИ КНЦ РАН) за помощь в организации и проведении полевого сезона, О.Л. Галанкиной (ИГГД РАН) и С.Г. Симакину, Е.В. Потапову (ЯФ ФТИАН) за выполнение

аналитических работ, К.И. Лохову (ВСЕГЕИ) за помощь в геохимических исследованиях, Д.В. Доливо-Добровольскому (ИГГД РАН) за консультации. Замечания рецензентов – Ю.Б. Марина (Горный университет), В.Г. Кривовичева (СПбГУ) и анонимного рецензента позволили существенно улучшить текст статьи. Работа выполнена по теме НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0005.

FUNDING

The work was carried out on the subject of IPGG RAS FMUW-2022-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акбарпуран Хайяти С.А., Гульбин Ю.Л., Сироткин А.Н., Гембицкая И.М. Эволюция состава акцессорных минералов REE и Ti в метаморфических сланцах серии Атомфьелла, Западный Нью-Фрисланд, Шпицберген и ее петрогенетическое значение // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 5. С. 1–28.

Акимова Е.Ю., Скублов С.Г. Распределение редкоземельных элементов в породообразующих минералах корундсодержащих пород проявления Хитоостров (Северная Карелия) // Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле. 2021. Т. 66. № 4. С. 686–705.

Акимова Е.Ю. Флюидные включения в корундсодержащих и вмещающих породах проявления Хитоостров (Северная Карелия) // Мат. XIX Всероссийск. конф. по термобарогеохимии. Новосибирск: ИГМ СО РАН, 2022. С. 5–6.

Акимова Е.Ю., Кольцов А.Б. Термодинамическое моделирование процесса формирования корундсодержащих метасоматитов Беломорского подвижного пояса (Фенноскандинавский щит) // Петрология. 2022. Т. 30. № 1. С. 69–90.

Бабарина И.И., Степанова А.В., Азимов П.Я., Серебряков Н.С. Неоднородность переработки фундамента в палеопротерозойском Лапландско-Кольском коллизионном орогене, Беломорская провинция Фенноскандинавского щита // Геотектоника. 2017. № 5. С. 3–19.

Гаврильчик А.К., Скублов С.Г., Котова Е.Л. Редкоэлементный состав берилла из месторождения Шерловая Гора, Юго-Восточное Забайкалье // ЗРМО. 2021. Т. 150. № 2. С. 69–82.

Гульбин Ю.Л., Акбарпуран Хайяти С.А., Сироткин А.Н. Минеральный состав и термобарометрия метаморфических пород Западного Нью-Фрисланда, Шпицберген // Записки Горного института. 2023. Т. 264 (в печати).

Козловский В.М., Бычкова Я.В. Геохимическая эволюция амфиболитов и гнейсов Беломорского подвижного пояса в процессе палеопротерозойского метаморфизма. Геохимия. 2016. № 6. С. 543–557.

Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 1. С. 114–124.

Лебедев В.К., Калмыкова Н.А., Нагайцев Ю.В. Корунд-ставролит-роговообманковые сланцы Беломорского комплекса // Советская геология. 1974. № 9. С. 78–89.

Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ванштейн Б.Г., Ли С.Х., Ли Ч.Л. Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоэлементный состав // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 1. С. 44–73.

Сафонов О.Г., Мельник А.Е., Скублов С.Г. и др. Контрастное поведение редких элементов в гранате при частичном плавлении и субизобарическом остывании (на примере метapelитов Южной Краевой Зоны комплекса Лимпопо, ЮАР) // Геодинамические обстановки и термодинамические условия регионального метаморфизма в докембрии и фанерозое. Мат. V Росийск. конф. по проблемам геологии и геодинамики докембрия, Санкт-Петербург. СПб: Springer, 2017. С. 161–163.

Серебряков Н.С. Петрология корундсодержащих пород чупинской толщи Беломорского подвижного пояса (на примере Чупинского сегмента). Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 2004. 30 с.

Серебряков Н.С., Корпечков Д.И. Эволюция кислотности-щелочности при формировании корундсодержащих метасоматитов в метабазах Чупинской толщи Беломорского подвижного пояса // Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи. Мат. конф. посвящ. 110-летию Д.С. Коржинского. М.: ИГЕМ РАН, 2009. С. 360–363.

Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. Санкт-Петербург: Наука, 2005. 147 с.

Скублов С.Г., Березин А.В., Ризванова Н.Г., Мельник А.Е., Мыскова Т.А. Многоэтапность свекофенского метаморфизма по данному составу и U-Pb возраста титанита из эклогитов Беломорского подвижного пояса // Петрология. 2014. Т. 22. № 4. С. 405–413.

Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (РСА) и сто-

хастического вложения соседней с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. **2022**. Т. 255. С. 455–469.

Стативко В.С., Скублов С.Г., Смоленский В.В., Кузнецов А.Б. Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. **2023**. № 2. С. 225–246.

Терехов Е.Н. Особенности распределения РЗЭ в корундсодержащих и других метасоматитах периода подъема к поверхности метаморфических пород Беломорского пояса (Балтийский щит) // Геохимия. **2007**. № 4. С. 411–428.

Терехов Е.Н., Левицкий В.И. Геолого-структурные закономерности размещения корундовой минерализации в Северо-Западном Беломорье // Изв. вузов. Геология и разведка. **1991**. № 6. С. 3–13.

Файф У., Прайс Н., Томпсон А. Флюиды в земной коре. М.: Мир, **1981**. 436 с.

Щербакова Т.Ф., Терехов Е.Н., Куклей Л.Н. Метасоматический эпидот в апоамфиболитовых породах – индикатор тектонических процессов, связанных с эксгумацией пород беломорского пояса (петрография, геохимия) // Геохимия. **2021**. Т. 66. № 12. С. 1123–1135.

Mineralogy of Clinozoisite Amphibolites in the Khitoostrov Occurrence of Corundum-Bearing Rocks (Fenno-Scandinavian Shield)

E. Yu. Akimova^{a, *} and S. G. Skublov^{b, c, **}

^aInstitute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

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

^cSaint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

*e-mail: e.akimova@spbu.ru

**e-mail: skublov@yandex.ru

A study of composition of minerals (major and rare-earth elements) of clinozoisite amphibolites closely associated with corundum-bearing rocks at the Khitoostrov occurrence (North Karelia) was carried out. The clinozoisite amphibolites contain ferruginous phlogopite containing more Al than the ferruginous phlogopite in the host garnet amphibolites; calcium amphibole belongs to the chermakite–pargasite–sadanagaite series; the basic plagioclase which is absent in the host rocks, and margarite. Reactionary relationships of minerals are noted – plagioclase-amphibole symplectites around garnet porphyroblasts, development of clinozoisite after calcium amphibole. Some of the minerals (clinozoisite, calcium amphibole) acquire rare-earth elements (REE) distribution spectra that are uncharacteristic for them, inheriting them from substitutable minerals in the areas of distribution of reaction structures: calcium amphibole inherits the spectrum of garnets, and clinozoisite inherits the spectrum of calcium amphibole. The hypothesis of metasomatic origin of clinozoisite amphibolites and the redistribution of REE under the influence of fluid are discussed.

Keywords: Belomorian mobile belt, clinozoisite, amphibolites, rare earth elements, fluids, metasomatism

REFERENCES

Akbarpuran Haiyati S.A., Gulbin Yu.L., Sirotkin A.N., Gembitskaya I.M. Compositional evolution of REE- and Ti-bearing accessory minerals in metamorphic schists of Atomfjella Series, Western Ny Friesland, Spitsbergen and its petrogenetic significance. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 5. P. 1–28 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021. Vol. 63. N 7. P. 634–653).

Ague J.J. Element mobility during regional metamorphism in crustal and subduction zone environments with a focus on the rare earth elements (REE). *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1796–1821.

Akimova E.Yu., Skublov S.G. Distribution of rare-earth elements in rock-forming minerals of corundum-bearing rocks of the Khitoostrov deposit (North Karelia). *Vestnik Saint Petersburg Univers. Earth Sci.* **2021**. Vol. 66. N 4. P. 686–705 (in Russian).

Akimova E.Yu. Fluid inclusions in corundum-bearing and host rocks of the Khitoostrov deposit (North Karelia). In: *Proc. XIX All-Russian Conf. Thermobarogeochemistry*. Novosibirsk: IGM SB RAS, 2022. P. 5–6 (in Russian).

- Akimova E.Yu., Kol'tsov A.B. Thermodynamic modeling of the formation of corundum-bearing metasomatic rocks in the Belomorian Mobile Belt, Fennoscandian Shield. *Petrology*. **2022**. Vol. 30. P. 60–81.
- Armbruster T.H., Bonazzi P., Akasaka M. et al. Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. J. Miner.* **2006**. Vol. 18. P. 551–567.
- Babarina I.I., Stepanova A.V., Azimov P.Ya., Serebryakov N.S. Heterogeneous basement reworking during Paleoproterozoic collisional orogeny within the Belomorian Province, Fennoscandian Shield. *Geotectonics*. **2017**. Vol. 51. N 5. P. 463–478.
- Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.* **1991**. N 93. P. 219–230.
- Beinlich A., Klemd R., John T., Gao J. Trace-element mobilization during Ca-metasomatism along a major fluid conduit: Eclogitization of blueschist as a consequence of fluid–rock interaction. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2010**. Vol. 74. P. 1892–1922.
- Bindeman I.N., Serebryakov N.S., Schmitt A.K. et al. Field and microanalytical isotopic investigation of ultradepleted in ¹⁸O Paleoproterozoic “Slushball Earth” rocks from Karelia, Russia. *Geosphere*. **2014**. Vol. 10. P. 308–339.
- Bucher K., Grapes R. *Petrogenesis of Metamorphic Rocks* (8th ed.). Springer Berlin Heidelberg, **2011**. 428 p.
- Centrella S., Austrheim H., Putnis A. Mass transfer and trace element redistribution during hydration of granulites in the Bergen Arcs, Norway. *Lithos*. **2016**. Vol. 262. P. 1–10.
- Clarke G.L., Schroter F.C., Stevenson J.A. High-P partial melting of dioritic gneiss: LA-ICPMS analysis of Pembroke granulite mineralogy, Fiordland, New Zealand. *GSA. Abs. Progr.* **2003**. Vol. 35. N 6. P. 222.
- Cortesogno L., Gaggero L., Zanetti A. Rare earth and trace elements in igneous and high-temperature metamorphic minerals of oceanic gabbros (MARK area, Mid-Atlantic Ridge). *Contrib. Miner. Petrol.* **2000**. Vol. 139. P. 373–393.
- Frei D., Liebscher A., Franz G., Dulski P. Trace element geochemistry of epidote minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2004**. Vol. 56. N 1. P. 553–605.
- Fyfe U., Price N., Thompson A. *Fluids in the Earth's crust*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam–Oxford–New York, **1978**.
- Gavrilchik A.K., Skublov S.G., Kotova E.L. Trace element composition of beryl from the Sherlovaya Gora deposit, South-Eastern Transbaikalia, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2021**. Vol. 150. N 2. P. 69–82 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 7. P. 442–451).
- 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).
- Haas J., Shock E.L., Sassani D. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1995**. Vol. 59. P. 4329–4350.
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E. et al. Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. N 11–12. P. 2031–2048.
- Huang J., Xiao Y. Element mobility in mafic and felsic ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Dabie UHP Orogen, China: insights into supercritical liquids in continental subduction zones. *Int. Geol. Rev.* **2015**. Vol. 57. P. 1103–1129.
- Koga K., Shimizu N., Grove T. Disequilibrium trace element re-distribution during garnet to spinel facies transformation. In: *International Kimberlite Conference: Extended Abstracts*. **1998**. Vol. 7. N 1. P. 443–445.
- Kozlovskii V.M., Bychkova Ya.V. Geochemical evolution of amphibolites and gneisses of the Belomorian mobile belt during Paleoproterozoic metamorphism. *Geochem. Int.* **2016**. Vol. 54. P. 529–542.
- Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Sci.)*. **2022**. Vol. 151. N 1. P. 114–124 (in Russian).
- Lebedev V.K., Kalmykova N.A., Nagaitsev Yu.V. Corundum-staurolite-hornblende schists of the Belomorian Complex. *Soviet Geol.* **1974**. N 9. P. 78–89 (in Russian).
- Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G., Galankina O.L., Li Q.-L., Li X.-H. Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of zircons from leucogranites of the Belokurikhinsky massif, Gorny Altai, as indicator of formation conditions. *Geochem. Int.* **2023** (in press).
- Likhanov I.I. Mass-transfer and differential element mobility in metapelites during multistage metamorphism of the Yenisey Ridge, Siberia. In: *Metamorphic Geology: Microscale to Mountain Belts* (Eds. S. Ferrero, P. Lanari, P. Goncalves, E.G. Grosch). *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2018**. Vol. 478. SP478-11.
- Louvel M., Bordage A., Testemale D. et al. Hydrothermal controls on the formation of REE deposits: insights from in situ XAS study of REE (Nd, Gd, Yb) solubility and speciation in high temperature fluids ($T < 600$ °C). *SGA Conf. Mat.* **2015**.
- McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 223–253.
- Migdisov A., Williams-Jones A.E., Brugger J. et al. Hydrothermal transport, deposition, and fractionation of the REE: Experimental data and thermodynamic calculations. *Chem. Geol.* **2016**. Vol. 439. P. 13–42.

Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S. et al. Nomenclature of the micas. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. N 3. P. 905–912.

Rumyantseva N.A., Skublov S.G., Vanshtein B.G., Li X.-H., Li Q.-L. Zircon from gabbroids of the Shaka ridge (South Atlantic): U-Pb age, oxygen isotope ratios and trace element composition. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2022**. Vol. 151. N 1. P. 44–73 (in Russian).

Safonov O.G., Melnik A.E., Skublov S.G. et al. Contrast behavior of rare elements in garnet during partial melting and subisobaric cooling (on the example of metapelites of the Southern Marginal Zone of the Limpopo complex, South Africa). In: *Geodynamic conditions and thermodynamic conditions of regional metamorphism in the Precambrian and Phanerozoic. Proc. V Russian Conf. Problems Precambrian Geol. Geodynamics, Saint Petersburg*. Saint Petersburg: Springer, **2017**. P. 161–163 (in Russian).

Sassi R., Harte B., Carswell D.A., Yujing H. Trace element distribution in Central Dabie eclogites. *Contrib. Miner. Petrol.* **2000**. Vol. 139. P. 298–315.

Serebryakov N.S. Petrology of the Corundum-Bearing Rocks of the Chupa Succession of the Belomorian Mobile Belt. PhD Syn. Moscow: IGEM RAS, **2004** (in Russian).

Serebryakov N.S., Korpechikov D.I. Evolution of acidity-alkalinity during the formation of corundum-bearing metasomatites in the metabasites of the Chupa sequence of the Belomorian mobile belt. In: *Physico-chemical factors of petro- and ore genesis: new frontiers. Conf. dedicated 110th anniversary of D.S. Korzhinskij*. Moscow: IGEM RAS, **2009**. P. 360–363 (in Russian).

Shcherbakova T.F., Terekhov E.N., Kuklei L.N. Metasomatic epidote in amphibolite-replacing rocks: An Indicator of tectonic processes related to the exhumation of rocks of the Belomorian Belt (petrography and geochemistry). *Geochem. Int.* **2021**. Vol. 59. P. 1157–1169.

Skublov S.G. Geochemistry of the rare-earth elements in the rock-forming minerals. Saint Petersburg: Nauka, **2005** (in Russian).

Skublov S.G., Berezin A.V., Rizvanova N.G., Mel'nik A.E., Myskova T.A. Multistage Svecofennian metamorphism: Evidence from the composition and U-Pb age of titanite from eclogites of the Belomorian Mobile Belt. *Petrology*. **2014**. Vol. 22. P. 381–388.

Skublov S.G., Drugova G.M. Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 383–392.

Skublov S.G., Gavrilchik A.K., Berezin A.V. Geochemistry of beryl varieties: comparative analysis and visualization of analytical data by principal component analysis (PCA) and t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE). *J. Mining Inst.* **2022**. Vol. 255. P. 455–469.

Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Vanshtein B.G., Li Q., Li X., Rezyukhin D.I. Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data. *J. Earth Sci.* **2022**. Vol. 33. N 1. P. 5–16.

Stativko V.S., Skublov S.G., Smolensky V.V., Kuznetsov A.B. Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusinsko-Kopansky complex (Southern Urals). *Lithosphere*. **2023**. Vol. 23. N 2. P. 225–246 (In Russian).

Stepanova A.V., Stepanov V.S., Larionov A.N., Salnikova E.B., Samsonov A.V., Azimov P., Egorova S.V., Babarina I.I., Larionova Yu.O., Sukhanova M.A., Kervinen A.V., Maksimov O.A. Relicts of Paleoproterozoic LIPs in the Belomorian Province, eastern Fennoscandian Shield: barcode reconstruction for a deeply eroded collisional orogen. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **2022**. Vol. 518. N 1. P. 101–128.

Terekhov E.N. REE distribution in corundum-bearing and other metasomatic rocks during the exhumation of metamorphic rocks of the Belomorian Belt, Baltic Shield. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 45. N 4. P. 364–380.

Terekhov E.N., Levitskii V.I. Geological-structural tendencies in the distribution of corundum mineralization in the northwestern Belomorian region. *Izvestiya. Geol. Res.* **1991**. N 6. P. 3–13 (in Russian).

Whitney D.L., Evans B.W. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 185–187.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РОСТА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
ПОВЕРХНОСТИ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ЗАХВАТОМ ПРИМЕСИ**

© 2023 г. Д. чл. Н. Н. Пискунова*

*Институт геологии имени акад. Н.П. Юшкина, Коми НЦ УрО РАН,
Первомайская ул., 54, Сыктывкар, 167982 Россия***e-mail: piskunova@geo.komisc.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

В экспериментах по росту молекулярных кристаллов диоксида в присутствии микрозерен турмалина в качестве механической примеси с помощью атомно-силовой микроскопии был зарегистрирован инициированный примесью процесс формирования винтовой дислокации. Для теоретического объяснения процесса предложен трехстадийный механизм, который заключается: (1) в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее герметизации на первой стадии, (2) присоединения к ним краевых дислокаций в момент закрывания ростовым слоем на второй стадии и (3) появлении результирующей дислокации после полного зарастания частицы на третьей стадии. Также впервые в наномасштабе зарегистрирован процесс прорастания винтовой дислокации сквозь накрывающий ее кристаллический макрослой.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, рост кристаллов из раствора, примеси, винтовые дислокации

DOI: 10.31857/S086960552303005X, **EDN:** XGQGZS**ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллы минералов, наполненные крупными механическими примесями, иногда сильнее завораживают, нежели абсолютно прозрачные кристаллы. Ярким примером является кварц-волосатик. Интересно, что плотное расположение захваченных игольчатых кристаллов рутила не генерирует значимых нарушений в самом кварце: его грани сохраняют положенную ориентацию, ростовая поверхность остается визуально гладкой, а внутренние части, свободные от примесей, не теряют прозрачности. Объяснить, почему так происходит, могли бы прямые наблюдения процесса вхождения в кристалл примеси с помощью высокоразрешающей техники. Помимо уточнения механизма захвата примеси, это могло бы стимулировать разработку природоподобных технологий выращивания кристаллов. В этом случае механические примеси могли бы сыграть определенную роль, хотя в настоящее время при выращивании кристаллов для оптоэлектроники и медицины от таких примесей стараются избавляться (Schram et al., 2015; Авров и др., 2020; Urwin et al., 2020).

Единственным современным инструментом, позволяющим вести прямые наблюдения за поверхностью кристалла в растворе, является атомно-силовой микроскоп (АСМ). С момента его появления предпринимались попытки моделирования факторов, влияющих на рост кристаллов, среди которых, кроме примесей (Land et al., 1999; Nakada et al., 1999; Elhadj et al., 2008; Poornachary et al., 2008; Lee-Thorp et al., 2017; Lu-

créce et al., 2019; Capellades et al., 2022), изучалось влияние бактерий (Davis et al., 2007), пластических деформаций (Lutjes et al., 2021), царапин на ростовой поверхности (Elhadj et al., 2008; Zareeipolgardani et al., 2019; Пискунова, 2022). Воздействие 10-нанометровым наконечником иглы АСМ с небольшой силой на поверхность растущего кристалла вызвало появление множества дефектов, и несмотря на то, что раствор был слегка пересыщен, на дефектах сформировались протяженные царапины микрометровой ширины. Царапины быстро заросли, однако в дальнейшем на окружающей поверхности площадью 15×15 мкм такое воздействие спровоцировало гигантские флуктуации кинетических параметров и “подтолкнуло” систему к самоорганизации путем формирования устойчивых автоколебаний скорости роста. Сравнение этих результатов с экспериментом без воздействия, подтвердило, что именно механическое воздействие спровоцировало флуктуационно-диссипативную перестройку поверхности (Пикунова, 2022).

Было высказано предположение, что внедрение крупной частицы в растущие слои еще более повлияет на морфологию, кинетику и динамику их распространения. Крупной частицей считается та, чей размер значительно превосходит размер ячейки кристаллической решетки кристалла-хозяина. Однако, результаты подобного эксперимента оказались несколько неожиданными.

Работ, в которых описаны АСМ-эксперименты с захватом инородной частицы, очень мало. Напротив, много примеров экспериментов, в ходе которых в раствор добавляются ионы примесей (Land et al., 1999; Davis et al., 2000; Kamiya et al., 2004; Ristic et al., 2008). Авторы отмечают остановку роста ступеней из-за примесей при низких пересыщениях, их анизотропию и нелинейную кинетику, что согласуется с теоретическим описанием (Lee-Thorp et al., 2017). С помощью АСМ изучалось влияние на рост кристаллов крупных органических частиц (Nakada et al., 1999, Hendley et al., 2018). При вращении в поверхность кристалла над ними образуются отверстия, которые значительно влияют на характеристики послойного роста (Roognachary et al., 2008). Некоторые авторы рассматривают долгосрочное влияние элементарных органических и неорганических частиц, добавляемых в раствор, как фактор управления габитусом кристалла (Bisker-Leib, Doherty, 2003; Abbona, Aquilano, 2010; Lucrécé et al., 2019; Capellades et al., 2022). Интересен АСМ-эксперимент по встраиванию в кристалл аффинных кристаллов из того же раствора (Malkin et al., 1997). Авторы считают, что благодаря полному сродству подобные кристаллы вырастают в минерал-хозяин без образования дефектов. В одном эксперименте наблюдалась крупная частица, которая препятствовала распространению ступеней, и почти заросла вместе с порцией материнского раствора (McPherson, Kuznetsov, 2014). В этой работе приводятся и другие примеры наноразмерного влияния примесей различного типа на рост лизоцима, канавалина и других кристаллов. Позже вышла работа, посвященная специальному моделированию с помощью АСМ процесса встраивания пирита в поверхность молекулярных кристаллов L-цистина {0001} (Zhong et al., 2018). Частицы в данном эксперименте так взаимодействуют с обрастающими слоями кристалла, что в результате вокруг них не образуется свободное пространство, которое мог бы заполнить раствор.

В качестве примера можно привести включения в срезе кристалла кварца волосатика (рис. 1): когда инородная примесь оказывается в сформированной просторной полости (рис. 1-6), когда между частицей и матрицей кристалла есть зазор (рис. 1-1, 1-3, 1-5), и когда кристалл так плотно обрастает примесью, что некоторые границы между ними различимы только в микромасштабе (рис. 1-2, 1-4). На рисунке приведены примеры заведомо протогенетичных включений, что позволяет не учитывать образование зазора из-за кристаллизации содержимого уже после герметизации полости включения.

Реализация того или иного из рассмотренных вариантов зависит не только от адгезии материала примеси к материалу кристалла-хозяина, но и от ориентации, размера, формы, микроморфологии поверхности включения. Важен также способ построения захватывающей грани, то есть ее тип (индекс), дефектность, а также скорость роста грани (пересыщение). От этих факторов зависит то, как долго кристалл-хозяин будет

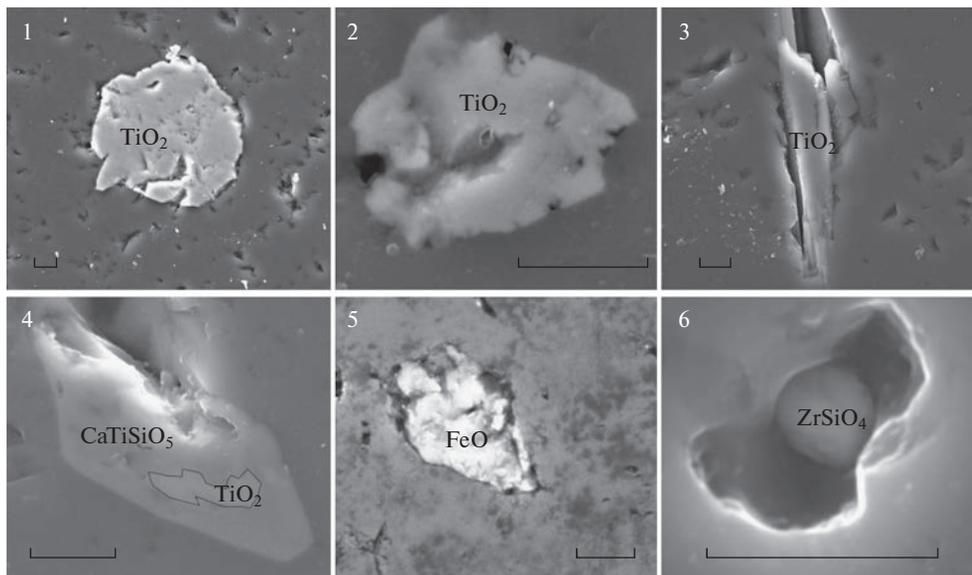


Рис. 1. СЭМ-изображения твердых включений в кристалле кварца-волосатика (месторождение Скалистое, Приполярный Урал) на поверхности среза, параллельного грани призмы. Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 1. SEM images (SE) of solid inclusions in the crystal of rutiled quartz (Skalistoe deposit, Subpolar Urals, Russia), on the section surface parallel to the prism face. Scale bars – 5 μm .

отгонять примесную частицу перед захватом. Нельзя не учитывать такие факторы, как вязкость кристаллообразующей среды и силу тяжести.

Важную роль в процессе роста играет генерация дефектов в кристалле-хозяине, в первую очередь винтовых дислокаций. Они обеспечивают бесперебойный рост кристалла при малых пересыщениях и качество кристалла. Макромасштабные наблюдения показали, что дислокации в проекции располагаются точно над захваченными включениями. Одна из последних крупных работ по изучению влияния частиц на образование дислокаций была выполнена с помощью оптической микроскопии и пост-ростовой рентгеновской дифракционной топографии (Neuroth, Klapper, 2020). О наноразмерных наблюдениях образования дислокации в реальном времени на специально внедренной частице примеси впервые сообщалось в работе (Zhong et al., 2018). Авторы этой работы считают, что механизм возникновения дислокации полностью соответствует тому, который впервые был описан А.А. Черновым (Современная кристаллография, 1980). Образование дислокации объясняется искривлением атомных плоскостей и их несоответствием при соединении над включением, вызванным адгезией (или эпитаксией) растущего материала к поверхности включения. В теории винтовая дислокация должна образовываться только после полного зарастания полости или частицы. А.А. Чернов описал случай плотного прилегания слоев роста к поверхности включения, без пустого пространства или раствора между ними. Этот механизм считается преобладающим (Klapper, 2010; Thurmer, Nie, 2013; Klapper, Rudolph, 2015; Zhong et al., 2018; Zhong et al., 2019; Chang et al., 2021). В работе (Dudley et al., 1999) это описание распространено на все типы включений (раствор, пустота, твердая примесь), и не делается различия в механизме возникновения дислокации. Причина возникновения винтовой дислокации – также несоответствие плоскостей решетки, возникающее в результате более высокой скорости питания выступающего края по сравнению с реэнтрантным краем. В случае, если инородный материал представляет собой “пустоту или транспортные газы”, происходит “прогиб нависающего выступа вниз” (Dudley et al., 1999). Однако экспериментального

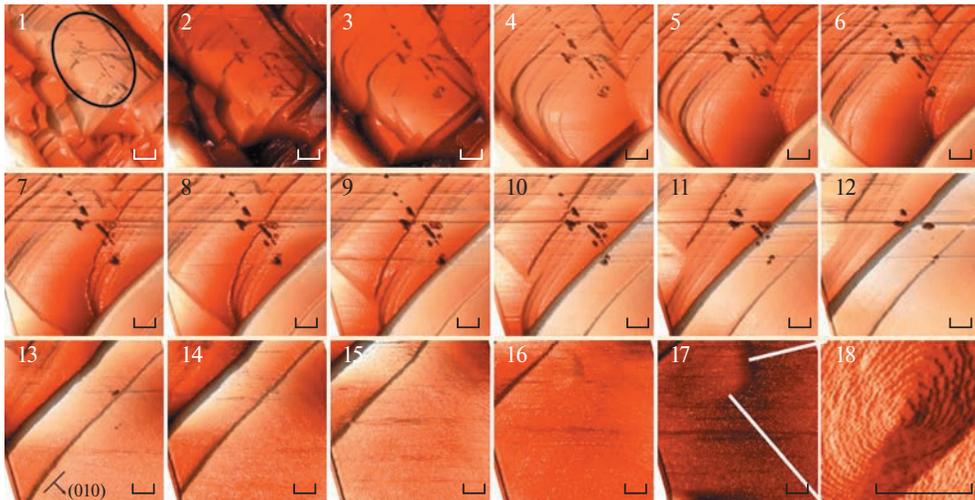


Рис. 2. АСМ-изображения инородных частиц (овал на снимке 1), вырастающих в кристалл диоксида с грани (100). На изображениях видны отверстия над частицами, которые не зарастают в течение длительного времени (3–12). Изображения (16), (17) и (18) показывают спиральный холмик на винтовой дислокации, возникновение которой было инициировано одной из частиц. Временной интервал между последовательно пронумерованными изображениями составляет 9 мин. Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 2. AFM-images of foreign particles (oval on photo 1) being overgrown on dioxidine face (100). The images illustrate openings over particles, that do not get overgrown for a long time (3–12). (16), (17), (18) images reveal a spiral hillock on a screw dislocation which was generated by the solid particle. The time interval between the successively marked images was 9 min. Scale bars – 5 μm .

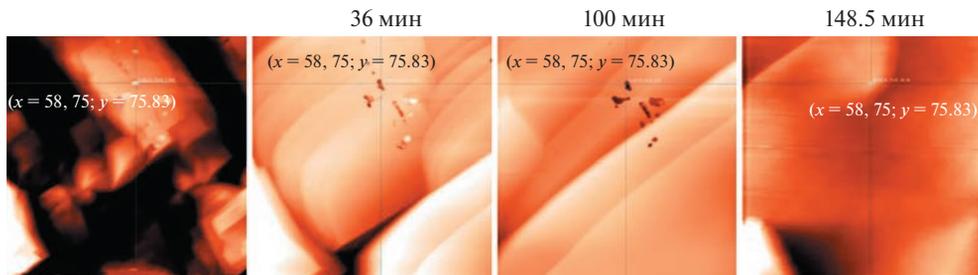


Рис. 3. Координаты точки, показанной на снимках (58.75; 75.83), соответствуют положению частицы, затем отверстию над частицей, а затем центру спирального холмика на возникшей в этой точке винтовой дислокации. Эта дислокация не первая; первая дислокация в той же точке была сгенерирована еще до герметизации отверстия (рис. 5). Сверху отмечено время, прошедшее с момента получения первого снимка.

Fig. 3. Coordinate of points (58.75; 75.83) at first display a particle, then a well, and then the top of the hillock on a generated screw dislocation. This dislocation is the last one; the first one on the same place had been generated before the opening was closed (Fig. 5). The time marks above indicate the intervals from the instant the first image was prepared.

доказательства такого механизма до сих пор не было. В предлагаемой статье рассмотрены результаты АСМ-исследования влияния твердых примесей, которые захватываются с образованием раствора, на динамику и кинетику послойного роста поверхности кристалла. Представлены доказательства формирования винтовой дислокации на таких примесях в реальном времени и доказательства распространения (прорастания) дислокации через накрывающие ее макрослои.

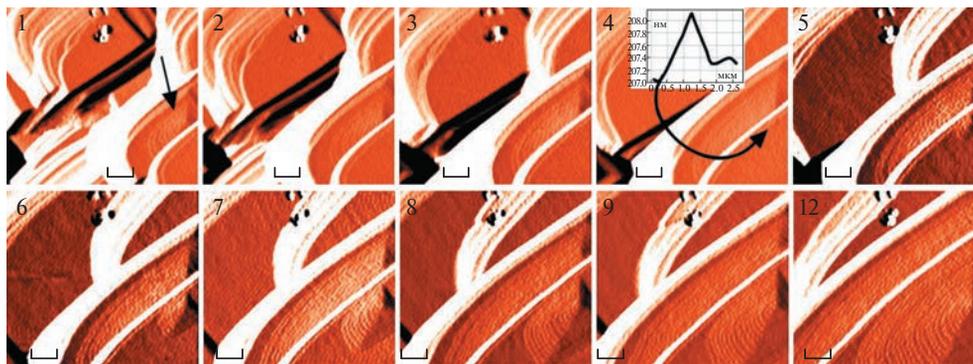


Рис. 4. АСМ-изображения, демонстрирующие явление прорастания дислокации через накрывающие ее кристаллические слои.

1 – стрелкой показан дислокационный холмик (высотой 8 молекул); 4 – момент, когда вершина холмика перекрывается ступенью высотой 50 молекул и эта вершина проступает на ступени (вклейка – профильное сечение в этой точке); 5–12 – развитие нового спирального холмика из этой точки. Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 4. The AFM-images display the phenomenon of propagation of dislocation through growth layers.

1 – arrow shows a dislocation hillock (8 molecules high). 4 – the moment the top of the hillock is covered by a step of 50 molecules high, this hillock top protruding on this step (patch – profile crosssection of top protruding point). 5–12 – development of a new spiral hillock triggered off by the top. Scale bars – 5 μm .

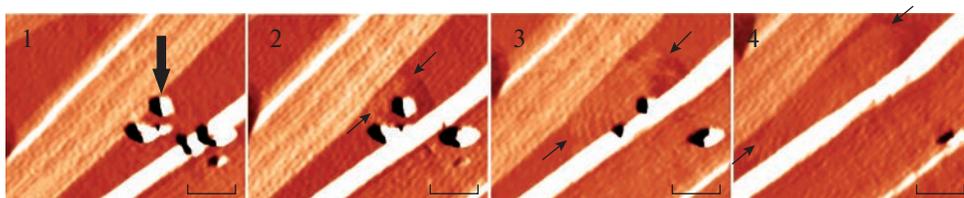


Рис. 5. Формирование дислокационного источника Франка–Рида и кругового холмика вокруг отверстия над захваченной частицей (увеличено). Масштабные отрезки – 5 мкм.

Fig. 5. Formation of dislocational Frank–Read source and a growth hillock around the opening above the captured particle (zoomed). Scale bars – 5 μm .

1. МЕТОДИКА

1.1. Приборы, материалы, получение данных

Эксперимент включал наблюдение в реальном времени за гранью (100) гидроксиметилхиноксалиндиоксида ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$), который захватывал микрометровые частицы турмалина, не имеющие определенной формы, с образованием полостей вокруг них.

Исследование проводилось на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (НТ-МДТ, Россия), в контактном режиме, с использованием стандартных кремниевых кантилеверов (NanoProbe) с радиусом наконечника 5 нм. По данным на АСМ-дисплеях, относительная влажность в помещении составляла 27.2%, температура – 24 ± 0.01 °С.

Концентрация насыщения диоксида для температуры 24 °С составляет примерно 23 мг/мл. Диоксидин кристаллизуется, образуя таблитчатые кристаллы, в моноклинной системе: $a = 8.795(2)$, $b = 15.745(4)$, $c = 7.994(2)$ Å, $\beta = 102.29^\circ$, $V = 1081.58$ Å³

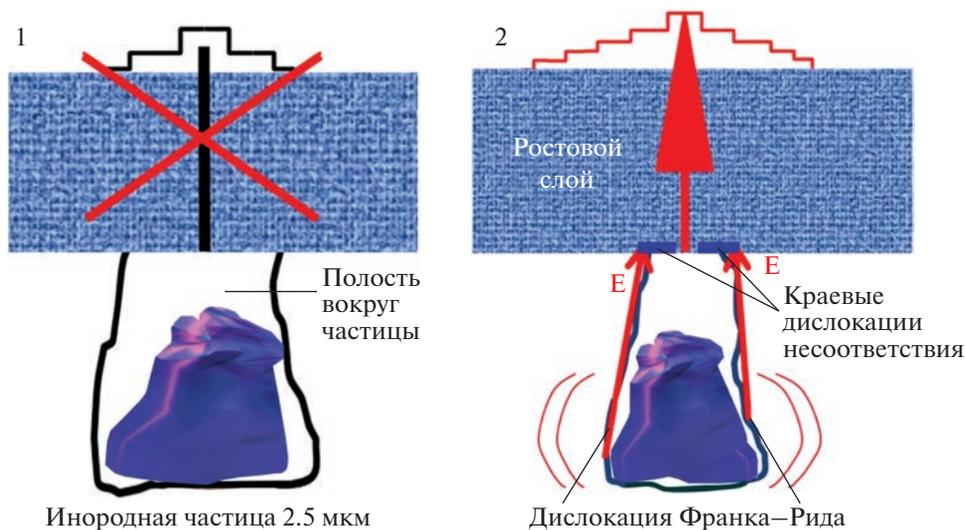


Рис. 6. Механизм образования дислокации, генерированной включением.

1 – само по себе зарастание частицы или полости с раствором не гарантирует возникновения линейных дефектов; 2 – если вокруг частицы еще до полного зарастания полости возникли дислокации, то в накрывшем полость макрослое всегда возникнет результирующая дислокация.

Fig. 6. Formation of the dislocation which is initiated by an inclusion.

1 – sealing the particle or cavity itself does not guarantee the occurrence of linear defects; 2 – formation of one or several dislocations in close proximity to the cavity with a particle before sealing ensures formation of a resulting dislocation after the sealing.

(по нашим данным, дифрактометр Shimadzu XRD-6000, излучение $\text{CuK}\alpha$, внутренний стандарт Si).

Частицы, используемые в качестве механической примеси, были получены путем дробления в ступке кристалла черного турмалина (Шерловая гора, Забайкалье) до порошка. После того, как все соли из жидких включений были вымыты в ультразвуковой ванне, вещество было идентифицировано как минеральный вид шерл (химический анализ, в том числе для образцов кварца, производился с помощью энергодисперсионного детектора X-Max (площадь 50 мм^2 , Oxford Diffraction) и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3). Частицы турмалина не имели определенной формы, их размер варьировался от 0.5 до 5 мкм. Выбор примесного вещества определялся желанием достичь минимальной адгезии к вмещающему кристаллу.

Чтобы убедиться в отсутствии влияния примесей материнского раствора диоксида на изучаемые процессы, его растворы были протестированы на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700x. Были исследованы три типа растворов: аптечный раствор, дважды деионизированная вода с растворенным в ней кристаллом и обедненный аптечный раствор, оставшийся после извлечения выросшего кристалла. Концентрации рассчитывались по калибровочным кривым, построенным с помощью стандартных растворов High Purity Standards с концентрацией 10 мг/л. Результаты показали, что все растворы диоксида содержали следовые концентрации примесей, которые при кристаллизации не входили в кристалл (Пискунова, 2022).

Кластеры в растворе также могут выступать в качестве примесей, блокируя изломы на ступенях. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (модификация спектрометра ДФС-24 для комбинационного рассеяния, ЛОМО, Россия) было установлено, что в растворах диоксида кластеры не образуются. В случае сборки молекул даже в димеры, частота колебаний основных связей должна уменьшаться

(Rusli et al., 1989), однако наиболее интенсивный рамановский пик диоксида (N-O) не менял своего положения при переходе от недосыщения к насыщению.

Способ снятия данных с изображений АСМ и расчетов тангенциальной скорости ступеней, расстояния между ступенями и средней нормальной скорости участка поверхности, а также флуктуаций всех этих параметров подробно описан (Пискунова, 2022). Суть метода состоит в тщательном сборе координат множества точек на каждой ступени в области сканирования по мере их продвижения и дальнейшей обработке этих данных. В данном эксперименте размер области достаточно “большой” – 50×50 мкм² и данные снимались через каждые 500 нм. Поэтому и точность в латеральной плоскости была грубая – 60 нм. Для снимков 15×15 мкм² (прорастворение дислокации) точность измерения координат составила 6 нм. Точность измерений в нормальном направлении не в пример выше – 0.01 нм; таким образом, минимальная измеренная высота ступеньки на диоксиде составила 8 ± 0.1 Å.

В описываемом эксперименте рассчитано около 16 тыс. значений скорости и столько же значений расстояния между соседними ступенями.

1.2. Процедура встраивания частиц примеси

Чтобы не повредить поверхность высыханием, кристаллы обычно выращивались непосредственно в ячейке АСМ. Однако этот метод технически сложно совместить с контролируемым встраиванием примесей: незафиксированные частицы перемещаются иглой АСМ и часто выводятся ею из зоны наблюдения. Вростать в кристалл за короткое время такие частицы не успевают из-за низкого насыщения, характерного для съемок в АСМ (для наблюдения хорошо регистрируемого роста в течение нескольких часов стартовое относительное пересыщение диоксида должно составлять 0.8–1.3). Следовательно, инородную частицу необходимо специально прижимать, что мы пытались осуществить несколькими способами, в том числе с помощью намагничиваемых частиц. Тем не менее, ни один из них не привел к желаемому результату. Главным выводом из методических экспериментов стало то, что инородная частица для наблюдения должна быть наполовину вросшей. При этом возвышающаяся ее часть не должна быть слишком высокой: на АСМ-изображении деталь высотой даже 1 мкм предстает засвеченной, в то время как тонкие детали вокруг нее выглядят полностью черными. Хотя в этом случае часть информации можно получить с помощью фильтров.

Таким образом, кристаллы для нашего эксперимента предварительно выращивались в растворе в присутствии необходимых твердых нейтральных частиц. После того как они достигали размера около 500 мкм, их вынимали, сушили и подклеивали в ячейку АСМ. После этого в нее заливался чистый раствор диоксида, находилась область, где были видны внедрившиеся частицы, и начиналось наблюдение.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2-1 отмечена группа инородных частиц на поверхности диоксида (100), растущего в растворе (относительное пересыщение чуть больше 1.0). Некоторые частицы уже погрузились в объем кристалла, над ними образовались хорошо заметные отверстия; а некоторые частицы возвышаются над поверхностью почти на 400 нм. Вещество из раствора не присоединяется к примесным частицам, в то время как на окружающей поверхности оно встраивается в края ступеней, которые из-за этого визуальнo двигаются. Достигая частиц, ступени не примыкают вплотную к ним, а через некоторое время над частицами формируются своего рода колодцы (снимки 2–12 на рис. 2). Причины неплотного примыкания примеси и обрастающих ее слоев перечислены выше, среди них, в том числе, низкая адгезия материала примеси к материалу вмещающего кристалла. Колодцы над частицами в дальнейшем не зарастают из-за высокого энергетического барьера: в этой области присоединение невыгодно по причине изменения количества

свободных связей, их искаженного направления и т.д. Поэтому колодцы транслируются сквозь обрастающие их слои, долго оставаясь реперными объектами на изображениях.

2.1. Дислокация, генерируемая частицей

После 100-й минуты от начала эксперимента все частицы и даже колодцы над ними заросли, и поверхность стала “плоской” [на самом деле грань (100) в идеале молекулярно шероховатая (Dvoryantseva et al., 1990)]. При этом в одной из точек, где сначала наблюдалась твердая частица, а затем колодец, появился холмик (рис. 2, снимки 16, 17). При ближайшем рассмотрении это оказался спиральный холмик на винтовой дислокации (рис. 2-18). Он заметен рос, а форма его оставалась несимметричной из-за надвигающихся с одной стороны основных ступеней. Этот холмик появился ровно на той координате, где ранее находилось включение (рис. 3). Важно отметить, что одновременно наблюдалось около 35 захваченных частиц близкого размера, однако, в идентичных условиях дислокация возникла только на одной частице. Возможное объяснение этому дано в разделе 2.3.

В данном эксперименте детально зарегистрирован процесс формирования дислокационного холмика на месте захвата твердой частицы. При этом процесс захвата сопровождался формированием зазора между примесной частицей и вмещающим кристаллом. Прежде чем объяснить механизм образования дислокации в таких условиях, рассмотрим другое явление, обнаруженное с помощью АСМ – прорастание (наследование) дислокации через макрослой.

2.2. Прорастание дислокации через макрослой

Дислокация – это топологический дефект, она не может закончиться внутри кристалла, это означает, что дислокации должны наследоваться каждым последующим слоем и распространяться по кристаллу в направлении приблизительно перпендикулярном к фронту роста грани. Этот постулат подтверждается оптическими, рентгеновскими и другими методами изучения процессов роста и послеростовых особенностей (Кларрег, 1991; Смольский, Руднева, 1993; Malkin et al., 1996; Bai et al., 2007; Klarreg, 2010). Однако этот процесс никогда не наблюдался напрямую в наномасштабе.

На рис. 4 показан рост дислокационного холмика (отмечен стрелкой на рис. 4-1), изначально состоящего из 8 ступеней, высотой по 8 ангстрем каждая, что составляет в высоту 8 молекул диоксида. В какой-то момент этот холмик полностью перекрывается крупной ступенью высотой 50 молекул. По сути холмика в этом месте поверхности теперь не наблюдается. Однако, вершина холмика, едва скрывшись под макроступенью, сразу же проявляется, словно проступает на внешней ее поверхности (рис. 4-4). Из нее “запускается” новый спиральный холмик (рис. 4, снимки 5–12). Измерение скоростей показало, что этот новый дислокационный холмик имеет преимущество в присоединении вещества по сравнению с собственными ступенями макроступени. Хотя и те и те ступени мономолекулярные, ступени “проросшего” холмика изогнутые и имеют множество изломов, присоединение вещества к которым является предпочтительным.

Таким образом, визуально процесс прорастания (наследования) дислокации кристаллическим слоями выглядит как возникновение на их внешней поверхности нового винтового холмика с мономолекулярными ступенями, появление которого снимает напряжение, возникшее в нарощенном слое точно над осью нижнего холмика. И зная толщину слоя, которую таким образом “пронизала” дислокация, можно количественно оценить реальную энергию дислокации с минимальным для данной грани вектором Бюргерса. Согласно (Dvoryantseva et al., 1990), вдоль самой слабой линии в проекции на грани (010) диоксида разрываются только четыре водородные связи. Зная энергию одной водородной связи (Thakuria, 2017), получаем значение чуть более 300 эВ для случая прорастания дислокации на рис. 4.

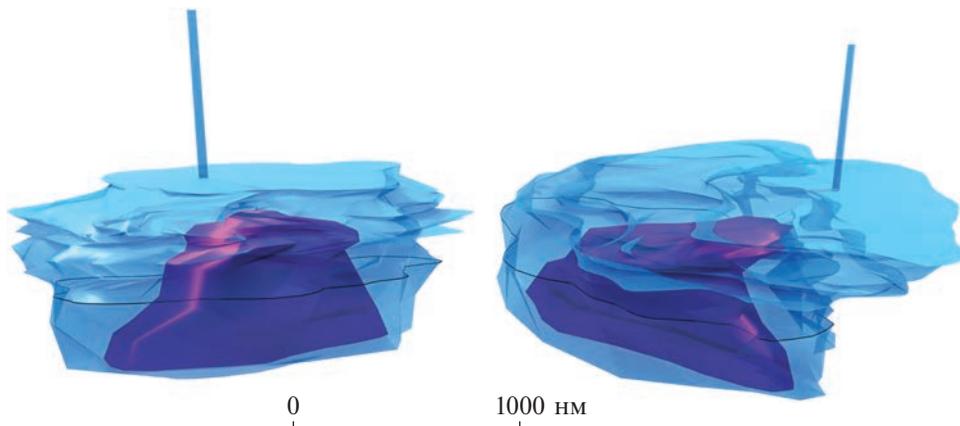


Рис. 7. 3D-реконструкция полости включения с частицей (по данным АСМ). Ось винтовой дислокации представлена в виде трубки конечной ширины. Ниже черной срединной линии частица и полость смоделированы. Объем верхней (реальной) части частицы составляет 0.12 мкм^3 , объем реальной части полости (вместе с частицей) – 0.92 мкм^3 .

Fig. 7. 3D-reconstruction of the cavity of solid-fluid inclusion (according to AFM data). The axis of screw dislocation is presented as a tube of a finite width. Below the middle black line are modelled dimensions of the particle and the cavity. The volume of the real upper part of particle is $0.12 \text{ }\mu\text{m}^3$, the volume of the real part of cavity (together with the particle) is $0.92 \text{ }\mu\text{m}^3$.

Значение 300 эВ получено для молекулярного кристалла, растущего при комнатной температуре. Почти все природные кристаллы имеют связи более сильные, чем водородные и Ван-дер-Ваальсовы, соответственно даже простые дислокации будут иметь гораздо большую энергию. Так, для вюрцита ее значение составляет 4.70 эВ/\AA (Belabbas et al., 2005). Температура также играет большую роль: при высоких ее значениях, только крупные напряжения релаксируются и вызывают возникновение дислокаций, а такие как в нашем эксперименте в релаксации не нуждаются. Запасенная таким образом в кристалле энергия может достигать немалых значений. Когда он выносится на дневной свет, перепад давлений и температур, вызывают в нем напряжения, равные по величине и противоположные по знаку тем, которые были сняты образованием дислокаций в процессе роста (Современная кристаллография, 1980). Высвобождение этой энергии может вызвать макроскопические деформации, и крупные кристаллы, несмотря на медленное извлечение и бережную транспортировку, неизбежно наполняются трещинами.

2.3. Образование дислокаций перед герметизацией полости включения

На рис. 2 видно, что количество инородных частиц велико, они почти одинаковые и захватываются кристаллом в одной и той же области почти в одно и то же время. Захват каждой из них должен вызывать напряжение структуры кристалла. Однако мы видим, что дислокация генерируется только на одной из частиц. Есть и другие исследования, которые показывают, что не каждая твердая примесь или жидкое включение генерирует свой собственный линейный дефект (Viti, Frezzotti, 2001; Johnson et al., 2004). Какие же факторы необходимы для образования дислокации на включении? Возможно, наш эксперимент сможет дать ответ на этот вопрос.

На рис. 5, который является увеличением рис. 2, видно, что первая дислокация над частицей появляется еще до того момента, когда колодец от нее полностью гермети-

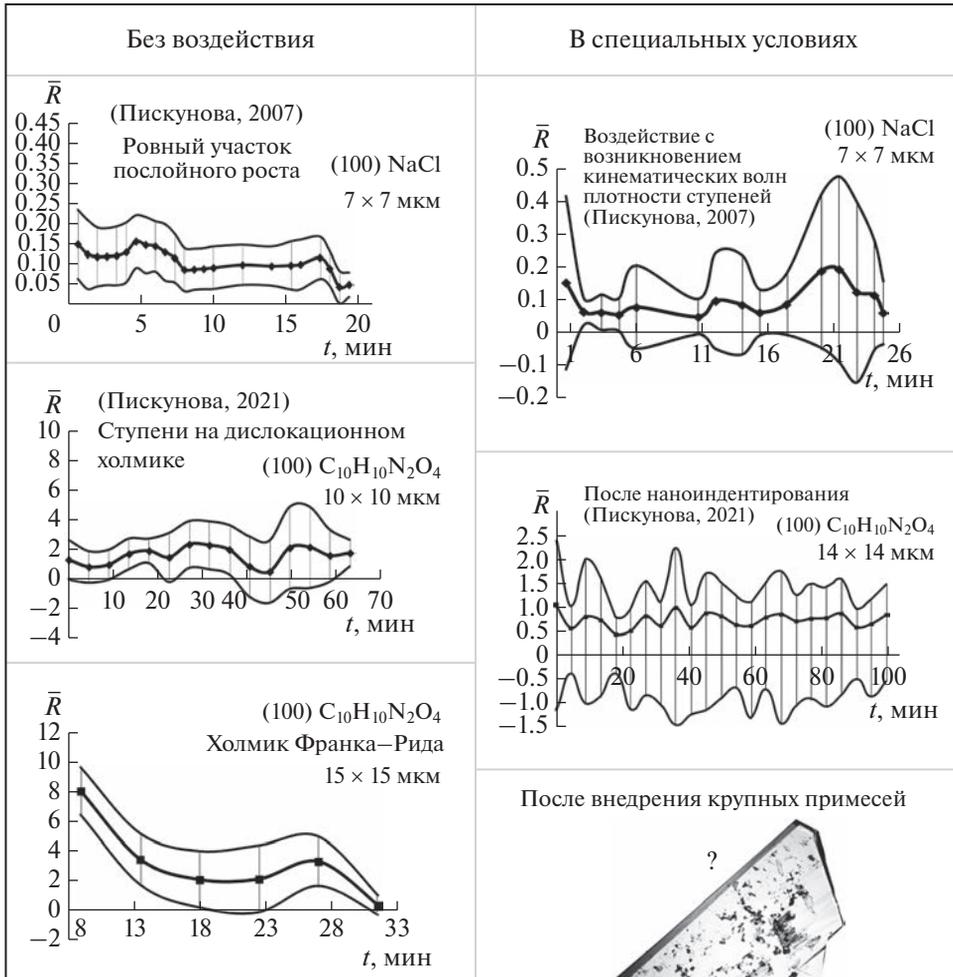


Рис. 8. Сравнение нормальной скорости роста и ее флуктуаций в различных экспериментах по росту из раствора на наноуровне (по нашим данным). Флуктуации скорости в экспериментах с воздействием (вторая колонка) характеризуются нестабильностью и высокой амплитудой. Вопреки ожиданиям, эксперимент с внедрением частиц оказался ближе к случаям роста без какого-либо воздействия (первая колонка) – см. рис. 9.

Fig. 8. Comparison of normal growth rate and its fluctuations in different experiments on nanoscale. Rate fluctuations in the experiments with impact are characterized by instability and high amplitude (second column). Contrary to expectations, fluctuations in the experiment with incorporation of impurities (see Fig. 9) turned out to be different – closer to cases of growth without any impact (second column).

зируется. Об этом свидетельствуют мономолекулярные замкнутые ступеньки, появившиеся в какой-то момент вокруг колодца (показаны стрелками на рис. 5). Они заметно распространяются за то время, пока мы их наблюдаем, и, несомненно, за такое короткое время винтовая ступень от одной дислокации не успела бы обойти такое большое отверстие даже один раз. Можно утверждать, что за эти круговые ступени ответственна дислокация Франка–Рида (ростовой аналог дислокационного источника Франка–Рида) (Frank, Read, 1950; Rimer et al., 2010; Choudhary et al., 2020), которая состоит, по меньшей мере, из двух дислокаций противоположного знака, которые могут располагаться на противоположных краях колодца. Вероятно, напряжение вокруг не-

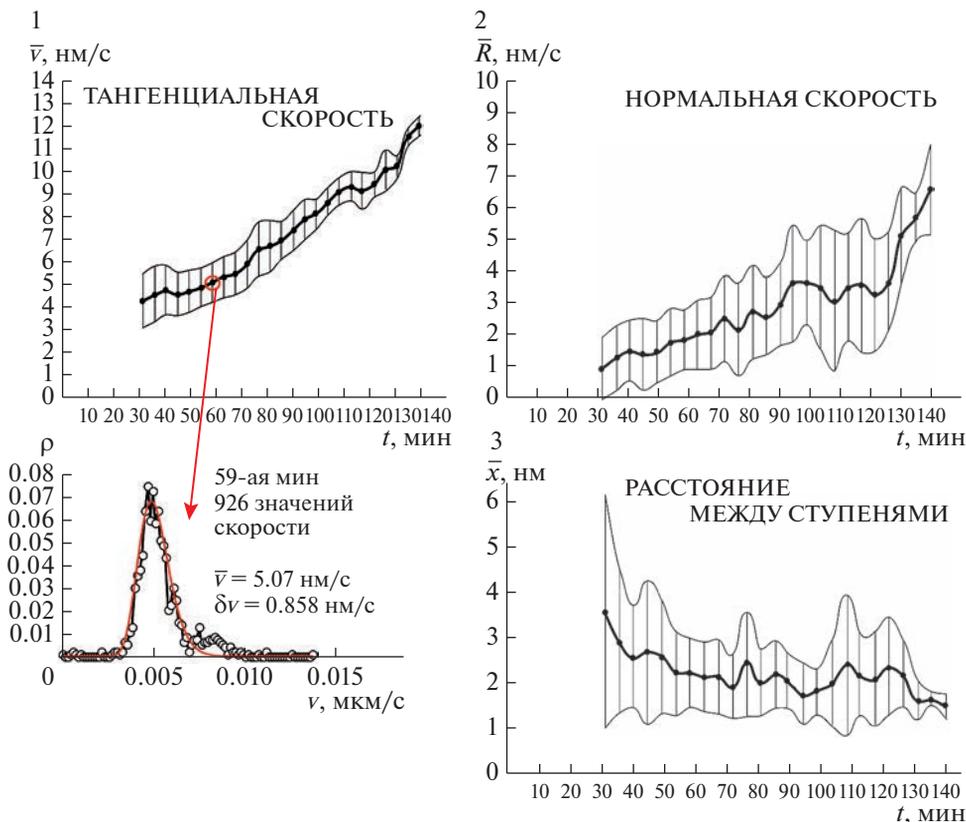


Рис. 9. Эксперимент с захватом твердой частицы растущим кристаллом: средние тангенциальная (1) и нормальная скорости (2), среднее расстояние между ступенями (3). Флуктуации отложены вверх и вниз в каждой точке. Стрелками показаны моменты времени, когда происходят колебания параметров (объяснение в тексте). Каждая точка на графике является результатом обработки 600–900 значений скорости (выноска на графике 9-1).

Fig. 9. Experiment with a solid particle being captured by a growing crystal surface: average tangential (1) and normal rates (2), the average distance between the steps (3). Fluctuations are plotted up and down from each point. The arrows show the moments of time when overshoots of parameters happen (explained in the text). Each point on the graph is a result of processing of 600–900 rate values (call-out detail from the Fig. 9-1).

го превысило некое критическое значение еще до полной герметизации, что и вызвало сдвиги вдоль стенок колодца.

Таким образом, в нашем случае, холмик, возникший над частицей на рис. 2, это не результат возникновения дислокации при ее герметизации, а результат наследования уже имеющейся дислокации при полном накрывании ее макроступенью. Расчет энергии дислокации в этом случае с учетом толщины макроступени (200 молекул) дает значение 1300 эВ. Такая разница с похожей дислокацией (300 эВ), объясняется энергиями их первичных дислокаций: сложная энергетичная дислокация Франка–Рида соответственно генерировала дислокацию с большей энергией.

2.4. Механизм образования дислокации, генерированной включением

На основе наших экспериментальных данных можно попытаться дополнить описанный выше механизм. Во-первых, дислокации на включениях в кристалле могут

возникать еще до их герметизации. Тем более, что сам факт герметизации полости ростовыми слоями вовсе не гарантия образования дислокации (рис. 6-1). Это доказал наш эксперимент, в котором процесс зарастания более 30 одинаковых отверстий в каждом случае должен был привести к “прогибу вниз нависающего выступа” и дальнейшему несовпадению плоских сеток. Во-вторых, возможно именно возникновение дислокаций до герметизации является гарантией того, что впоследствии будет обнаружена дислокация, берущая начало от инородного включения. Ведь в этом случае задача создания дислокации сводится к ее наследованию, а это произойдет всегда, ведь дислокация не может закончиться внутри кристалла.

Проясним еще один момент. После перекрытия источника Франка–Рида наверху макроступени возникает вовсе не дислокация Франка–Рида, а простая одиночная, закрученная по часовой стрелке (рис. 2-18). Процесс, когда из двух дислокаций при закрывании образуется одна с другим вектором Бюргера, хорошо описан в теории эпитаксиального роста. И макроступень в нашем эксперименте можно рассматривать как эпитаксиальный слой с точным соответствием решетки, которое нарушается только над колодцем. Пара гетерохиральных дислокаций, составляющих источник Франка–Рида, при закрывании не аннигилировала: мы видим результирующую дислокацию и, кроме того, для аннигиляции их дислокационные линии должны приблизиться друг к другу на расстояние в несколько единиц нанометров (Vegge, Jacobsen, 2022). В нашем эксперименте колодец диаметром 2.5 мкм и частица в нем являются ограничителями, блокирующими сближение дислокаций. Каждая из дислокаций, расположенных на таком расстоянии друг от друга, впоследствии могла бы работать как отдельная, и возникло бы два холмика. Но в эксперименте мы наблюдаем один, энергия которого почти в 4 раза больше, чем у аналогичной спирали. Это свидетельствует о том, что две дислокации не сработали независимо друг от друга, а вступили в реакцию. Суммарный вектор Бюргера дислокаций, являющихся компонентами источника Франка–Рида, равен нулю, но аннигиляции, как мы знаем, не произошло. Значит можно предполагать участие в реакции дополнительных факторов, таких как краевые дислокации несоответствия, которые образовались на границе двух слоев: нарощенного кристаллического слоя и колодца с раствором (Современная кристаллография, 1980). В результате на каждой стороне отверстия дислокация становится смешанной и приобретает Г-образную форму (рис. 6-2). Эти сложные дислокации сливаются в одну на границе, подобно тому, как это описано для эпитаксиального роста пленок (Современная кристаллография, 1980). Зарастание источника Франка–Рида, состоящего более чем из двух дислокаций, будет происходить по тому же механизму.

Таким образом, по данным экспериментальных наблюдений можно предложить трехстадийный механизм формирования дислокации на примесной частице. Он заключается в релаксации напряжений вокруг примесной частицы путем формирования одной или нескольких дислокаций еще до ее герметизации на первой стадии, присоединения к ним краевых дислокаций в момент герметизации на второй стадии и появлением результирующей дислокации после герметизации включения на третьей стадии.

2.5. 3D-реконструкция включения в кристалле

По полученным АСМ данным мы предлагаем 3D-реконструкцию включения (рис. 7). Внутри него видна захваченная частица, характеристики материала которой и особенности захвата привели к тому, что вокруг нее возникло пространство, в котором должен находиться раствор. Вся полость наклонена, поскольку ступени роста в эксперименте надвигались на частицу только с одной стороны. Полость, как и частица ниже средней линии (отмечена на рис. 7), были смоделированы нами исходя из условия, что если отверстие имеет диаметр 2 мкм, то и частица на одном из нижних уровней была также не меньше 2 мкм. Форма дна полости нам неизвестна, так как частица могла

выталкиваться фронтом роста в течение длительного времени. В этом случае частица экранирует часть диффузионного потока, поверхность под частицей теряет устойчивость, и тогда дно вряд ли будет иметь плоскую форму.

Достаточно давно с помощью АСМ было доказано, что в ядре винтовой дислокации существуют полые каналы (De Yoreo et al., 1997). В нашем эксперименте полый канал не виден из-за масштаба сканирования, но на 3D-реконструкции он отмечен, ведь возникновение холмика доказано. На 3D-реконструкции не отражены предполагаемые дислокации несоответствия и Франка–Рида. Рис. 7 дает представление о том, как выглядят внутренние стенки полости с захваченной частицей. В природе только что захваченное включение с любым наполнением точно также не будет иметь четких стенок. И только после сотен лет выдержки в определенных P – T условиях стенки полости могут ограняться, проявляя свойство, характерное для природных кристаллов, когда полое включение приобретает форму отрицательного кристалла (Johnson et al., 2004; Chi et al., 2021).

2.6. Средние скорости роста и их флуктуации

Ранее в пяти различных экспериментах в наномасштабе нами были рассчитаны средняя нормальная скорость роста и ее флуктуации (рис. 8). Постоянство нормальной скорости и стремления ее флуктуаций к нулю, свидетельствующие о приближении системы к состоянию стационарного роста, не наблюдались ни в одном из этих экспериментов. Фактически мы считаем невозможным зарегистрировать абсолютный стационарный рост с помощью АСМ, так как сканирующий блок АСМ постоянно перемешивает пограничный диффузионный слой кристалла, препятствуя стабилизации градиента концентрации. Тем не менее, общие оценки сделать можно. Например, при взгляде на таблицу на рис. 8, становится ясно, что системы в ее левой колонке гораздо ближе к стационарному состоянию, чем системы со специальным воздействием, представленные в правой колонке. По крайней мере, характер флуктуаций в ней заметно отличается: они нестабильные, огромные по величине и иногда превосходят по значению саму скорость. Такое поведение, как известно, может указывать на активизацию процессов самоорганизации. Визуально, на АСМ-изображениях, они проявлялись в потере морфологической устойчивости, генерации волн кинематической плотности, одновременном росте и растворении на близких участках одной ступени и т.д. Сходные картины ожидалось и в эксперименте с внедрением примесей.

Однако, вопреки ожиданиям, в этом эксперименте кинетические параметры, равно как и их флуктуации, показали довольно сдержанное поведение (рис. 9). Флуктуации, как и положено, представляли собой небольшое отклонение от основного значения. Отмечены небольшие колебания на всех трех графиках в одни и те же моменты времени, но они легко объяснимы. Так, на 40-й минуте эксперимента каскад из мелких ступеней затормозился на первой частице; около 80-й минуты первая макроступень достигла первого большого отверстия; на 110-й минуте загерметизировалось последнее отверстие; а после 130-й минуты начался быстрый рост на большом количестве ступеней высотой в одну молекулу. За возрастанием значений параметров в этих точках обязательно следовало возвращение к прежним значениям.

Таким образом, эксперимент с примесями выделяется среди всех остальных экспериментов со специальным воздействием и похож скорее на эксперименты простого роста без особых условий.

ВЫВОДЫ

Наш эксперимент продемонстрировал все стадии процесса образования винтовой дислокации на захваченной частице. Полученные результаты дали возможность расширить существующее описание механизма возникновения дислокаций на включение

ниях: образование одной или нескольких (скорее всего, пары) дислокаций в непосредственной близости от полости с частицей еще до ее герметизации, а также возможное присоединение к ним краевых нарушений в момент герметизации, гарантирует образование результирующей дислокации после закрывания полости. Сам по себе факт герметизации включения не вызывает возникновения винтовой дислокации. Возможно, именно тем, что не каждое включение вызывает критические напряжения еще до полного зарастания, объясняется парадоксально слабая дефектность ростовой поверхности при значительном количестве захваченных кристаллом твердых примесей. Кроме того, аналогичные эксперименты с использованием примесных частиц другого состава, а также специальной формы (шаров, кубов и др.) позволят очертить границы универсальности предложенного механизма.

В отличие от эксперимента с наноиндентированием (Пискунова, 2022), внедрение большого количества крупных твердых частиц, зарастающих с образованием просторной полости, не привело к усилению флуктуаций скорости роста. Флуктуации скорости в эксперименте с включением инородных частиц несущественны, и их поведение скорее сравнимо с экспериментами без всякого воздействия. Внедрение механических примесей не вызвало сильной дестабилизации кинетических параметров, но было отмечено монотонное увеличение как тангенциальной, так и нормальной скорости роста почти вдвое. Обнаруженное увеличение неудивительно, хотя раствор в ячейке АСМ истощался. Внедренные частицы инициируют винтовые дислокации, появление которых должно сопровождаться увеличением скорости, поскольку они являются мощным источником мономолекулярных ступеней. Такие закругленные ступени имеют множество изломов – входящих углов, которые наиболее предпочтительны для присоединения строительных единиц. Наш эксперимент показал, что одной простой дислокации с мономолекулярными ступенями на площади размером 50×50 мкм достаточно, чтобы тангенциальная и нормальная скорости увеличились почти в два раза в течение двух часов без пополнения вещества в растворе. Все это может дать большее представление о поверхностных процессах, протекающих при низком пересыщении на финальных стадиях роста природных кристаллов.

Автор искренне благодарит оператора АСМ старшего инженера В.А. Радаева, инженера И.В. Соловьева, оператора СЭМ и ДФС-24 н.с. А.А. Кряжева., а также с.н.с. П.П. Юхтанова за любезно предоставленные им образцы кварца. Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

На основе АСМ-изображений изготовлен видеофильм в формате MPEG, демонстрирующий рост поверхности диоксида в пересыщенном растворе в присутствии твердых примесей. Ссылка на фильм: <https://geo.komisc.ru/divisions/laboratory/experimental-mineralogy-laboratory?view=article&id=759:piskunova&catid=189:experimental-mineralogy-laboratory>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Авров Д.Д., Александрова О.А., Лебедев А.О., Мараева Е.В. Технология материалов микроэлектроники: методы разделения и очистки: учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2020. 204 с.

Пискунова Н.Н. Изучение процессов самоорганизации на поврежденной поверхности кристалла с помощью атомно-силовой микроскопии // ЗРМО. 2022. Ч. 151. № 5. С. 112–127.

Смольский И.Л., Руднева Е.Б. Влияние морфологии растущих граней на ориентацию ростовых дислокаций в кристаллах KDP // Кристаллография. 1993. Т. 38. Вып. 4. С. 248–256.

Современная кристаллография / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Т. 3. М.: Наука, 1980. 407 с.

Direct Observation of Growth Processes on the Crystal Surface Initiated by the Impurities Capturing

N. N. Piskunova*

Acad. Yushkin Institute of Geology, Komi Scientific Centre, Urals Branch RAS, Syktyvkar, Russia

**e-mail: piskunova@geo.komisc.ru*

The atomic force microscopy has allowed to register in experiments the development of a screw dislocation on surface of the growing dioxidine crystal triggered by input of tourmaline particles as solid impurities. For theoretical explanation of the process, there is proposed a three-stage mechanism assuming the (1) relaxation of stresses around the impurity particle through formation of one or more dislocations before its germetization at the first stage, then (2) additional formation of boundary dislocations in the moment of the particle been sealing by a growth layer at the second stage, and (3) appearance of the resulting dislocation after complete sealing of the impurity at the third stage. Thus, for the first time the phenomenon of dislocation propagating through growth layers was registered in nanoscale.

Keywords: atomic force microscopy, crystal growth from solution, impurities, screw dislocation

REFERENCES

- Abbona F., Aquilano D.* Morphology of crystals grown from solutions. In: Handbook of Crystal Growth, Eds. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. Springer: Heidelberg, **2010**. Vol. 1084. Ch. 3. P. 70.
- Avrov D.D., Alexandrova O.A., Lebedev A.O., Maraeva E.V.* Technology of microelectronic materials: methods of separation and purification: textbook. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Electro-technical University, **2020**. 204 p. (in Russian).
- Bai J., Park J.-S., Cheng Z., Curtin M., Adekore B., Carroll M., Lochtefeld A.* Study of the defect elimination mechanisms in aspect ratio trapping Ge growth. *Appl. Phys. Lett.* **2007**. Vol. 90. N 10. P. 101902 (3).
- Belabbas I., Belkhir M.A., Lee Y.H., Béré A., Ruterana P., Chen J., Nouet G.* Atomic structure and energy of threading screw dislocations in wurtzite GaN. *Phys. Stat. Sol.* **2005**. Vol. 2. N 7. P. 2492–2495.
- Bisker-Leib V., Doherty M.F.* Modeling crystal shape of polar organic materials: Applications to amino acids. *Cryst. Growth Des.* **2003**. Vol. 3. N 2. P. 221–237.
- Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S.* Impurity incorporation in solution crystallization: Diagnosis, prevention, and control. *Cryst. Eng. Comm.* **2022**. Vol. 24. P. 1989–2001.
- Chang Y.-R., Higashitarumizu N., Kawamoto H., Chu F.-H., Lee C.-J., Nishimura T., Xiang R., Chang W.-H., Maruyama S., Nagashio K.* Atomic step induced screw dislocation driven spiral growth of SnS. *Chem. Mater.* **2021**. Vol. 33. P. 186–194.
- Chi G., Diamond L.W., Lu H., Lai J., Chu H.* Common problems and pitfalls in fluid inclusion study: A Review and discussion. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. N 7.
- Choudhary M.K., Jain R., Rimer J.D.* In situ imaging of two-dimensional surface growth reveals the prevalence and role of defects in zeolite crystallization. *Proc. Nation. Acad. Sci.* **2020**. Vol. 117. N 4. P. 28632–28639.
- Davis K.J., Dove P.M., De Yoreo J.J.* Resolving the control of magnesium on calcite growth: Thermodynamic and kinetic consequences of impurity incorporation for biomineral formation. *MRS Online Proceedings Library.* **2000**. Vol. 620. M. 951–957.
- Davis K.J., Neilson K.H., Lüttge A.* Calcite and dolomite dissolution rates in the context of microbe–mineral surface interactions. *Geobiology.* **2007**. Vol. 5. N 2. P. 191–205.
- Dudley M., Huang X.R., Huang W., Powell A., Wang S., Neudeck P., Skowronski M.* The mechanism of micropipe nucleation at inclusions in silicon carbide. *Appl. Phys. Lett.* **1999**. Vol. 75. N 6. P. 784–786.
- Dvoryantseva G.G., Lindeman S.V., Aleksanyan M.S., Struehkov Yu.T., Teten'ehuk K.P., Khabarova L.S., Elina A.S.* Connection between the structure and the antibacterial activity of the N-oxides of quinoxalines, molecular structure of dioxidine and quinoxidine. *Pharm Chem J.* **1990**. Vol. 24. N 9. P. 672–677.
- Elhadj S., Chernov A.A., De Yoreo J.* Solvent-mediated repair and patterning of surfaces by AFM. *Nanotechnol.* **2008**. Vol. 19. P. 105304 (1–9).
- Frank F.C., Read W.T.* Multiplication processes for slow moving dislocations. *Phys. Rev.* **1950**. Vol. 79. N 4. P. 722–723.
- Hendley C., Fielding T., Lee A., Jones E.R., Ryan A.J., Armes S.P., Estroff L.A.* Mechanistic insights into diblock copolymer nanoparticle–crystal interactions revealed via in situ atomic force microscopy. *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**. Vol. 140. N 25. P. 7936–7945.

Johnson E., Levinsen M.T., Steenstrup S., Prokofjev S., Zhilin V., Dahmen U., Radetic T. One-dimensional random walk of nanosized liquid Pb inclusions on dislocations in Al. *Phil. Mag.* **2004**. Vol. 84. N 25–26. P. 2663–2673.

Kamiya N., Kagia H., Tsunomoria F., Tsunob H., Notsu K. Effect of trace lanthanum ion on dissolution and crystal growth of calcium carbonate. *J. Cryst. Growth.* **2004**. Vol. 267. P. 635–645.

Klapper H. X-ray Topography of organic crystals. In: *Crystals: Growth, Properties and Applications*. Ed. Karl N. Berlin: Springer, **1991**. Ch. 13. P. 109–162.

Klapper H. Generation and propagation of defects during crystal growth. In: *Handbook of Crystal Growth*. Eds. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. Heidelberg: Springer, **2010**. Vol. 1084. Ch. 4. P. 93–132.

Klapper H., Rudolph P. Defect generation and interaction during crystal growth. In: *Handbook of Crystal Growth*. Ed. P. Rudolph. Shenefield: Springer, **2015**. P. 1093–1141.

Land T.A., Martin T.L., Potapenko S., Palmore G.T., De Yoreo J.J. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth. *Nature*. **1999**. Vol. 399. N 3. P. 442–445.

Lee-Thorp J.P., Shtukenberg A.G., Kohn R.V. Effect of step anisotropy on crystal growth inhibition by immobile impurity stoppers. *Cryst. Growth Des.* **2017**. Vol. 17. N 10. P. 5474–5487.

Lucrèce H., Nicoud A., Myerson S. The influence of impurities and additives on crystallization. In: *Handbook of industrial crystallization*. Eds. Myerson A.S., Erdemir D., Lee A.Y. **2019**. Ch. 4. P. 115–135.

Lutjes N.R., Zhou S., Antoja-Lleonart J., Noheda B., Ocelík V. Spherulitic and rotational crystal growth of quartz thin films. *Sci. Reports.* **2021**. Vol. 11. P. 14888.

Malkin A.J., Kuznetsov Yu.G., Glantz W., McPherson A. Atomic force microscopy studies of surface morphology and growth kinetics in Thaumatin crystallization. *J. Phys. Chem.* **1996**. Vol. 100. N 28. P. 11736–11743.

Malkin A.J., Kuznetsov Yu.G., McPherson A. An in situ AFM investigation of catalase crystallization. *Surface Sc.* **1997**. Vol. 393. N (1–3). P. 95–107.

McPherson A., Kuznetsov Y.G. Mechanisms, kinetics, impurities and defects: consequences in macromolecular crystallization. *Acta Crystallogr. F Struct. Biol. Commun.* **2014**. Vol. 70. N 4. P. 384–403.

Modern Crystallography / Chernov A.A., Givargizov E.I., Bagdasarov H.S., Kuznetsov V.A., Demjanets L.N., Lobachev A.N. Vol. 3. Moscow: Nauka, **1980**. 407 p. (in Russian).

Nakada T., Sazaki G., Miyashita S., Durbin S.D., Komatsu H. Direct AFM observations of impurity effects on a lysozyme crystal. *J. Cryst. Growth.* **1999**. Vol. 196. P. 503–510.

Neuroth G., Klapper H. The generation of growth dislocations by inclusions and growth-face damages: An experimental study. *Crystal Res. Technol.* **2020**. Vol. 55. N 2. P. 1900159 (5).

Piskunova N.N. Study of a self-organizing process at the damage surface of a crystal with atomic force microscopy. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 5. P. 112–127 (in Russian).

Poornachary S.K., Chow P.S., Tan R.B.H. Impurity effects on the growth of molecular crystals: Experiments and modeling. *Adv. Powder Technol.* **2008**. Vol. 19. P. 459–473.

Rimer J.D., An Z., Zhu Z., Lee M.H., Goldfarb D.S., Wesson J.A., Ward M.D. Crystal growth inhibitors for the prevention of L-cystine kidney stones through molecular design. *Science*. **2010**. Vol. 330. P. 337–341.

Ristic R.I., De Yoreo J.J., Chew C.M. Does impurity-induced step-bunching invalidate key assumptions of the Cabrera-Vermilyea model? *Cryst. Growth Des.* **2008**. Vol. 8. N 4. P. 1119–1122.

Rusli I.T., Schrader G.L., Larson M.A. Raman Spectroscopic Study of NaNO₃ solution system – solute clustering in supersaturated solutions. *J. Cryst. Growth.* **1989**. Vol. 97. N 2. P. 345–351.

Schram C.J., Beaudoin S.P., Taylor L.S. Impact of polymer conformation on the crystal growth inhibition of a poorly water-soluble drug in aqueous solution. *Langmuir*. **2015**. Vol. 31. N 1. P. 171–179.

Smolskii I.L., Rudneva E.B. Influence of morphology of growing faces on orientation of growth dislocations in KDP crystals. *Crystallography*. **1993**. Vol. 38. N 4. P. 248–256. (in Russian).

Thakuria R. Hydrogen bonding in molecular crystals. In: *Comprehensive supramolecular chemistry II*. Ed. Atwood J.L. Oxford: Elsevier, **2017**. Ch. 7. P. 25–40

Thurmer K., Nie S. Formation of hexagonal and cubic ice during low-temperature growth. *Proc. Nation. Acad. Sci.* **2013**. Vol. 110. N 29. P. 11757–11762.

Urwin S.J., Levilain G., Marziano I., Merritt J.M., Houson I., Ter Horst J.H. A structured approach to cope with impurities during industrial crystallization development. *Org. Process Res. Dev.* **2020**. Vol. 24. N 8. P. 1443–1456.

Vegge T., Jacobsen K.W. Atomistic simulations of dislocation processes in copper. *J. Phys. Condens. Matter*. **2002**. Vol. 14. N 11. P. 2929–2956.

Viti C., Frezzotti M.-L. Transmission electron microscopy applied to fluid inclusion investigations. *Lithos*. **2001**. Vol. 55. N 1–4. P. 125–138.

De Yoreo J.J., Land T.A., Lee J.D. Limits on surface vicinality and growth rate due to hollow dislocation cores on KDP {101}. *Phys. Rev. Lett.* **1997**. Vol. 78. N 23. P. 4462–4465.

Zareepolgardani B., Piednoir A., Colombani J. Tuning biotic and abiotic calcite growth by stress. *Cryst. Growth Des.* **2019**. Vol. 19. N 10. P. 5923–5928.

Zhong X., Shtukenberg A.G., Hueckel T., Kahr B., Ward M.D. Screw dislocation generation by inclusions in molecular crystals. *Cryst. Growth Des.* **2018**. Vol. 18. N 1. P. 318–323.

Zhong X., Shtukenberg A.G., Liu M., Olson I.A., Weck M., Ward M.D., Kahr B. Dislocation generation by microparticle inclusions. *Cryst. Growth Des.* **2019**. Vol. 19. N 11. P. 6649–6655.

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В ХРОМШПИНЕЛИ
ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЙ РЕНТГЕНО-ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ $L_{\alpha,\beta}$ -ЛИНИЙ**© 2023 г. С. Л. Вотяков¹, *, Д. А. Замятин¹, И. А. Даниленко¹, д. чл. И. С. Чашухин¹¹Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН,
ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

*e-mail: votyakov@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Степень окисления ионов Fe, Cu, Eu, Ce и др. в минералах – важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции. В работе изучены особенности рентгено-эмиссионных Fe $L_{\alpha,\beta}$ спектров (РЭС), полученных с использованием микрозонда Cameca SX100, и мессбауэровских спектров хромшпинели различного состава из ультрамафитов Урала. Из большой коллекции проб с использованием микрозондовых данных по составу и однородности зерен, а также отношения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ отобрано 19 внутрилабораторных образцов сравнения (ОС) хромшпинели, имеющих типичные мессбауэровские спектры, которые могут быть аппроксимированы дублетными компонентами от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Показано, что с точностью до погрешности определения, значения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$, попадающие в интервал 8–31%, совпадают с таковыми, полученными в рамках расчетного подхода, основанного на микрозондовых данных по составу зерен и предположении о стехиометричности минерала. При определении степени окисления Fe по данным РЭС в качестве градуировочной зависимости предложено использовать зависимость положения максимума линии Fe L_{α} от содержания Fe^{2+} для внутрилабораторных ОС. Для серии контрольных проб хромшпинели показано, что полученные значения Fe^{2+} и $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ удовлетворительно согласуются с мессбауэровскими и расчетными данными в стехиометрическом приближении; погрешность определения значения Fe^{2+} по данным РЭС не выше 2%.

Ключевые слова: валентное состояние железа, хромшпинель, рентгено-эмиссионная и мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0869605523030085, **EDN:** XHDVSS**ВВЕДЕНИЕ**

Степень окисления металлов переходных групп Fe, Cu, Eu, Ce и др. в минералах – важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции, широко используемый при решении геологических задач, в частности, при генетических построениях и оценке летучести кислорода ультрамафитов складчатых областей с использованием оливин-хромшпинелевой окситермометрии (Чашухин и др., 2007). Последняя основана на данных по вариациям степени окисления Fe в

хромшпинели и соотношения ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} в оливине. Для экспериментальной оценки отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ и распределения ионов Fe по неэквивалентным позициям структуры минералов используются как хорошо отработанные “интегральные” (объемные) методики (мессбауэровская и оптическая спектроскопия, “мокрая химия”, титрометрический анализ и др.), так и активно развивающиеся локальные (“пучковые”) методы (XANES, XPS, EELS-спектроскопия, рентгенофлуоресцентная и рентгеноэмиссионная спектроскопия (РЭС) в реализации на электронных микронзондах и др.), а также косвенные методы – рентгенодифракционные (расчетные) подходы и спектроскопия рамановского рассеяния света. Последняя использована для оценки $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в природных стеклах (Di Genova et al., 2016). Анализы реализуются как на больших (массой от 10–50 мг) навесках гомогенного порошка, так и на отдельных зернах. В последнем случае информация о зональном строении зерен, вариациях их состава и степени окисления наиболее ценна для понимания условий формирования минерала – фугитивности кислорода, температуры и др. (Höfer, Brey, 2019). Локальные определения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$, а также объемные и косвенные расчетные оценки часто дают противоречивые результаты, что приводит к несопоставимости подобных разномасштабных данных при минералого-геохимических исследованиях.

Наряду с экспериментальными данными во многих публикациях для оценки степени окисления переходных металлов используются расчетные результаты, основанные на микронзондовых данных по составу и модельных предположениях о стехиометричности минерала (Finger et al., 1972; Droop et al., 1987; Булах и др., 2014; Кривовичев, Гульбин, 2022). Однако расчетный подход во многих случаях спорен, в частности, для хромшпинели состава ${}^{\text{IV}}(\text{A}_{1-\delta}\text{B}_{\delta}){}^{\text{VI}}(\text{A}_{\delta}\text{B}_{2-\delta})\text{O}_4$, где $\text{A}^{2+} = \text{Mg, Fe, Mn}$; $\text{B}^{3+} = \text{Cr, Al, Fe}$; δ (изменяющаяся от 0 до 1) – степень обращения структуры, зависящая от химического состава, P – T условий образования и преобразования, в том числе за счет терморационного воздействия. Зерна хромшпинели часто неоднородны (Чашухин и др., 2007) в том числе по степени окисления Fe, вследствие чего интегральная степень окисления для пробы навеской десятки мг малоинформативна, а в ряде случаев даже некорректна.

Совершенствование локальных методик оценки отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в минералах, в частности, при помощи РЭС с электронным возбуждением в реализации на электронно-зондовых микроанализаторах представляется актуальной научной задачей. Ее основным достоинством по сравнению с РЭС при рентгеновском возбуждении является, во-первых, более высокая интенсивность спектров (связанная с более высоким сечением ионизации внутренних оболочек атомов), во-вторых, возможность выбора толщины анализируемого слоя и спектрального диапазона флуоресценции путем варьирования энергии электронного пучка, простота фокусировки для получения высокого латерального пространственного разрешения, возможность совмещения с элементным анализом и другими микронзондовыми техниками. Вопросами, требующими решения при разработке РЭС-методик, являются учет “конечного” разрешения спектрометров микронзондов и матричных эффектов (самопоглощения, возбуждения флуоресценции), а также возможных эффектов преобразования и/или перезарядки поверхностных слоев под действием электронного пучка (Albee, Chodos, 1970; O’ions, Smith, 1971; Таскаев и др., 1986; Муханова и др., 2008).

В ряде работ (Albee, Chodos, 1970; O’ions, Smith, 1971; Легкова и др., 1982; Höfer et al., 2000; Fialin et al., 2001, 2004; Höfer, Brey, 2007, 2019; Чубаров, 2012; Hughes et al., 2018) показано, что величина отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в благородной шпинели, гранате, пироксене, амфиболе, слюдах, хлоритах и ряде других минералов может быть оценена как по положению РЭ-линий Fe $L_{\alpha,\beta}$, так и по соотношению их интенсивностей или площадей с использованием процедуры разложения спектра на составляющие компоненты (например, методом “peak area method” согласно: Höfer, Brey, 1994). Данный

достаточно трудоемкий подход требует регистрации всего РЭ-спектра Fe $L_{\alpha,\beta}$. В опубликованных работах (Höfer, Brey, 1994, 2019; Hughes et al., 2018) показано, что определение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ может быть выполнено “фланговым” методом (“flank method”), который основан на контрасте массового коэффициента самопоглощения (μ/ρ) с двух сторон от края поглощения линии Fe L_{III} (706.8 эВ), расположенной вблизи Fe L_{α} , а также линии Fe L_{II} (719.9 эВ) вблизи Fe L_{β} : длина волны, на которой поглощается энергия, сдвигается в зависимости от степени окисления иона Fe и его окружения. Для гранатов и оксидов железа показано, что фланговый метод, основанный на измерении интенсивностей лишь в небольшом числе точек РЭ-спектра, обеспечивает достаточно высокую точность и воспроизводимость результатов по $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$.

В работах И.М. Куликовой и соавторов (1998, 2002, 2005) предложен универсальный метод определения содержания ионов разной валентности в минералах, учитывающий аддитивность вклада в коэффициент поглощения от атомов разного сорта. Метод заключается в определении содержания катионов разной валентности по коэффициентам поглощения L_{α} -линии металла его краем L_{III} . Предложенный подход не требует регистрации всего РЭ-спектра: он основан на измерении интенсивностей лишь в ограниченном числе точек, а также на данных по составу минерала.

На точность определения степени окисления Fe значительное влияние оказывают матричные эффекты. Зависимость формы линий Fe $L_{\alpha,\beta}$ от химического состава требует широкого набора эталонов и создания калибровок для каждой минеральной фазы; последнее было реализовано, в частности, для граната (Höfer, Brey, 2007) и вулканического стекла (Hughes et al., 2018). Необходимо выделить две особенности хромшпинели, осложняющие задачу использования параметров формы линий Fe $L_{\alpha,\beta}$ для определения степени окисления Fe: во-первых, широкий диапазон вариаций состава и, во-вторых, высокий массовый коэффициент поглощения Cr (17 121 и 16436 см²/г для линий Fe L_{α} и L_{β} соответственно). Несмотря на разнообразие подходов и приемов для оценки $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ в хромшпинели методика остается неразработанной; в связи с этим представляется актуальным развитие методики определения валентного состояния Fe в хромшпинели по данным РЭ спектроскопии $L_{\alpha,\beta}$ -линий с электронным возбуждением.

В настоящей работе описаны методические приемы использования РЭ-спектров Fe $L_{\alpha,\beta}$ на микроанализаторе Cameca SX100 для оценки $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ в хромшпинели: подбор и верификация внутрилабораторных образцов сравнения хромшпинели различного состава из ультрамафитов Урала, определение отношения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ по данным мессбауэровской спектроскопии и косвенных расчетных подходов, выбор оптимальных операционных условий работы микроанализатора, учет спектральных помех, построение градуировочных зависимостей по РЭ-спектрам Fe $L_{\alpha,\beta}$ для определения содержания FeO и отношения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для отработки методики определения отношения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ в хромшпинели по данным РЭС с электронным возбуждением использована серия лабораторных образцов сравнения – зерен хромшпинели из ряда ультрамафитовых массивов Урала, в числе которых Северный (проба 7503), Средний (7292, 7323) и Южный Крака (481, 552, 610, 7646, 568), Денежкин Камень (888а, 907г), Гладкая Сопка (1454, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460), а также Нижнетагильский (682), Войкаро-Сыннинский (6077) и Кемпирсайский (6913) массивы. В качестве контрольных проанализированы пробы Алапаевского массива (Средний Урал) (7292, 7712, 7773, 7774) и Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) (Пе-363-2). Состав и физико-химические характе-

ристики зерен шпинели, имеющих размеры 50–100 мкм, детально описаны в монографии И.С. Чашухина и соавторов (2007). Степень окисления Fe в перечисленных пробах оценивалась с использованием интегральной экспериментальной методики – мессбауэровской спектроскопии (для навесок 40–100 мг), а также расчетов, основанных на микронзондовых данных по составу зерна минералов и модельных предположениях об их стехиометричности.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ

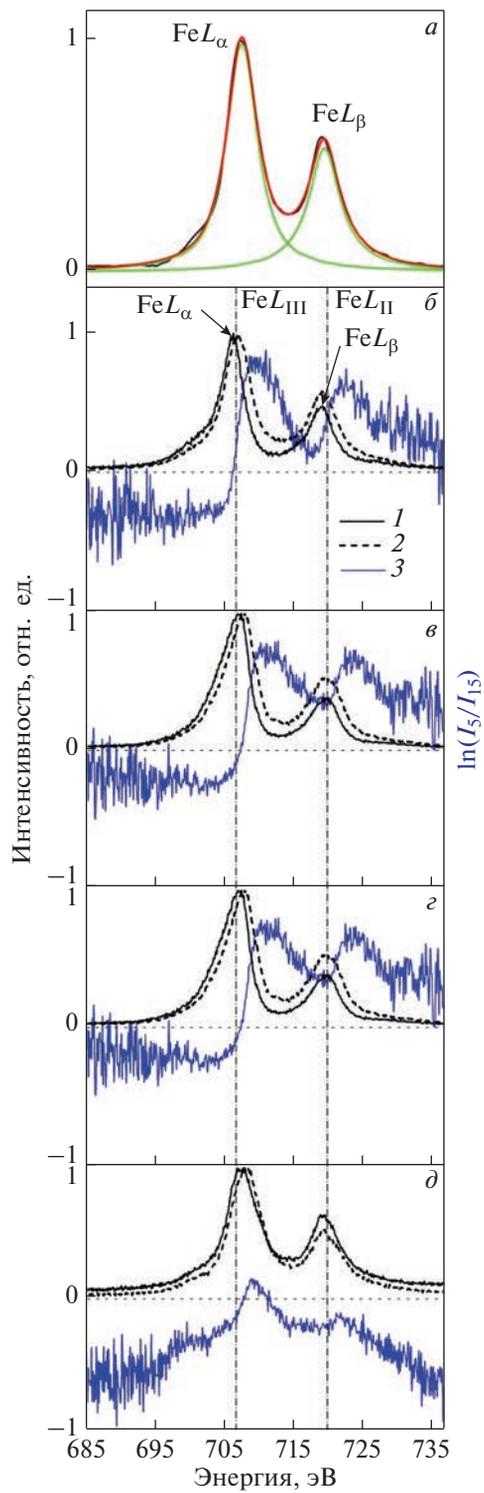
Мессбауэровские спектры хромшпинелей получены для навесок массой от 40 мг и выше на спектрометре CM2201 при постоянном ускорении в геометрии пропускания при комнатной температуре (эффективная толщина образцов составляла 10 мг/см² железа в естественной смеси изотопов, что соответствует приближению тонкого плотителя). Обработка экспериментальных спектров выполнена с использованием их описания дискретным числом дублетных и сикстетных компонент по программе Univet-4; детальное описание экспериментальных особенностей получения и обработки спектров приведено в работе (Чашухин и др., 2007).

Химический состав. Определялся на микронзонде Cameca SX100 с использованием пяти спектрометров с кристалл-анализаторами TAP, LPET, LLIF, LIF при условиях: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 40 нА, проводящее углеродное покрытие толщиной 20 нм. Эталоны: хромшпинель 79/62 (элементы Mg, Al, Cr, Fe), родонит (Mn), ZnS (Zn), FeNiCo (Ni, Co), TiO₂, V₂O₃.

Регистрация РЭ-спектров Fe $L_{\alpha,\beta}$ проводилась в диапазоне энергий 684.69–736.86 эВ на микроанализаторе Cameca SX100 с использованием спектрометра с кристалл-анализатором TAP. Условия съемки: ускоряющее напряжение составляло 5 и 15 кВ, ток – 120 нА, диаметр пучка – 20 мкм, время накопления одной точки – 3000 мс; запись спектров осуществлялась аккумуляцией 10 проходов в два параллельных измерения; отношение S/N составляло 15–20; проводилось вычитание фона, аппроксимированного линейной функцией. Для снижения шумовой составляющей использовалось сглаживание спектра в рамках Savitzky-Golay-фильтрации (рис. 1, а). При сопоставлении РЭ-спектров Fe $L_{\alpha,\beta}$, имеющих сложную суперпозиционную форму, использовалось их разложение на составляющие, имеющие форму псевдофункций Фойгта.

Апробация методики регистрации РЭ-спектров Fe $L_{\alpha,\beta}$ выполнена на модельных образцах оксидов железа из коллекции стандартов NB и GEO – вюстита FeO, гематита Fe₂O₃ и магнетита Fe₃O₄, спектры которых имеют сложный неэлементарный характер (рис. 1). По своей природе они являются суперпозицией полос тонкой структуры, осложненных эффектами самопоглощения рентгеновского излучения; их форма достаточно значимо варьирует. С ростом Fe³⁺/Fe_{общ} в ряду вюстит–гематит–магнетит наблюдается сдвиг линий в высокоэнергетическую область: L_{α} – от 706.13 до 706.81 и 707.31 эВ, L_{β} – от 718.73 до 719.25 и 719.55 эВ, соответственно, а также изменение их относительных интенсивностей. Экспериментальные зависимости сдвига и отношения интенсивностей аппроксимируются линейными функциями ($R^2 > 0.98$).

Спектры самопоглощения. Известно (Buse, Kearns, 2019), что экспериментальные условия регистрации РЭ-спектров (ускоряющее напряжение, плотность тока, электропроводность материала, качество напыления и др.) существенно влияют на поглощение линий Fe $L_{\alpha,\beta}$, но не влияют на тонкую структуру спектра. Экспериментально на качественном уровне разделить эти эффекты и проанализировать их вклад в регистрируемый спектр можно при вариациях ускоряющего напряжения, при которых тонкая структура сохраняется, а самопоглощение меняется (Höfer et al., 1994). Снижение ускоряющего напряжения значительно ослабляет эффект самопоглощения линий Fe $L_{\alpha,\beta}$. Нами выполнен анализ формы этих линий при ускоряющих напряжениях 5 и



←

Рис. 1. РЭ-спектры Fe $L_{\alpha,\beta}$ хромшпинели 682 Нижнетагильского массива.

a: черная линия – экспериментальные данные после фильтрации Savitzky-Golay, красная линия – их аппроксимация при разложении на функции Фойгта (зеленые линии); *b–d:* РЭ-спектры Fe $L_{\alpha,\beta}$ (1, 2 – при ускоряющем напряжении 15 и 5 кВ) и спектры самопоглощения (3), рассчитанные как логарифм отношения спектров, нормированных к интенсивности L_{α} -линии, зарегистрированных при 5 (I_5) и 15 кВ (I_{15}) для вюститита (*b*), магнетита (*в*), гематита (*з*) и хромшпинели 481 (*д*). Штрих пунктир – положение краев поглощения Fe L_{III} и Fe L_{II} .

Fig. 1. X-ray spectra Fe $L_{\alpha,\beta}$ of Cr-spinel 682 from the Nizhny Tagil massif.

a: black line is the original smoothed spectrum using Savitzky-Golay filtering, red line is the approximating spectrum obtained as a result of decomposition into Voigt functions (green lines); *b–d:* X-ray spectra Fe $L_{\alpha,\beta}$ (1, 2 – correspond to accelerating voltage 15 and 5 kV) and self-absorption spectra (3) calculated as the logarithm of the ratio of the spectra normalized to the intensity of the L_{α} line, recorded at 5 (I_5) and 15 kV (I_{15}) for wuestite (*b*), magnetite (*в*), hematite (*з*), and Cr-spinel 481 (*д*). Dash-dotted lines correspond to the position of the absorption edges of Fe L_{III} and Fe L_{II} .

15 кВ и показано, что при его увеличении происходит смещение максимума линии Fe L_{α} в сторону низких энергий (рис. 1, *b–d*), что согласуется с данными (Höfer, Brey, 1994) и объясняется тем, что на низкоэнергетическом левом крыле отсутствует поглощение L_{III} краем Fe, в отличие от правого, которое усиливается при 15 кВ. С увеличением доли Fe³⁺/Fe_{общ} максимум спектра поглощения смещается в высокоэнергетическую область, что может быть использовано для оценки Fe³⁺/Fe_{общ}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровские спектры. В изученной выборке из более чем 200 монофракций акцессорных и рудных хромшпинелей из уральских и сибирских массивов ультрамафитов выделено три различных типа мессбауэровских спектров (рис. 2): “нормальные” (однофазные), наблюдавшиеся в 95% исследованных проб парамагнитной хромшпинели как низкой, так и средней (высокой) хромистости (железистости), “аномальные” (однофазные) и “суперпозиционные” (двухфазные), фиксируемые лишь в единичных пробах. О наблюдении близкого по форме к аномальному спектру сообщалось в работе (Kuno et al., 2000) для хромшпинели из офиолитов Филиппин, а также для синтетического аналога в ряду магнезиоферрит-благородная шпинель (Andreozzi et al., 2001). Двухфазные спектры содержат вклады от парамагнитной и магнитоупорядоченной составляющих, которые рентгенографически не дискриминируются. Можно предположить, что в этих пробах реализуется начальный этап фазового распада; при этом магнитоупорядоченные кластеры имеют наноразмерность и механически не выделяются. Спектр от парамагнитной составляющей этих проб близок к нормальному; с магнитоупорядоченной связаны А- и В-сикстеты на спектрах (рис. 2, *б*): А-сикстет меньшей площади, но с большим значением сверхтонкого поля (~485 против 450 кЭ) обусловлен тетраэдрическими ионами Fe³⁺, в то время как В-сикстет – с октаэдрическими Fe²⁺ и Fe³⁺, неразличимыми ввиду быстрого электронного обмена (Sorescu et al., 2003). Магнитоупорядоченная фаза, по-видимому, имеет состав хроммагнетита и структуру обращенной шпинели, при этом значимые вариации по пробам отношения площадей А- и В-сикстетов обусловлены вариациями содержаний Mn, Mg, Cr, Co, отклонения состава проб от стехиометрии, а также отношения числа октаэдрических ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

При обработке однофазных спектров и расчете значений Fe³⁺/Fe_{общ}^{месб} использована их аппроксимация набором дублетов от ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ (рис. 2), при этом параметры дублетов и отношение площадей в нормальных и аномальных спектрах значимо различны. Двухфазные спектры аппроксимированы набором дублетов и двумя сикстета-

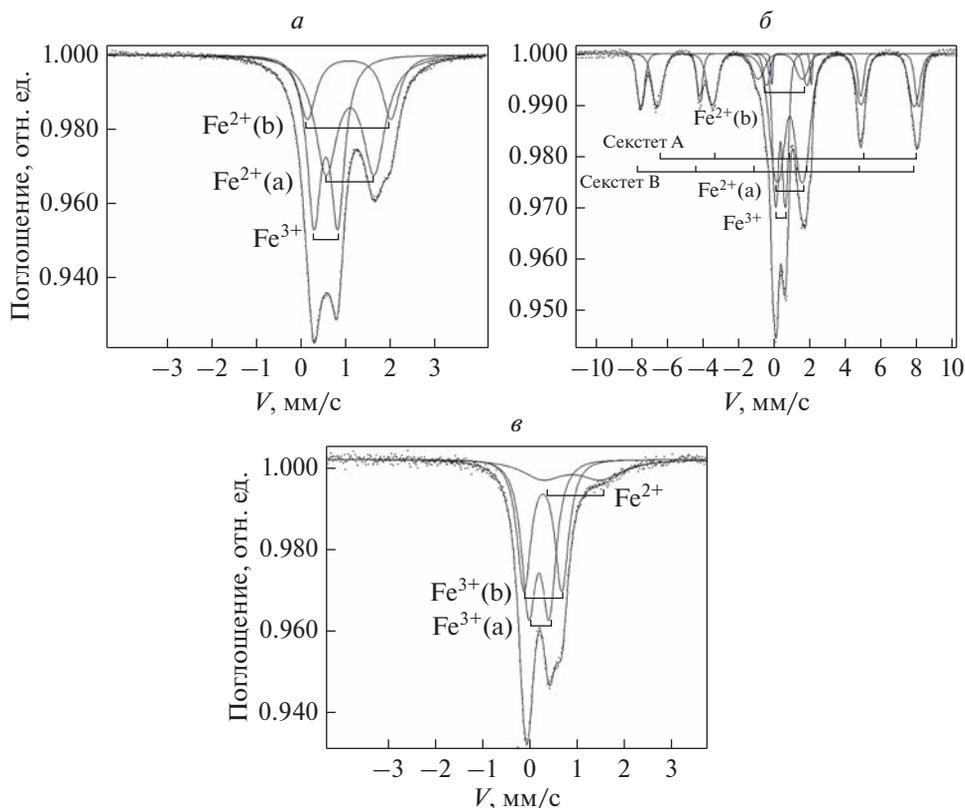


Рис. 2. Типичные мессбауэровские спектры хромшпинели из ультрамафитов: *а* – проба 682 (Нижнетагильский массив); *б* – 7712 (Алапаевский массив); *в* – Пе-363-2 (Йоко-Довыренский массив).

Fig. 2. Typical Mössbauer spectrum of Cr-spinels from ultramafites: *a* – 682 (Nizhniy Tagil); *б* – 7714 (Alapaevsk); *в* – Пе-363-2 (Yoko-Dovyrensky massif).

ми, при этом значение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ рассчитано для парамагнитной составляющей спектра.

Для отработки методики микрозондового определения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ нами подобрана серия проб парамагнитной хромшпинели, имеющих нормальные спектры со значением $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ принадлежащими интервалы 8–31%. В качестве контрольных проанализированы пробы Алапаевского (7292, 7712, 7773, 7774) и Йоко-Довыренского массива (Пе-363-2), в которых наблюдались двухфазные и аномальный однофазный спектр соответственно.

Химический состав. По микрозондовым данным пробы хромшпинели, использованные в качестве лабораторных образцов сравнения, характеризуются достаточно широкими вариациями миналов: железистость $Fe\# = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ и хромистость $Cr\# = Cr/(Al + Cr + V + Fe^{3+} + Ti)$ образцов варьирует в пределах от –0.24 до 0.89 и от 0.35 до 0.83, соответственно (рис. 3, *а*). При это можно выделить две серии проб: средне- ($Fe\#$ 0.24–0.48) и высокожелезистые ($Fe\#$ 0.48–0.89). Вариации состава хромшпинели наблюдаются по Fe, Al, Mg, Cr как между зернами, так и внутри зерен по направлению, как правило, от их центра к периферии (рис. 3, *а*; табл. 1). Установлено, что с

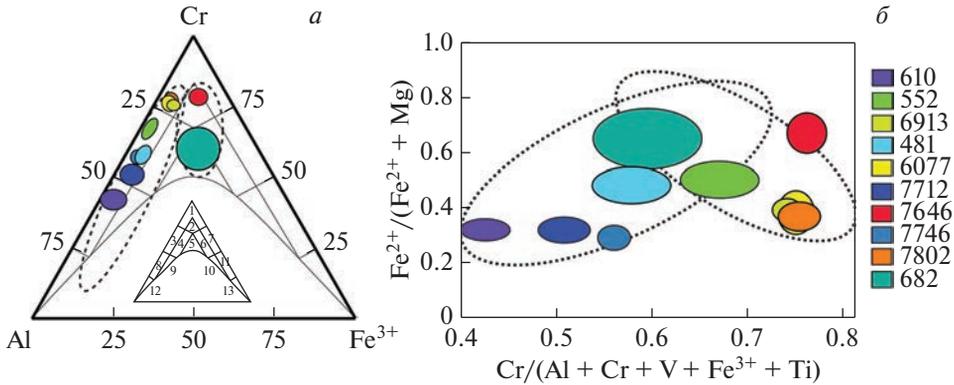


Рис. 3. Составы хромшпинели из ультрамафитов Урала. Залитые овалы – по данным настоящей работы; незалитые – по данным работы (Чашухин и др., 2007). Цветом обозначены номера проб 610, 552, 6913, 481, 6077, 7712, 7646, 7746, 7802, 682. Врезка – классификационная диаграмма шпинелидов (Павлов, 1949).
Fig. 3. Composition of Cr-spinels from the Urals ultramafites. Filled ellipses obtained in present work; unfilled ellipses are according to (Chashchukhin et al., 2007). Sidebar is a classification diagram of spinels (Pavlov, 1949).
 1 – chromite, 2 – субферрихромит, 3 – алумохромит, 4 – субферриалумохромит, 5 – ферриалумохромит, 6 – субалумоферрихромит, 7 – феррихромит, 8 – хромпикотит, 9 – субферрихромпикотит, 10 – субалумохроммагнетит, 11 – хроммагнетит, 12 – пикотит, 13 – магнетит.

увеличением содержания Al (уменьшением Cr и Fe) отношение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$, как правило, снижается: на спектрах высокоалюминиевых разностей дублет от Fe^{3+} фиксируется лишь по асимметрии спектра в низко- и высокоскоростной области.

Очевидно, что подход, основанный на данных мессбауэровской спектроскопии для аттестации лабораторных образцов сравнения по величине отношения $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$, корректен только при достаточной близости составов зерен и их высокой однородности. Анализ BSE изображений зерен и карт распределения в них элементов положен в основу выделения в каждой из проб хромшпинели несколько (как правило, трех) наиболее однородных зерен. Для проверки “критерия однородности” $S_c/2\sigma_c < 1$, где

$$\sigma_c = \sqrt{\bar{C}} - \text{стандартное отклонение} \quad (\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} - \text{среднее значение концентрации}) \text{ и}$$

$$S_c = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n - 1} - \text{относительное стандартное отклонение для } n \text{ измеренных значений концентрации } i\text{-го элемента } (c_i) \text{ (Павлова, 2008)}$$

химический состав проб хромшпинели определялся в 10 точках для каждого зерна (табл. 2). Установлено, что данный критерий выполняется для всех зерен, отобранных нами в качестве потенциальных образцов сравнения, по каждому из элементов, входящему в их состав.

Установлено, что отношение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ с точностью до погрешности измерения совпадает с таковым, полученным в рамках расчетного подхода для трех зерен в каждой из проб (рис. 4; табл. 2). На этом основании был сделан вывод о существенной гомогенности выбранных проб и перспективности их использования в качестве внутрилабораторных образцов сравнения.

Таблица 1. Средние химические составы (мас. %) проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.
Table 1. Average chemical compositions (wt %) of Cr-spinels from the Urals ultramafites

Оксид	Проба									
	610	552	6913	481	6077	7712	7646	7746	7802	682
TiO ₂	0.01	0.10	0.18	0.16	0.25	0.30	0.07	0.24	0.26	0.45
Al ₂ O ₃	33.36	14.69	9.62	19.39	10.45	24.91	4.49	21.79	10.29	9.51
Cr ₂ O ₃	34.66	52.03	58.56	45.08	57.52	41.91	55.97	47.23	58.61	46.09
V ₂ O ₃	0.10	0.24	0.05	0.20	0.06	0.19	0.18	0.16	0.10	0.06
Fe ₂ O ₃ *	2.19	3.47	4.75	5.39	3.99	4.61	9.51	3.06	4.22	14.26
MgO	15.77	10.06	12.80	10.61	12.44	15.61	6.69	16.16	14.22	8.28
FeO*	12.54	18.49	13.91	18.44	14.56	11.99	21.69	10.55	11.83	20.37
MnO	0.06	0.16	0.11	0.17	0.09	0.07	0.24	0.05	0.05	0.37
NiO	0.11	0.06	0.09	0.09	0.00	0.15	0.08	0.15	0.12	0.09
ZnO	0.15	0.18	0.05	0.20	0.00	0.04	0.20	0.03	0.04	0.17
Сумма	98.95	99.49	100.12	99.73	99.36	99.78	99.12	99.42	99.74	99.65
Коэффициенты в формулах (O = 4)										
Al	1.149	0.564	0.369	0.726	0.402	0.882	0.186	0.780	0.390	0.379
Cr	0.801	1.340	1.505	1.132	1.486	0.996	1.554	1.135	1.492	1.233
Fe ³⁺	0.048	0.085	0.116	0.129	0.098	0.104	0.251	0.070	0.102	0.363
Mg	0.687	0.488	0.620	0.502	0.606	0.699	0.350	0.732	0.682	0.418
Fe ²⁺	0.306	0.504	0.378	0.490	0.398	0.301	0.637	0.268	0.319	0.577
Ti	—	0.002	0.004	0.004	0.006	0.007	0.002	0.006	0.006	0.011
Mn	0.001	0.004	0.003	0.005	0.002	0.002	0.007	0.001	0.001	0.011
Ni	0.003	0.002	0.002	0.002	—	0.004	0.002	0.004	0.003	0.002
Zn	0.003	0.004	0.001	0.005	—	0.001	0.005	0.001	0.001	0.004
V	0.002	0.006	0.001	0.005	0.002	0.005	0.005	0.004	0.002	0.002
Минеральный вид	Магнезиохромит	Хромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Хромит	Магнезиохромит	Магнезиохромит	Хромит

Примечание. * — рассчитано из условия стехиометричности состава (Finger et al., 1972), где значение Fe_{общ} определено по данным микрозонда.

РЭ-спектры Fe L_{α,β} хромшпинели имеют сложный неэлементарный характер: их форма достаточно значимо варьирует по ОС (типичные спектры представлены на рис. 1, а, д). Зависимости положения максимума линии Fe L_α и отношения интенсивностей линий Fe L_β/L_α от содержания Fe²⁺, рассчитанного из отношения Fe³⁺/Fe_{общ}^{месбб}, где значение Fe_{общ} определено по данным микрозонда, могут быть аппроксимированы линейными функциями с R² = 0.93 и 0.74 соответственно (рис. 5). Видно, что чувствительность анализа выше при использовании в качестве аналитического сигнала сдвига максимума Fe L_α.

Апробация градуировок выполнена на контрольных пробах 7292, 7712, 7773, 7774 и Пе-363-2; полученные значения содержания Fe²⁺ (табл. 2) удовлетворительно согласуются с месбауэровскими данными и с расчетами в стехиометрическом приближении: при градуировке по сдвигу линии Fe L_α относительная погрешность определения

Таблица 2. Вариации по зернам степени окисления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$, содержания FeO (мас. %), рассчитанного по данным мессбауровской спектроскопии и микрозонда в стехиометрическом приближении, положение максимума РЭ-линии $\text{Fe}L_{\alpha}$ (ΔE , эВ) и отношения интенсивностей линий $\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$ для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала

Table 2. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$ and $\text{FeO}^{\text{Mössb}}$ according to Mössbauer data, $\text{FeO}^{\text{stoich}}$ content (wt %) according to microprobe data in the stoichiometric model, $\text{Fe}L_{\alpha}$ maximum (ΔE , eV) and $\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$ lines intensities for Cr-spinel grains from the Urals ultramafites

Проба	Зерно	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$	$\text{FeO}^{\text{мессб}*}$	$\text{FeO}^{\text{стех**}}$	ΔE	$\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$
481	11	18	17	18	707.38	0.58
	21		16	17	707.43	0.55
	25		16	17	707.45	0.55
552	7	14	17	18	707.45	0.56
	10		19	20	707.40	0.56
	14		17	18	707.55	0.56
610	6-1	8	13	12	707.73	0.52
	7		13	12	707.71	0.52
	11		12	12	707.70	0.53
682	3	30	19	20	707.10	0.56
	12		20	21	707.13	0.56
	17		19	19	707.12	0.56
6077	12	21	12	13	707.66	0.53
	16		12	15	707.63	0.53
	18		13	14	707.61	0.53
7646	3	26	19	22	707.16	0.57
	13		20	22	707.20	0.58
	15		20	17	707.22	0.58
568	1	18	11	10	707.71	0.49
	2		11	10	707.69	0.49
	3		11	12	707.67	0.53
888	1	31	23	22	707.07	0.56
	2		24	23	706.96	0.56
	3		23	23	707.04	0.56
907	1	30	22	22	707.14	0.56
	2		23	22	707.05	0.59
	3		21	22	707.21	0.57
1454	1	33	23	23	707.02	0.56
	2		24	23	706.98	0.57
	3		23	23	707.04	0.55
1457	1	34	20	20	707.15	0.56
	2		20	20	707.16	0.56
	3		20	22	707.11	0.56
1458	1	36	23	23	707.01	0.54
	2		22	22	707.03	0.57
	3		22	22	707.04	0.56
1459	1	31	24	23	707.04	0.57
	2		24	23	707.03	0.55
	3		24	23	707.03	0.54
1460	1	34	20	20	707.12	0.54
	2		22	23	707.03	0.56
	3		21	21	707.11	0.56

Таблица 2. Окончание

Проба	Зерно	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$	$\text{FeO}^{\text{мессб}*}$	$\text{FeO}^{\text{стех**}}$	ΔE	$\text{Fe}L_{\beta}/\text{Fe}L_{\alpha}$
6013	10	17	11	14	707.58	0.55
	11		11	14	707.59	0.54
	12		10	14	707.58	0.55
7323	1	21	13	11	707.57	0.54
	2		11	10	707.62	0.55
	3		15	13	707.57	0.53
7503	1	10	14	13	707.72	0.50
	2		10	8	707.70	0.51
	3		10	8	707.71	0.51
7734	1	32	10	11	707.63	0.53
	2		11	11	707.64	0.51
	3		11	11	707.61	0.51
7292		17	12	12	707.68	0.47
7712		21	11	11	707.72	0.49
7773		23	12	12	707.66	0.50
7774		22	12	12	707.69	0.50

Примечание. * – рассчитано из отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$, где значение $\text{Fe}_{\text{общ}}$ определено по данным микрозонда; ** – рассчитано из условия стехиометричности состава по данным микрозонда.

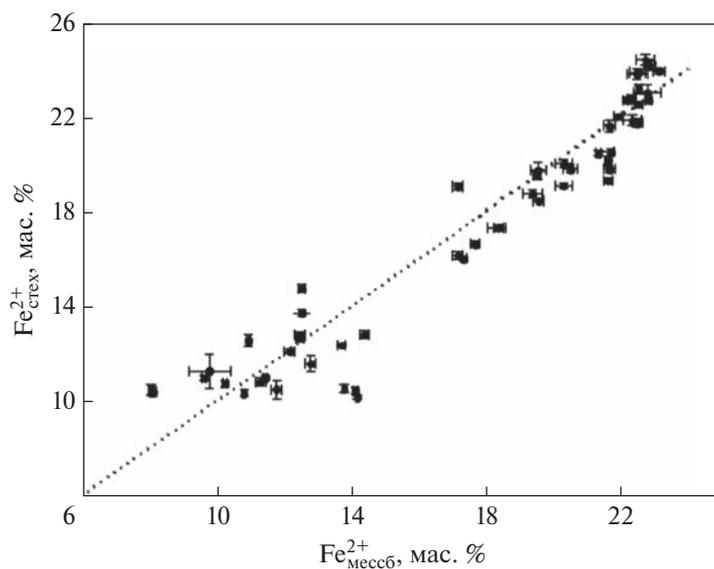


Рис. 4. Соотношение содержания Fe^{2+} по данным мессбауровской спектроскопии и микрозондового анализа в стехиометрическом приближении для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.

Fig. 4. Fe^{2+} contents by Mössbauer data vs. microprobe data in the stoichiometric model for Cr-spinel from the Urals ultramafites.

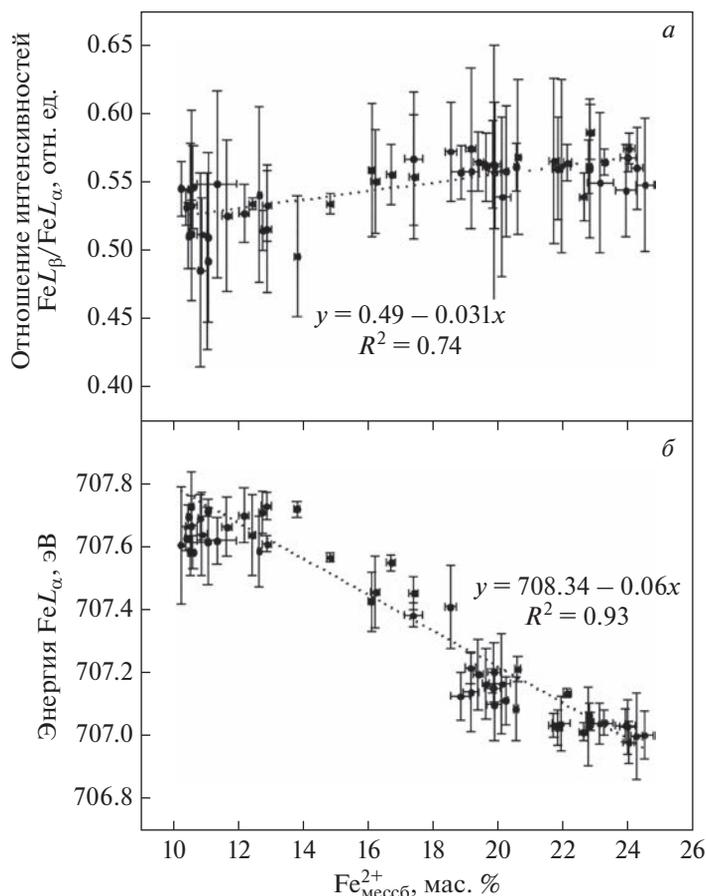


Рис. 5. Зависимости отношения интенсивностей линий FeL_{β}/FeL_{α} (а) и положения максимума линии FeL_{α} (б) от содержания Fe^{2+} по данным мессбауэровской спектроскопии для проб хромшпинели из ультрамафитов Урала.

Fig. 5. FeL_{β}/FeL_{α} lines intensities (a) and FeL_{α} line maximum (б) vs. Fe^{2+} -content according to Mössbauer data for Cr-spinels from the Urals ultramafites.

Fe^{2+} составляет 2%. Заметим, что отношение $Fe^{3+}/Fe^{мессб}_{общ}$ для проб 7292, 7712, 7773, 7774 с двухфазными спектрами было рассчитано по составляющей от парамагнитной фазы.

Установлено, что для предложенной серии внутрилабораторных ОС хромшпинели корреляция, рассчитанная фланговым методом для линий $Fe L_{\alpha,\beta}$ с содержанием Fe^{2+} , прослеживается лишь на качественном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены особенности РЭ $Fe L_{\alpha,\beta}$ спектров, полученных с использованием электронного микронзонда Cameca SX100, а также мессбауэровских спектров хромшпинели из ультрамафитов Урала. Из коллекции проб отобрано 19 внутрилабораторных ОС хромшпинели с типичными мессбауэровскими спектрами, которые могут

быть аппроксимированы набором дублетных компонент от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Величины отношений $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Mg})$, $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr} + \text{V} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ti})$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ для ОС хромшпинели заключены в интервалах 0.24–0.89, 0.35–0.83 и 8–31%, соответственно; пробы взяты из массивов Денежкин Камень, Гладкая Сопка, Северный, Средний и Южный Крака, Войкаро-Сыньинский, Кемпирсайский и Нижнетагильский. Выделены наиболее однородные по составу зерна размером 50–100 мкм; для них значение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}^{\text{мессб}}$ с точностью до погрешности определения совпадает с таковым, полученным из данных по их составу в рамках расчетного подхода в предположении о стехиометричности минерала. При определении валентного состояния Fe по данным РЭС в качестве градуировочной зависимости предложено использовать зависимость для внутрилабораторных ОС положения максимума линии Fe L_{α} от содержания Fe^{2+} . Апробация методики на контрольных пробах хромшпинели из ультрамафитов Алапаевского массива (Средний Урал) и Йоко-Довыренского массива (Северное Прибайкалье) показала, что полученные содержания Fe^{2+} и величины отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ удовлетворительно согласуются с мессбуаэровскими и расчетными данными в стехиометрическом приближении; погрешность не выше 2%.

Исследования выполнены в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № АААА-А19-119071090011-6 и 123011800012-9 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021–2023 гг., Соглашение № 075-15-2021-680.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2014. 133 с.

Вотьяков С.Л., Шапова Ю.В., Хиллер В.В. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2011. 336 с.

Кривовичев В.Г., Гультин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 1. С. 114–124.

Куликова И.М., Баринский Р.Л. Электронно-зондовый анализ содержания ионов переходных элементов разной валентности в минералах // ЗВМО. 1998. Т. 127. № 2. С. 115–119.

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В. Микронзондовый метод исследования типа химической связи атомов меди в минералах. I Бинарные соединения // ЗВМО. 2002. № 1. С. 121–125.

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В., Блинов В.А. Микронзондовый метод исследования типа химической связи атомов меди в минералах. II. Минералы сложного состава // ЗРМО. 2005. Т. 134. № 1. С. 118–123.

Легкова Г.В., Войткевич В.Г., Шаркин О.П. Электронно-зондовое определение содержания Fe^{2+} и Fe^{3+} в амфиболах // Минерал. журнал. 1982. Т. 4. № 4. С. 90–93.

Муханова А.А., Куприянова Т.А., Моргунова А.А. Определение формы нахождения железа в минералах по эмиссионным рентгеновским спектрам // VI Всероссийск. конф. по рентгено-спектральному анализу. Краснодар, 5–10 октября 2008 г. Краснодар, 2008. С. 88.

Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Тр. Геол. ин-та АН СССР. 1949. Вып. 103. 91 с.

Павлова Л.А. Качество определения методом РСМА при использовании стандартных образцов предприятия базальтовых стекол и медьсодержащих сплавов // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 7. С. 717–725.

Таскаев В.И., Стручаева Г.Г., Пятков А.Г. Определение концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} в пироксенах методом рентгеноспектрального микроанализа // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С. 154–158.

Чащухин И.С., Вотьяков С.Л., Шапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2007. 310 с.

Чубаров В.М. Определение Fe^{2+} в горных породах и Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях с использованием характеристических рентгеновских спектров. Дис. ... уч. степени канд. хим. н. Иркутск, 2012. 142 с.

Determination of the Iron Oxidation State in Cr-Spinels by Electron Microprobe X-ray Emission Spectroscopy of $L_{\alpha,\beta}$ Lines

S. L. Votyakov^{a,*}, D. A. Zamyatin^a, I. A. Danilenko^a, and I. S. Chashchukhin^a

^aZavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch RAS, Ekaterinburg, Russia

*e-mail: votyakov@igg.uran.ru

The oxidation state of Fe, Cu, Eu, Ce, etc. in minerals is an important indicator of redox conditions for their formation and evolution. In this work, the features of X-ray emission $L_{\alpha,\beta}$ spectra (XES) obtained by Cameca SX100 microprobe, as well as the Mössbauer spectra of Cr-spinels of various compositions from a number of the Urals ultramafic massifs, have been studied. Using microprobe data on the composition and homogeneity of the grains, as well as the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$, 19 intralaboratory reference samples have been selected from a large number of the Urals Cr-spinels. Based on the analysis of BSE images and maps of the distribution of elements in Cr-spinel grains, the most homogeneous ones were identified. It was shown that, up to the determination error, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}^{\text{Mössb}}$ coincides with that obtained in the framework for calculation approach based on microprobe data on the composition and assumptions about the mineral stoichiometry. For determination of Fe oxidation state by XES data, it has been proposed to use as a calibration dependence for intralaboratory reference samples the position of the maximum of Fe L_{α} line on the content of Fe^{2+} ; the latter is satisfactorily approximated by a linear function ($r_{xy} = 0.96$); the relative error of Fe^{2+} determination is 2%. Approbation of the developed approach was carried out on a series of control samples of Cr-spinels; the obtained values of Fe^{2+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ agree satisfactorily with the Mössbauer and calculated data in the stoichiometric approximation.

Keywords: iron valence state, Cr-spinel, X-ray emission spectroscopy, Mössbauer spectroscopy

REFERENCES

- Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in oxides and silicates and its application to petrologic problems. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. N 3–4. P. 103–107.
- Andreozzi G.B., Halenius U., Skogby H. Spectroscopic active $\text{IVFe}^{3+}-\text{VIFe}^{3+}$ clusters in spinel-magnesianoferrite solid-solution crystals: a potential monitor for ordering in oxide spinels. *Phys. Chem. Miner.* **2001**. Vol. 28. P. 435–444.
- Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Press, **2014**. 133 p. (in Russian).
- Buse B., Kearns S.L. Spatial resolution limits of EPMA. In: *Book of Tutorials and Abstracts of 16th European workshop on modern developments and applications in microbeam analysis*. Norway, 19–23 May 2019. Trondheim: EMAS, **2019**. P. 255–268.
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. Crystal chemistry of chrome spinel and oxythermobarometry of ultramafic rocks in folded areas. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2007**. 310 p. (in Russian).
- Chubarov V.M. Determination of Fe^{2+} in rocks and Mn^{4+} in ferromanganese nodules using characteristic X-ray spectra. Ph.D. thesis. Irkutsk: Irkutsk State University, **2012**. 142 p. (in Russian).
- Di Genova D., Hess K.U., Oryaelle Chevrel M., Dingwell D.B. Models for the estimation of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in terrestrial and extraterrestrial alkali- and iron-rich silicate glasses using Raman spectroscopy. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 1032–1042.
- Droop G.T.R. A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses using stoichiometric data. *Miner. Mag.* **1987**. Vol. 51. N 3. P. 431–435.
- Fialin M., Wagner C., Metrich N., Humler E., Galois L., Bezos A. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ vs. Fe L_{α} peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. N 4. P. 456–465.
- Fialin M., Bezos A., Wagner C., Metrich N., Humler E. Quantitative electron microprobe analysis of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$: Basis concepts and experimental protocol for glasses. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. N 4. P. 654–662.

- Finger L.W. The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis. *Carnegie. I. Wash.* **1972**. Vol. 71. P. 600–603.
- Höfer H.E. Quantification of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ by electron microprobe analysis – New developments. In: *Mössbauer Spectroscopy*. Dordrecht: Springer, **2003**. P. 239–248.
- Höfer H.E., Brey G.P. The determination of the oxidation state of iron by the electron microprobe. *Eur. J. Miner.* **1994**. Vol. 6. P. 407–418.
- Höfer H.E., Brey G.P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis. *Amer. Miner.* **2007**. Vol. 92. P. 873–885.
- Höfer H.E., Brey G.P. Ferric iron determination by EPMA: Application in Earth Sciences. In: *Book of Tutorials and Abstracts of 16th European workshop on modern developments and applications in microbeam analysis*. Norway, 19–23 May 2019. Trondheim: EMAS, **2019**. P. 394–396.
- Höfer H.E., Weinbruch S., Mccammon C.A., Brey G.P. Comparison of two electron probe microanalysis techniques to determine ferric iron in synthetic wüstite samples. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. N 1. P. 63–71.
- Hughes E.C., Buse E., Kearns S.L., Blundy J.D., Kilgour G., Mader H.M., Brooker R.A., Balzer R., Botcharnikov R.E., Genova D.D., Almeev R.R., Riker J.M. High spatial resolution analysis of the iron oxidation state in silicate glasses using the electron probe. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1473–1486.
- Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian. Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 114–124 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L. Electron probe microanalysis of the content of different valence ions of transition elements in minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1998**. Vol. 127. N 2. P. 115–119 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L., Pekov I.V. Microprobe method for studying the type of chemical bonding of copper atoms in minerals. I Binary compounds. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2002**. Vol. 131. N 1. P. 121–125 (in Russian).
- Kulikova I.M., Barinsky R.L., Pekov I.V., Blinov V.A. Microprobe method for studying the type of chemical bonding of copper atoms in minerals. II. Minerals of complex composition. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2005**. Vol. 134. N 1. P. 118–123 (in Russian).
- Kuno A., Santos R., Matsuo M., Takago B. Characterization of natural chromite samples from ophiolite complexes in the Philippines by ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy. *J. Radioanalyt. Nuclear Chem.* **2000**. Vol. 246. N 1. P. 79–83.
- Legkova G.V., Voitkevich V.G., Sharkin O.P. Electron probe determination of Fe^{2+} and Fe^{3+} content in amphiboles. *Miner. J.* **1982**. Vol. 4. N 4. P. 90–93 (in Russian).
- Lenaz D., Lugh V. Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. N 2. P. 327–332.
- Mukhanova A.A., Kupriyanova T.A., Morgunova A.A. Determination of the form of iron in minerals by X-ray emission spectra. In: *Mat. 21th Russian Conf. on X-ray spectral analysis*. Krasnodar, 5–10 October 2008. Krasnodar, **2008**. P. 88 (in Russian).
- O'niions R.K., Smith D.G.W. Investigations of the LII, III X–Ray emission spectra of Fe by electron microprobe, Part 2: The FeLII, III spectra of Fe and Fe-Ti oxides. *Amer. Miner.* **1971**. Vol. 56. P. 1452–1463.
- Pavlov N.V. Chemical composition of chrome-spinels in connection with the petrographic composition of rocks of ultrabasic intrusions. *Proc. Geol. Inst. Acad. Sci. USSR*. **1949**. Vol. 103. 91 p.
- Pavlova L.A. The quality of measure by the EPMA using standard samples of an enterprise of basalt glasses and copper-containing alloys. *Russian J. Anal. Chem.* **2008**. Vol. 63. N 7. P. 717–725 (in Russian).
- Sorescu M., Tarabasanu-Mihaila D., Diamandescu L. A Mössbauer study of manganese-doped magnetite. *Mater Lett.* **2003**. Vol. 57. P. 1867–1869.
- Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., Khiller V.V. Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-bearing minerals as a basis for their chemical microprobe dating. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2011**. 336 p. (in Russian).
- Taskaev V.I., Struchaeva G.G., Pyatkov A.G. Measure the concentration of Fe^{2+} and Fe^{3+} in pyroxenes by X-ray spectral microanalysis. In: *Methods of X-ray spectral analysis*. Novosibirsk: Nauka, **1986**. P. 154–158 (in Russian).

**ИСТОРИЯ
НАУКИ**

**РАНЕЕ НЕ ОПУБЛИКОВАННЫЕ ДОКУМЕНТЫ И ВОСПОМИНАНИЯ
ОБ А.Е. ФЕРСМАНЕ: К 140-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ**

© 2023 г. Почетный член Ю. Л. Войтеховский*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
наб. р. Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия*

**e-mail: vojtechovskij@herzen.spb.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 01.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

В статье впервые публикуются письма А.Е. Ферсмана (ноябрь 1938 г.—февраль 1945 г.) и Е.М. Ферсман (август 1945 г.—январь 1964 г.) из архива Д.П. Григорьева, хранящегося в Российском минералогическом обществе, а также воспоминания В.Н. Флоровской о встречах с А.Е. Ферсманом (1937–1945 гг.) и П.Н. Чирвинским (1937–1954 гг.) на месторождении Африканда, научной станции “Тьетта” в Хибинах и позднее в Москве, Ленинграде, Перми. Публикация приурочена к 140-летию со дня рождения А.Е. Ферсмана. Обращено внимание на важность сохранения и исследования личных архивов при изучении истории науки.

Ключевые слова: Д.П. Григорьев, А.Е. Ферсман, В.Н. Флоровская, П.Н. Чирвинский, минералогия, история науки, архивы

DOI: 10.31857/S0869605523030073, **EDN:** XGYDPP

ВВЕДЕНИЕ

В этом году исполнится 140 лет со дня рождения А.Е. Ферсмана (1883–1945). Уже нет тех, кто мог бы поделиться воспоминаниями об этом выдающемся ученом и яркой творческой личности. Его научная и личная биография описаны документально и художественно в статьях и книгах. И все же находятся неопубликованные материалы. Представляется, что они важны историкам науки. В личном архиве Д.П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе, нашлись письма А.Е. Ферсмана, охватывающие период с ноября 1938 г. по февраль 1945 г. Во время его болезни и после кончины переписку вела – с августа 1945 г. по январь 1964 г. – его жена Е.М. Ферсман. В переписке отражены нюансы отношений Минералогического общества (Д.П. Григорьев был его секретарем с 1934 г.) с Академией наук в лице А.Е. Ферсмана до войны и в годы эвакуации.

Письма отпечатаны на листках А5 или того меньше и обычно датированы. В иных случаях вручают пометки Д.П. Григорьева в правом верхнем углу – даты получения и ответа (далее в скобках). Правописание сохранено, исправлены лишь опечатки, расшифрованы сокращения, кое-где даны краткие пояснения.

Воспоминания В.Н. Флоровской “Хибинские встречи” переданы автору ее ученицей и коллегой М.Е. Раменской. В них описаны встречи с А.Е. Ферсманом и П.Н. Чирвинским на месторождении Африканда и научной станции “Тьетта” в Хибинах в 1937 г. и позднее в Москве, Ленинграде, Перми. Текст написан от руки на листах А4, расшифрован нами и публикуется с краткими пояснениями. В письмах и воспо-

минаниях упомянуты А.И. Антипов, Д.С. Белянкин, В.И. Вернадский, Г.Н. Вертушков, А.П. Виноградов, У.Х. Волластон, А.П. Герасимов, А.Н. Заварицкий, М.О. Клер, В.Г. Мелков, В.А. Обручев, П.И. Степанов, А.Н. Фрумкин, В.Г. Хлопин, П.Н. Чирвинский. Это делает их интересными широкому кругу историков науки.

ПИСЬМА

Бланк: Академик-секретарь Отделения математических и (X.XI.1938 г.)
естественных наук Академии наук СССР А.Е. Ферсман
Москва, 49, Б. Калужская ул., д. 24

Служебная записка

Профессору Д.П. Григорьеву

Многоуважаемый Дмитрий Павлович! Получил Ваше письмо. По-моему, пока никаких решений по вопросу о Записках Минералогического Общества нет. Продолжайте вести работу, как раньше. После постановления ЦК по этому вопросу, очевидно, мы сговоримся с Александром Павловичем (*профессор А.П. Герасимов — более четверти века — ученый секретарь, затем президент Всероссийского минералогического общества и редактор “Записок...” в 1937–1942 гг. — Ю. В.*) и с Вами о дальнейшем ведении дела. Будущий год надо готовить примерно в том же масштабе, как и прошлые. Что касается до совещания весной, то этот вопрос будет обсуждаться в Академии в конце ноября м(еся)ца, о чем мы Вас уведомим. Во всяком случае совещание, посвященное памяти (Е.С.) Федорова, в середине мая совершенно необходимо. Искренний привет. Академик (*подпись чернилами — Ю. В.*) (А.Е. Ферсман)

27/V 1940

Бланк: Академик А.Е. Ферсман, член президиума Академии наук СССР
Москва, Сретенский бульвар, д. № 6/1, кв. 106 (подъезд № 8)

Куда: Ленинград, 136, Плуталова, 2, кв. 10, Д.П. Григорьеву

Получил Ваши работы, очень благодарю за них. Работа по фтору представляет особый интерес и заслуживает большого внимания. Очень буду рад, если Вы пройдете на Сталинскую стипендию и сможете всецело отдаться Вашей работе. (*В биографии Д.П. Григорьева Сталинская стипендия не значится. А синтез фторсодержащих породообразующих минералов составил предмет его докторской диссертации, защищенной в Екатеринбурге в 1943 г. А.Е. Ферсман был одним из официальных оппонентов. А еще ранее, в 1936 г. — за работы по изучению и искусственному получению мангезиально-железистых фторсодержащих слюд Д.П. Григорьев получил “Почетный отзыв им. А.И. Антипова” Всесоюзного минералогического общества. — Ю. В.*)

Что касается до юбилея Минералогического общества (*речь идет о 125-летию Общества в 1942 г. — Ю. В.*), то следовало бы осенью собрать в Москве специальное совещание по этому вопросу из наиболее заинтересованных лиц. Я думаю, что надо было бы во главе подготовки поставить, с одной стороны, А.П. Герасимова, а с другой — В.И. Вернадского и действительно подготовить к юбилею целый ряд серьезных геологических работ. В октябре собрать такое совещание в Москве. Искренний привет. Академик (*подпись чернилами — Ю. В.*) (Ферсман)

(*Без даты. В левом верхнем углу надпись простым карандашом:*) Привет! А. Ф.

Памятка Д.П. Григорьеву по “Запискам минералогического о(бщест)ва”.

- 1) Выяснить размер отдельных статей (не более 3/4 печатного листа на машинке).
- 2) Указывать фамилии автора в конце статьи (института, в котором работает автор).
- 3) Желательна маленькая хроника, краткая, о разных новинках — об интересных образцах минералов, поступлениях в музеи и т.д.
- 4) Маленькие заметки о новых книгах с краткой аннотацией.
- 5) Краткие описания собраний минералогического кружка.

- 6) Желательна передовица, коротенькая, касающаяся ведущих проблем минералогии.
- 7) Краткая хроника о людях, сделавших вклад в нашу науку (живых и умерших).
- 8) Нужно, чтобы один раз в год Общество издавало как приложение к “Запискам” лучшую минералогическую работу за истекший год, не ограничивая размер.
- 9) Если еще что-нибудь вспомню полезное — напишу.

Привет. (*Подпись простым карандашом — Ю. В.*) (А.Е. Ферсман)

Примерную дату и подоплеку этой памятки можно определить — Екатеринбург, осень 1942 г., собрание по поводу выхода свежего номера журнала. “Встал вопрос о редакторе “Записок” (им с 1924 г. был А.П. Герасимов). По понятным причинам этот пост был предложен Александру Евгеньевичу Ферсману, и академик, не имевший прежде близкого контакта с Обществом и ни разу не выступавший на страницах “Записок”, охотно принял на себя звание редактора. (...) Тут же при разговоре он стал набрасывать на обратной стороне обложки “Записок” возникающие предложения, а позже продиктовал несколько поправленные записки Екатерине Матвеевне для машинописи и вручил своему помощнику (*Д.П. Григорьеву — Ю. В.*) листочек “Памятку”. Стоит привести некоторые пункты из “Памятки” (*см. выше пп. 3, 4, 6–8 — Ю. В.*)” (Григорьев, 1985, с. 152–153).

22/II-43 г. Москва

(1.III.1943)

Ваше письмо, Дмитрий Павлович, я получила. На днях пришло из Борового горестное известие о смерти жены академика Вернадского — Натальи Егоровны. Владимиру Ивановичу очень сейчас тяжело, и он хочет даже менять жизнь, как сказано в его телеграмме. Срочно выезжает в Боровое Александр Павлович Виноградов. Мне кажется, что в связи с этим просьбы отметить его юбилей приобретают особое значение. Насколько я помню, по делам юбилея был занят акад(емик) Хлопин В.Г. Не поговорить ли Вам с ним по телефону, он в Казани в Радиевом Институте. Вызывать надо коммутатор Гос(ударственного) универс(итета), добавочный Рад(иевский) ин(ститу)т. Более точный номер можно узнать на Почтовой, 7. К сожалению, Александр Евгеньевич еще в таком состоянии, что говорить с ним нельзя ни о каких делах, все это строго воспрещается. Восстановление сил у него идет очень, очень медленно. Он все еще лежит, лишь изредка на короткое время разрешают сидеть. Посетителей не пускают, радио и чтение запрещены. Скоро будет два с половиной месяца, как Ал(ександр) Евг(еньевич) лежит. Представляете, как академик еще слаб. Несмотря на все, самочувствие довольно бодрое и мы надеемся, что оно сильно поможет Ал(ександру) Евг(еньевичу) перебороть все недуги. Привет Вам и наилучшие пожелания. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами — Ю. В.*).

25 ноября 1943 г. Узкое

(26.XI.1943)

Дмитрию Павловичу Григорьеву

Институт геологических наук Академии наук СССР

Старомонетный пер., 35. От академика А.Е. Ферсман(а).

Очень сожалее, что до сих пор не удалось устроить Вас с квартирой, но думаю, что это не безнадежно. Будем принимать меры и Вас уведоим. Ваша фраза для текста книжки “Урал — сокровищница Союза” очень хороша и я ее целиком вставил. Буду рад, если Вам ее удастся сдать для переиздания. Если возникнут какие-либо вопросы, разрешайте их по своему усмотрению. Буду только Вам благодарен. Не огорчайтесь, уверен, что все обойдется, и Вы сможете хорошо работать. Привет. А.Е. Ферсман (*подпись простым карандашом — Ю. В.*).

30/XII-43 г. Узкое

(14.I.1944 19.I.1944)

Уважаемый Дмитрий Павлович, Ваше письмо из Свердловска получил. Очень рад, что книжку об Урале будут переиздавать. Спасибо Вам за хлопоты. Против изменения

названия книги на “Богатства Урала” не возражаю. Вообще вполне доверяю Вам распоряжаться по своему усмотрению во всех вопросах, могущих встать в издательстве. Составить текст к репродукциям самоцветов Урала я, конечно, сейчас не смогу. Для этой цели всецело рекомендую Вас, уверен, что именно Вы сделаете это продуманно и хорошо. (*Весь текст до этого места отчеркнут по левому полю красным карандашом. — Ю. В.*) Последнего номера “Записок минерал(огического) о(бществ)а” еще не получал, вероятно пока не вышли еще в свет. (*Это предложение отчеркнуто по левому полю синим карандашом. — Ю. В.*) О Вашей квартире мы не забыли, но пока с этим делом трудновато. Надежды не теряйте. Как идет Ваша работа? Владимир Иванович Вернадский подал прекрасную записку в Президиум АН об усилении минералогической работы. Привет. (*Подпись синим карандашом — Ю. В.*) (А.Е. Ферсман)

Почтовая карточка. Штамп: Просмотрено военной цензурой 21036

Куда: Свердловск, ул. Р. Люксембург, д. 19, кв. 1, Д.П. Григорьеву

Отправить: Москва, Центр, Сретенский бульвар, 106, кв. 6

6/І-44 г. Санаторий “Узкое” (21.І.1944 29.І.1944)

Дорогой Дмитрий Павлович, Ваше письмо и открытку от 26/ХІІ получил. На письмо сразу же написал ответ. Оно послано заказным. Думаю, что Вы его уже имеете. Во всяком случае, относительно переиздания моей книжки “Урал — сокровищница Союза” уполномочиваю Вас разрешать все возникающие вопросы по своему усмотрению. Изменить название книги согласен, также считаю, что рисунок на обложке неудачен и его, безусловно, можно изменить. Очень рад, что книжка передана в набор, очень благодарен Вам за это. Корректуру мне не посылайте, а просмотрите сами. Последняя новость в нашем Институте — это разделение его на три самостоятельных Института. Подал об этом записку, надеюсь, разделят! Привет Вам от меня и Екатерины Матвеевны. А.Е. Ферсман (*подпись простым карандашом — Ю. В.*)

15/ІІ-44 г. Санаторий “Узкое” (26.ІІ.1944 5.ІІІ.1944)

Милый Дмитрий Павлович, письмо Ваше от 19/І и рукопись только что получил. Почта нынче долго шла. Рукопись просмотрел, нашел ее интересной и уже направил для опубликования в “Докладах (АН СССР)”. Ваш вызов в Москву вполне одобряю. Вы вероятно уже повидались с Кашиным, который выехал в Свердловск. По-видимому, из ИГН (*Института геологических наук — Ю. В.*) выделится отдельный самостоятельный Институт минералогии и геохимии, но задержка за остальной частью ИГН. Как ее делить, на сколько частей — ничего никому не ясно. Все в стадии проблем. Что у Вас с глазами? Привет от нас обоих. (*Подпись простым карандашом — Ю. В.*) (А.Е. Ферсман)

11/І-45 (18.І.1945 24.І.1945)

Уважаемый Дмитрий Павлович, в ответ на Ваше письмо об организации Геологического общества на Урале, Александр Евгеньевич послал телеграмму-молнию. Интересно, дошла ли она вовремя. Копию ее посылаю в этом письме. Кроме того, от Отделения геологических наук была также отправлена телеграмма за подписью академик Обручева, Ал(ександра) Евг(еньевича), Заварицкого и, кажется, Степанова и Белянкина. Здоровье Александра Евгеньевича настолько поправилось, что уже встает вопрос о переезде в санаторий “Узкое”. Вероятно, в конце месяца туда переедем. Вы, конечно, по радио или из газет знаете о кончине Владимира Ивановича Вернадского. Для Александра Евгеньевича эта утрата очень тяжела. Боюсь, чтобы она не отразилась на ходе выздоровления. Вчера, 10/І состоялись похороны на Ново-Девичьем кладбище. Провожали Владимира Ивановича очень торжественно и тепло. Таких похорон в Академии давно не видели. Владимир Иванович — это целая эпоха в науке и, конечно, труды и имя его будут бессмертны. Привет Вам от нас обоих. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами — Ю. В.*)

Москва 20/II-45

(2.III.1945 26.IV.1945)

Уважаемый Дмитрий Павлович, на этих днях Александр Евгеньевич получил большую брошюру “Химия Земли на новых путях” — это напечатанная речь, произнесенная Ал(екса)ндром Евг(еньевичем) на юбилее Общества (естество)испытателей природы. Заказной бандеролью Вам послан ее экземпляр. Здоровье Александра Евгеньевича хорошо улучшилось и мы в субботу на этой неделе должны переехать в “Узкое”. Делами понемногу приходится и сейчас заниматься. Разделение института вот-вот должно произойти. Сейчас в Академии новая горячка по поводу предстоящего 220-летнего юбилея, который намечен на 26/V, но программа пока мало импозантна. Частично заседания будут происходить в Ленинграде. Привет. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами — Ю. В.*).

6/VIII-45

(10.X.1945)

Почтовая карточка. Свердловск, Почтовый пер., д. 7, У(ральский) ф(илиал) А(кадемии) н(аук), зав(едующему) минерал(огической) лаб(ораторией) Д.П. Григорьеву.

Отправитель: Москва, Сретенский б(ульвар), д. 6, кв. 106. Е.М. Ферсман.

Уважаемый Дмитрий Павлович, Вашу открытку я получила. Рада, что М.О. Клер (*видный уральский геолог и палеонтолог, профессор, основатель Уральского общества любителей естествознания — Ю. В.*) сможет нам помочь своими воспоминаниями о пребывании Александра Евгеньевича на Урале. Оттиск “Природы” и медали Волластона пришлю Вам, как только получу. Но, вероятно, появится номер не скоро, ведь сейчас идет запоздалый 1944 год. Статья не очень удачна. Как Вы смотрите на переиздание на Урале “Воспоминаний о камне”? Книги туда, наверное, не дошли? Смогли бы Вы помочь нам в этом деле? Или это очень сложно? Привет и наилучшие пожелания. Е.М. Ферсман (*текст и подпись чернилами — Ю. В.*).

20 августа 1945 г. Москва

(27.VIII.1945 10.X.1945)

Уважаемый Дмитрий Павлович, (*личное — Ю. В.*) на днях получила письмо от Г.Н. Вертушкова. В Геологическом обществе предлагают устроить уголок памяти Ал(екса)ндра Евгеньевича. Я послала заказной бандеролью ряд книг и фотографий. Постараюсь выслать и другие материалы. Желаю Вам успехов в работе и всего самого хорошего. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами — Ю. В.*).

22/X-45 Москва

(27.X.1945)

Почтовая карточка. Свердловск, Почтовый пер., д. 7, У(ральский) ф(илиал) А(кадемии) н(аук), зав(едующему) Лабораторией эксперимент(альной) минералогии Д.П. Григорьеву.

Уважаемый Дмитрий Павлович, (*личное — Ю. В.*) очень приятна возможность переиздания “Воспоминаний о камне”. Заранее приношу Вам благодарность за все дальнейшие заботы о ней. Не сохранился ли у Вас лишний номер “Уральского рабочего” с рецензией? Я написала в редакцию газеты, но не очень рассчитываю на получение от них газеты. Интересно, в каком положении сейчас Изумрудные копи. Мне довелось там быть до войны. Довольны ли Вы своей поездкой? Привет. Е.М. Ферсман (*текст и подпись чернилами — Ю. В.*).

30 мая 1946 г.

(5.VI.1946 6.VI.1946)

Москва, Центр, Сретенский бульвар, д. 6, кв. 106

Уважаемый Дмитрий Павлович, с большим удовольствием посылаю Вам “Занимательную минералогию”, которая совсем недавно была переиздана Ленинградским отделением “Детгиздата”. К сожалению, ее внешнее оформление значительно уступает предыдущему. Если Вам встретятся при чтении какие-либо опечатки, просьба сообщить их мне для учета при переиздании. С нетерпением буду ждать выхода в свет “За-

песок” и “Минералогического сборника”. Последний мне будет труднее достать, поэтому прошу Вас, если возможно, прислать мне экземпляр. Я недавно вернулась из Ленинграда, где сдавала новую книгу Александра Евгеньевича “Химия Земли” (занимательная геохимия). Ее будет печатать “Детиздат”. К сожалению, мне не удалось на этот раз повидаться с Вами. В сентябре я снова буду ненадолго в Ленинграде. В моем большом горе меня очень поддерживает сознание, что память о дорогом Александре Евгеньевиче, а также его труды и учения не угасают. Это дает мне бодрость в работе по завершению оставшихся незаконченными научных трудов. Спасибо Вам, Дмитрий Павлович, за популяризацию работ и светлого имени Александра Евгеньевича. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами – Ю. В.*).

1 сентября 1946 г. Москва (7.IX.1946)

Уважаемый Дмитрий Павлович, на днях я просмотрела готовящуюся (*готовившуюся – Ю. В.*) Александром Евгеньевичем к печати работу по истории русской минералогии. К сожалению, рукопись находится в таком состоянии, что над нею надо поработать, а главное тщательно ее разобрать. По планам Александра Евг(еньевича) она не значилась в первоочередных в отношении выпуска в свет и ей, по-видимому, уделялось меньше внимания, чем другим работам. Конечно, ее следует в том или ином виде издать, но как это претворить в жизнь для меня еще вопрос неясен. Если Вы будете в Москве, я охотно показала бы все имеющиеся записки, заметки и т.д. (*Эта книга – история отечественной минералогии глазами А.Е. Ферсмана – не состоялась. – Ю. В.*) Моя поездка в Ленинград сейчас несколько откладывается. Посылаю Вам в этом письме перечень не напечатанных работ Александра Евгеньевича, частично с краткой их аннотацией. Желаю Вам успехов в работе и полного благополучия. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами – Ю. В.*).

20 февраля 1948 г. (23.II.1948 23.II.1948)

Москва, Сретенский б(ульвар), д. 6, кв. 106

Уважаемый Дмитрий Павлович, посылаю Вам вышедшую в “Госкультпросветиздате” в Москве книжку Александра Евгеньевича “Роль периодического закона Менделеева в современной науке”, а также рукопись о задачах геохимического и минералогического музеев, которую хотелось бы поместить на страницах “Записок минералогического общ(еств)а”. Последняя была просмотрена Александром Евгеньевичем в феврале 1945 г. при отборе статей по минералогии. О результатах просьба сообщить или в Москву до 5 марта, или по нашему домашнему телефону 123-11 в Ленинграде, где я должна быть в командировке после 5-го числа. В январе т(екующего) г(ода) вышла в издательстве А(кадемии) н(аук) книга Александра Евгеньевича в соавторстве с кандидатом экономич(еских) наук Б.И. Коганом “Минеральное сырье зарубежных стран” (35 п(ечатных) л(истов)). Я предполагаю передать ее Вам в Ленинграде. Желаю Вам успеха в работе и полного благополучия. Е.М. Ферсман (*подпись чернилами – Ю. В.*).

24/II-48 (3.III.1948)

Почтовая карточка. Ленинград, Вас(ильевский) остров, 21 линия, д. 2, зав(едующему) кафедрой минералогии Горного института профессору Д.П. Григорьеву.

Москва, Сретенский бульвар, д. 6, подъезд № 8, кв. 106

Уважаемый Дмитрий Павлович, для одной из работ об Александре Евгеньевиче меня просили дать фотографию золотой медали им. А.И. Антипова, которая была присуждена Александру Евгеньевичу в 1909 г. (Зап(иски) минер(алогического) о(бществ)а, 2 серия, (часть) 47, прилож(ение) к протоколу, ст(раницы) 45–49) и выписку из протокола. Если Вы могли бы в этом деле мне помочь, была бы Вам весьма признательна. Привет. Е.М. Ферсман (*текст и подпись чернилами – Ю. В.*).

27/VIII-58 Москва (29.VIII.1958)

Почтовая карточка. Ленинград 178, 15 линия, д. 34, кв. 15, Д.П. Григорьеву.

Многоуважаемый Дмитрий Павлович, большое Вам спасибо за сообщение очень нужных сведений по поводу Главка, в котором я сегодня должна уже быть. Е.М. Ферсман. Р. С. Черный гранит! — это габбро. *(Возможно, последняя фраза продолжает разговор о надгробии, установленном на Новодевичьем кладбище в 1960 г. Текст и подпись чернилами — Ю. В.)*

11 октября 1963 г. (13.X.1963 15.X.1963)

Москва, Центр, Сретенский бульвар, д. 6, кв. 106

д. т. Б-361-87 Екатерина Матвеевна Ферсман

Многоуважаемый Дмитрий Павлович, нынче в ноябре месяце исполняется 80 лет со дня рождения Александра Евгеньевича. Так как Александр Евгеньевич всегда принимал деятельное участие в делах Минералогического общества, может быть Вы сочтете возможным вспомнить об этом на страницах “Записок Всесоюзного мин(ералогического) общ(еств)а”? В А(кадемии) н(аук) эта дата будет отмечаться в конце ноября или в начале декабря. Буду Вам очень благодарна за память об Александре Евгеньевиче. Желаю Вам здоровья и успехов в работе. Е.М. Ферсман *(подпись чернилами — Ю. В.)*

20 января 1964 г. Москва (23.I.1964 24.I.1964)

Почтовая карточка. Ленинград В-178, 15 линия, д. 34, кв. 15, Д.П. Григорьеву.

Многоуважаемый Дмитрий Павлович, Ваше письмо я давно получила, но долго не отвечала, так как хотелось собрать побольше фотографий и сразу все вместе выслать. Одновременно с этой открыткой бандеролью посылаю 35 различных фото. *(Большая часть они сохранились. — Ю. В.)* Заседание наше прошло хорошо и было очень многолюдным. *(Вероятно, речь идет о чествовании 80-летия со дня рождения А.Е. Ферсмана в конце ноября—начале декабря 1963 г. — Ю. В.)* Сейчас Президиум А(кадемии) н(аук) решил издать книгу о жизни и деятельности Ал(екса)ндра Евг(еньевича). В основном в сборник будут включены воспоминания тех, кто знал А(лекса)ндра Е(вг)еньевича, чтобы наиболее полно осветить его жизненный путь. Очень хотелось бы получить несколько страниц Ваших воспоминаний о встречах с Александром Евгеньевичем. *(Пометка чернилами на левом поле напротив просьбы: согласен. — Ю. В.)* Буду Вам весьма благодарна. Срок представления — 1 мая т(ескущего) г(ода). Е.М. Ферсман *(подпись чернилами — Ю. В.)*

В архиве Д.П. Григорьева сохранились пригласительные билеты на торжественные заседания, посвященные 80-летию (в Ленинградском госуниверситете 10 декабря 1963 г.) и 85-летию (в Музее истории Ленинграда 10 декабря 1968 г.) со дня рождения А.Е. Ферсмана, а также фото (рис. 1) с припиской: “А.Е. Ферсман на месторождении Африканда, 1936 г., слева — Е.М. Ферсман, справа — В.Н. Флоровская, стоящий молодой человек не опознан, получено от Е.М. Ферсман” (см. письмо от 20 января 1964 г.). Оно удачно дополняется воспоминаниями В.Н. Флоровской.

ХИБИНСКИЕ ВСТРЕЧИ

Шел 1937 год. Я проходила преддипломную практику в Хибинах на уникальном кнопитовом месторождении Африканда. Свое название оно получило от расположенной вблизи одноименной железнодорожной станции. Станция и месторождение находились недалеко от Кировска, и связь с ним была хорошо налажена.

Месторождение Африканда представлено массивом щелочных горных пород, названных А.Е. Ферсманом якупирангитами *(точнее, он диагностировал их как якупирангиты, а происхождение термина более раннее и бразильское. — Ю. В.)*, рассеченных многочисленными жильными образованиями, частично измененными гидротермальным



Рис. 1. А.Е. Ферсман на месторождении Африканда (пояснения в тексте).

Fig. 1. A.E. Fersman at the Afrikanda deposit (see text).

процессом. Рудное полезное ископаемое — кнопит (перовскит со значительной примесью церия) содержится в слагающих массив горных породах и в жильных образованиях. Я занималась минералогией этого месторождения. Результаты моих работ получили высокую оценку и были опубликованы в “Записках минералогического общества” (Флоровская, 1939 — Ю. В.). Месторождение Африканда привлекало внимание многих ученых, поэтому не случайно, что в один из прекрасных дней здесь появились академики А.Е. Ферсман и А.Н. Фрумкин в сопровождении профессора П.Н. Чирвинского. Поскольку А.Н. Фрумкина мне не представили, то я была убеждена, что это помощник А.Е. Ферсмана. Только прочитав на другой день в газете “Кировский рабочий” о том, что в г. Кировск приехали академики А.Е. Ферсман и А.Н. Фрумкин, я поняла, что с последним я была недостаточно почтительна. Они заехали на Африканду по пути на научную станцию “Тьетта”, организованную А.Е. Ферсманом в Хибинах.

А.Е. Ферсман был неповторим: очень подвижен, остроумен, весел. Пробыв на месторождении несколько часов, он очень пристально наблюдал горные породы и минералы. Он легко двигался по шурфам и канавам, непрерывно делая пометки в полевом дневнике. Я еле успевала переставлять лестницу, призывая на помощь А.Н. Фрумкина, заворачивать образцы, которые А.Е. Ферсман взял с собой для дальнейших исследований. Прощаясь, он пригласил меня посетить научную станцию “Тьетта”. Там я вновь встретилась с ним. На станции я оказалась вместе с П.Н. Чирвинским. Туда нас доставили на лошади. Мы осматривали станцию в течение двух–трех часов. Тогда это было очень скромное деревянное сооружение с небольшим штатом сотрудников. Расположено оно было в живописном месте. Мы любовались окружающей природой. Наблюдая А.Е. Ферсмана и П.Н. Чирвинского, нельзя было не обратить внимание на то, с каким глубоким уважением Александр Евгеньевич относился к Петру Николае-

вичу. Было видно, что в его глазах П.Н. Чирвинский является ученым самого высокого класса. *(В 1945 г. он представил П.Н. Чирвинского к избранию в Академию наук, обозначив этим свое отношение к его заслугам, но избрание не состоялось. — Ю. В.)*

Еще одна встреча с А.Е. Ферсманом по существу была заочной. Она состоялась уже во время войны, когда он находился в Москве и был членом Комитета обороны. В то время я обратилась к академику В.И. Вернадскому с просьбой вернуть с ленинградского фронта моего мужа к.г.-м.н. В.Г. Мелкова (*выпускник ЛГИ, 1934, диссертация по урану, 1939, хранитель Горного музея, с 1939, ранен на фронте, 1942, сотрудник ГИН АН СССР с 1942 и ВИМС с 1944, доктор наук, 1946, лауреат премий: им. А.Е. Ферсмана, 1946, Сталинской, 1951, Ленинской, 1965 — все по закрытой тематике, в честь него названы минералы мелковит и вячеславит. — Ю. В.*), поскольку он знал и высоко ценил его работы по урановой проблеме. В.И. Вернадский информировал А.Е. Ферсмана о тяжелом положении молодого ученого, оказавшегося в бедственном положении на фронте. А.Е. Ферсман сделал все возможное и необходимое, чтобы вернуть с фронта молодого ученого к научной деятельности, поскольку проблема урана в нашей стране стояла довольно остро. *(Комиссия по урану под руководством В.Г. Хлопина создана решением Президиума АН СССР 30 июля 1940 г. Из упомянутых в статье в нее вошли: В.И. Вернадский, А.Е. Ферсман, А.Н. Фрумкин, А.П. Виноградов. — Ю. В.)*

Уже после войны я еще раз видела А.Е. Ферсмана в Москве в Минералогическом музее АН СССР, где проходила презентация урановых минералов, предоставленных музеем В.Г. Мелковым. *(В дате явная ошибка, “после войны” А.Е. Ферсман прожил всего 10 дней и умер 20 мая 1945 г., находясь на лечении в Сочи. — Ю. В.)* Академик, как всегда, был в окружении сотрудников музея и учеников, и поговорить с ним тогда мне не удалось. Больше с А.Е. Ферсманом я не встречалась. Но память о нем как о крупном ученом, удивительном человеке, писателе и общественном деятеле я сохранила на всю жизнь.

Несколько раз я встречалась с профессором П.Н. Чирвинским. Первая встреча состоялась на месторождении Африканда. В отличие от Александра Евгеньевича, Петр Николаевич был очень сдержан, как бы ушедший в себя. Это не удивительно, так как в то время он был ссыльным. Незаконно осужденный по так называемому “шахтинскому делу”, он отбывал свой срок в Кировске. До ареста он жил в Новочеркасске и работал в качестве профессора в университете, где преподавал минералогию. Влюбленный в минералы, он посвятил им всю жизнь. Тогда на месторождении Африканда мы провели вместе весь день, в течение которого он пристально изучал минералы. Прощаясь, Петр Николаевич пригласил посетить его в Кировске, что мне вскоре и удалось осуществить.

Это была третья встреча с профессором П.Н. Чирвинским. Я долго бродила по деревянным тротуарам этого мрачного города, пока нашла его жилье. Это была комната среднего размера с одним окном, посередине стояла узкая железная кровать, рядом — стол, предназначенный на все случаи, и стул. Вдоль всех стен были полки, заполненные книгами. Как выяснилось, ему разрешили привезти из дома свою библиотеку. Он работал с литературой постоянно, так как писал учебник минералогии.

Четвертая встреча с Петром Николаевичем состоялась в Ленинграде, где он должен был время от времени отмечаться. Тогда я работала ученым хранителем музея при Горном институте *(1938–1941 гг. — Ю. В.)*. Как-то поздно вечером раздался телефонный звонок. Звонил Петр Николаевич и просил разрешить ему посетить музей в неурочное время. Естественно, я все сделала для исполнения его желания, тем более, что музей в это время был особенно прекрасен, так как был подготовлен к Геологическому конгрессу. *(Имеется в виду, что Международный геологический конгресс 1937 г. прошел совсем недавно. — Ю. В.)* Я зажгла все люстры в роскошных залах “Воронихинского дворца”. И вот появился Петр Николаевич, одетый в поношенную шинель. Шея была обмотана шерстяным шарфом красного цвета. Видимо, у него болело горло. Он очень внимательно, не спеша осматривал прекрасные витрины с минералами. Мы расстались поздно вечером, когда он закончил свой осмотр.

Последняя встреча с П.Н. Чирвинским состоялась в Перми уже после войны и смерти Сталина. К тому времени он получил право покинуть г. Кировск и переехать в Пермь, где он преподавал в университете свою любимую минералогию. *(В августе 1941 г. он был переведен из Кировска в Соликамск на 1-й калийный рудник, а в 1943 г. — в г. Молотов (Пермь) на должность зав. кафедрой петрографии университета. — Ю. В.)* Я его застала за упаковкой книг. Оказалось, что ему пообещали квартиру, и он готовился к переезду. *(Со слов М.Е. Раменской, В.Н. Флоровская устно добавила, что квартиру ему не дали, а вскоре он умер. Таким образом, встреча была в 1955 г. — Ю. В.)* Больше я с Петром Николаевичем не встречалась, но воспоминание о нем и его тяжелой судьбе у меня сохранились на всю жизнь.

Прошло много лет с тех пор, как я побывала на месторождении Африканда, но воспоминание об этом интереснейшем месторождении очень ярки в моей памяти. *(Упорные руды Африканды до сих пор не обрабатываются, уже более века представляя собой вызов минералогам-технологам. — Ю. В.)* Несомненно, они ярки еще и потому, что я там познакомилась и пообщалась с такими замечательными учеными как А.Е. Ферсман и П.Н. Чирвинский.

26 августа 2009 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К воспоминаниям В.Н. Флоровской нужно сделать примечания. Действительно, она была одним из первых исследователей минералогии Африканды после открытия массива Н.Г. Кассиным в 1917 г. и геолого-петрографических работ Б.М. Куплетского и В.А. Афанасьева в 1935 г. (Красоткин и др., 2011). В каком же году состоялась встреча, в 1936-ом, как указала Е.М. Ферсман, или в 1937-ом, как сказано в первой фразе воспоминаний В.Н. Флоровской? Но ведь 1937-й — это год XVII Международного геологического конгресса (20—30 июля 1937 г.). А.Е. Ферсман был его генеральным секретарем, но участвовать не смог из-за болезни. В это время он не мог быть и в Африканде. Значит, это был 1936 г., и А.Е. Ферсман был на месторождении в связи с подготовкой Северной экскурсии, предварявшей конгресс. Оно и было показано участникам в первый день экскурсии 10 июля 1937 г. (Полканов, 1937).

Второй вопрос — о причинах приезда на Африканду и научную станцию “Тьетта” А.Н. Фрумкина, лидера отечественной электрохимии и разносторонней личности, под стать А.Е. Ферсману. В его биографиях этот визит не отмечен. Но обоих объединяло многое: учеба в Одесской гимназии и Новороссийском университете, учеба и работа в Московском университете, стажировки в зарубежных центрах, любовь к искусству и химии, в том числе — химии металлов, в частности — металлов радиоактивных (см. выше о членстве в Комиссии по урану). Более того, А.Е. Ферсман — один из создателей Московского дома ученых, А.Н. Фрумкин основал в нем секцию туризма и обожал горный туризм, А.Е. Ферсман известен как пропагандист туризма в Хибинах...

Выскажем гипотезу, что приезд А.Н. Фрумкина все же имел профессиональную причину — технологические проблемы в тресте “Апатит”, учрежденном в ноябре 1929 г. Их было немало, так как производство развивалось стремительно, вот краткая хроника: сентябрь 1931 г. — запущена 1-я очередь апатит-нефелиновой обогатительной фабрики, декабрь 1932 г. — построен и передан “Апатиту” фосфорный завод (первые научные статьи А.Н. Фрумкина в 1914 г. — именно по окислению фосфора), март 1934 г. — заработала 2-я очередь фабрики, выдавшая кондиционный апатитовый концентрат лишь в мае. Возможно, уже тогда его интересовало сырье для производства титана (кнопит Африканды, титанит Хибин) и алюминия (кианит Больших Кейв). Оставим эти вопросы для дальнейшего исследования.

Мемуары и личные архивы — важный источник информации для историка науки. Иногда весьма личные и до поры, не подлежащие публикации, со временем они ста-

новятся свидетелями эпохи, заполняют и оживляют каркас официальных дат событиями, лицами, голосами. Следует восхититься инициативой члена РМО В.Н. Флоровской, записавшей приведенные воспоминания в 97 лет, а к своему 100-летию издавшей с учениками книгу (Флоровская и др., 2012). Следует также вспомнить добрым словом почетного члена РМО Д.П. Григорьева, сохранившего для нас уникальный личный архив – кладезь материалов по истории отечественной минералогии XX века.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит рецензентов за весьма профессиональные замечания, способствовавшие лучшему изложению материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Григорьев Д.П. Наше минералогическое общество в 1942 г. // Зап. ВМО. **1985**. № 2. С. 150–154.
- Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л. Африканда: начало истории // Минералогия, петрология и полезные ископаемые Кольского региона. Тр. VIII Фермановской научной сессии, посв. 135-летию со дня рожд. акад. Д.С. Белянкина. Апатиты, 18–19 апр. 2011 г. Апатиты: К & М, **2011**. С. 23–30.
- Полканов А.А. (ред.) Международный XVII геологический конгресс. Северная экскурсия. Кольский полуостров. Л.–М.: Госгеолиздат, **1937**. 123 с.
- Флоровская В.Н. Материалы к минералогии кнопитового месторождения Африканда // Зап. ВМО. **1939**. № 4. С. 562–574.
- Флоровская В.Н., Пиковский Ю.И., Раменская М.Е. Предбиологическая эволюция углеродистых веществ на ранней Земле: геологический аспект. М.: Либроком, **2012**. 224 с.

Previously Unpublished Documents and Memories about A.E. Fersman: to the 140th Anniversary of the Birth

Yu. L. Voytekhovskiy*

Herzen Russian State Pedagogical University, Saint Petersburg, Russia

**e-mail: vojtekhovskij@herzen.spb.ru*

For the first time the article publishes letters of A.E. Fersman (November 1938–February 1945) and E.M. Fersman (August 1945–January 1964) from archive of D.P. Grigoriev stored in the Russian Mineralogical Society, and memories of V.N. Florovskaya about meetings with A.E. Fersman (1937–1945) and P.N. Chirvinsky (1937–1954) at the Afrikanda deposit, the Tietta scientific station in Khibiny and later in Moscow, Leningrad, Perm. The publication is timed to the 140th anniversary of the A.E. Fersman date of birth. Attention is drawn to the importance of preserving and researching personal archives when studying the history of science.

Keywords: D.P. Grigoriev, A.E. Fersman, V.N. Florovskaya, P.N. Chirvinsky, mineralogy, history of science, archives

REFERENCES

- Grigoriev D.P. Our Mineralogical Society in 1942. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1985**. N 2. P. 150–154 (*in Russian*).
- Krasotkin I.S., Voytekhovskiy Yu.L., Leskov A.L. Afrikanda: the beginning of history. In: *Mineralogy, petrology and mineral resources of the Kola region. Proc. of the VIII Fersman scientific session dedicated to the 135th anniversary of the birth of Acad. D.S. Belyankin*. Apatity, April 18–19, 2011. Apatity: K & M, **2011**. P. 23–30 (*in Russian*).
- Polkanov A.A. (ed.) International XVII Geological Congress. Northern excursion. Kola Peninsula. Leningrad–Moscow: Gosgeolizdat, **1937**. 123 p. (*in Russian*).
- Florovskaya V.N. Materials for mineralogy of the knopite deposit Afrikanda. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1939**. N 4. P. 562–574 (*in Russian*).
- Florovskaya V.N., Pikovskiy Yu.I., Ramenskaya M.E. Prebiological evolution of carbonaceous substances on the early Earth: geological aspect. Moscow: Librocom, **2012**. 224 p. (*in Russian*).

ХРОНИКА

МЕЖДУНАРОДНАЯ АЛМАЗНАЯ ШКОЛА—2023

© 2023 г. Д. чл. И. В. Клепиков*

*Санкт-Петербургский университет, кафедра минералогии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: klepikov_igor@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 06.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

В статье представлен обзор докладов и мастер-классов на Международной алмазной школе, проходившей 20–25 февраля 2023 г. в г. Брессанон, Италия. На Школе были затронуты такие аспекты изучения природных алмазов как геохимические и изотопные особенности кристаллов и включений в них, морфология, геологические условия образования, а также интересные дискуссионные вопросы.

Ключевые слова: алмаз, кристалломорфология, мантийные включения

DOI: 10.31857/S0869605523030048, **EDN:** XGFDDX

20–25 февраля в городе Брессанон (Италия) проходила Международная алмазная школа (INTERNATIONAL DIAMOND SCHOOL). Мероприятие было организовано университетом Падуи (отделение наук о Земле), в рамках Обсерватории глубинного углерода (Deep Carbon Observatory) – глобальной программы изучения роли и закономерностей циркуляции углерода на Земле. Финансовая поддержка школы осуществлялась Геммологическим институтом Америки (GIA). В течение 5 дней проходили заседания и мастер-классы, выступали ведущие специалисты по минералогии, геохимии, геологии алмаза и алмазных месторождений. Всего участники сделали 39 докладов, из них большинство – от ведущих специалистов в области алмазной геологии. Открыл Школу Стивен Шири (Университет Карнеги) с обзорным докладом “Введение в литосферную и сублитосферную геологию алмаза”, вторым был доклад Грэма Пирсона (Университет Альберты) “Кратоны и алмазы”. Эти доклады осветили основы современного представления об условиях образования алмаза и формирования его месторождений. Более специализированный доклад представила Яна Федорчук (Университет Далхаузи) – “Морфология монокристаллических алмазов и включений в них”, была показана интересная схема разделения скульптур на поверхности округлых кристаллов алмаза на “кимберлитовый” и “прекимберлитовый” этапы растворения. Доклады “Литосферные алмазы – перидотитовый субстрат” Томаса Стахеля и “Литосферные алмазы – эклогитовый и пироксенитовый субстрат” Сони Албах показали особенности включений в алмазах соответствующих парагенезисов.

Сессии второго дня включали доклады Якова Вейса (Университет Иерусалима) по флюидным включениям в волокнистых алмазах (автор использовал технику лазерной абляции включений в присутствии воды) и Майка Уолтера по геохимии силикатных и оксидных включений в сверхглубинных алмазах, в частности, о наличии примеси NiO в бриджманите и ферропериклазе. Карен Смит (Университет Витватерсранда) рассказала об основах датировки алмазов по включениям, а Сьюзет Тиммерман (Универси-

тет Берна) — о датировке включений в волокнистых и сверхглубинных алмазах. Она же привела новые данные по возрасту алмазов Жуина и Канкан (поздний неопротерозой—палеозой). Второй доклад Томаса Стахеля был посвящен геохимии стабильных изотопов. Эван Смит (GIA) рассказал о возможностях рамановской спектроскопии при изучении включений. Поликристаллические алмазы были темой доклада Дорит Джэйкоб (Австралийский Национальный Университет), автор привела оригинальные изображения компьютерной микротомографии и EBSD поликристаллических образований. Точечные дефекты и их значение как генетических индикаторов обсуждались в докладе Ульрики Хаенен-Джонсон (GIA). Джэф Харрис (Университет Глазго) рассказал об особенностях алмазов Юго-Восточной Азии (Китай, Мьянма, Тайланд, Суматра, Калимантан). Удивительно, но кристаллы этих регионов по морфологии очень близки к округлым алмазами Урала, Востока Бразилии, и во всех таких регионах до сих пор не выявлены коренные источники. Леденцовая скульптура (в англ. лит. “enhanced lustre”), ярко проявленная на россыпных алмазах Западного Приуралья (рис. 1, *a*), регулярно наблюдалась и автором доклада на кристаллах из данных регионов (рис. 1, *b*). Данная скульптура может являться типоморфной для алмазов из регионов с неустановленными коренными источниками, ее происхождение дискуссионно. В некоторых источниках (Афанасьев и др., 2001) считается, что она образовалось при механическом истирании в россыпях, но в то же время известны кристаллы с леденцовой скульптурой из коренных месторождений, например алмазы из лампроитов Эллендейл (Hall, Smith, 1984).

В течение третьего дня проходили мастер-классы ведущих исследователей с демонстрацией современного аналитического оборудования. Мастер-класс Роса Энджела (Университет Падуи) был посвящен анализу ориентации включений при помощи данных, полученных методами рентгеновской дифракции и EBSD. Авторским коллективом была создана свободнo-распространяемая программа OrientXplot для нанесения данных ориентации включений на стереографическую проекцию (Angel et al., 2015). Карен Смит вела мастер-класс по спектроскопии ИК поглощения на экспрессном спектрометре Bruker Alpha. Отдельным занятием была презентация нового рамановского конфокального микроскопа на лазере 532 нм WITec alpha 3000 (Германия), вел которую Ян Топорский (Dieing et al., 2011). Удивителен прогресс рамановской спектроскопии: этот метод позволяет не только изучать включения, но и тонкие пленки на их поверхности. Другие локальные методы требуют выведения включений на поверхность, что неизбежно изменяет состав этих пленок или ведет к их утрате, а также ведет к разрушению самого кристалла алмаза. Джефф Харрис и Сюзетт Тиммерман вели занятие по визуальной диагностике включений различного парагенезиса в алмазах. Особенностью мастер-классов была непринужденная благожелательная обстановка, достаточное время для обсуждения.

Доклады четвертого дня так же были посвящены преимущественно различным аспектам изучения включений и среды алмазообразования. Разван Каракас (Парижский Институт физики Земли) сделал доклад об основах изучения динамики структуры алмаза на основе численного моделирования. Майя Копылова (Университет Британской Колумбии) рассказала о влиянии предельно микромасштабных метасоматических процессов на образование алмазов в регионе Крунштадт (ЮАР). Выпускница Санкт-Петербургского Горного университета Екатерина Кисеева, работающая в Ирландии (Университет Корка), посвятила свой доклад изучению активности кислорода в мантии, через исследование включений.

Пятый день был оставлен для докладов молодых исследователей — аспирантов, постдоков. Четыре доклада были связаны с изучением воды во включениях и водорода в алмазе. В этот день прозвучали доклады о месторождениях Канады, Бразилии, Африки. Джон Армстронг (Lucara Diamond) рассказал про уникально крупные беззотные кристаллы алмаза из трубки Карове, Ботсвана (Motsamai et al., 2018). Автор продемон-



Рис. 1. Округлые додекаэдриды с леденцовой скульптурой: (а) из россыпей Западного Приуралья (фото Е. Васильев); (б) из россыпей Мьянмы (Win et al., 2001).

Fig. 1. Rounded dodecahedroids with candy-like (“enhanced lustre”) sculpture: (a) from diamondiferous places of the West Priuralie (photo E.Vasiliev); (b) from diamondiferous places of Myanmar (Win et al., 2001).

стрировал всем участникам модели самых крупных алмазов трубки Карове в натуральную величину, с идентичной оригиналам окраской и детальной морфологией. Например, известный кристалл, Lesedi La Rona или “Наш свет”, массой 1109 карат. На рис. 2 представлены фотографии моделей крупных кристаллов, отражающие их реальную морфологию. Видно, что черный кристалл (рис. 2, а) массой 1758 карат с одной стороны значительно растворен, и на ней преобладают округлые поверхности, а с другой — усеян четырехугольными углублениями различного размера. Вероятно, он является самым крупным кубоидом в истории и насыщен черными микровключениями. Бес-



Рис. 2. Фотографии моделей крупных кристаллов алмаза из трубки Карове (Ботсвана), отражающие их реальную морфологию: (а) черный частично растворенный кристалл с крупными четырехугольными углублениями; (б) бесцветный частично растворенный кристалл с октаэдрическими ростовыми поверхностями.

Fig. 2. Photographs of models of large diamond crystals from the kimberlite pipe Karowe (Boatswain) representing their real morphology: (a) black partly dissolved crystal with large rectangular deepenings; (b) colorless partly dissolved crystal with octahedron growth surfaces.

цветный кристалл ~500 карат (рис. 2, б) также значительно растворен с одной стороны, но с другой можно увидеть реликты граней октаэдра и округлые фрагменты с треугольными очертаниями, что говорит об октаэдрическом габитусе кристалла. Таким образом, в рекордно крупных кристаллах алмаза, по всей видимости, также реализуются оба механизма роста – нормальный и тангенциальный. Трубка Карове рентабельна именно за счет постоянных находок крупных алмазов, несмотря на убогую алмазность кимберлита. Луиса де Карвальо (Университет Альберты) детально описала проблему региона Коромандель (Бразилия), в котором добываются округлые (преимущественно додекаэдровиды) кристаллы алмаза из россыпей. На закрытии

Школы Фабрицио Нестола рассказал о составе и упругих свойствах феррипериклаза, как индикатора алмазов сверхглубинного генезиса. После завершения некоторые из участников школы поднялись на снежные вершины Доломитовых Альп (2563 м), где есть все возможности для активного зимнего отдыха.

Презентация автора данной статьи, который был единственным участником из России, вызвала интерес среди аудитории. В докладе “Аллювиальные алмазы Урала” были показаны закономерности эволюции морфологии и анатомии, спектроскопических особенностей алмаза на различных этапах кристаллогенеза на примере Уральских образцов.

В целом, около двух третей докладов было посвящено изучению включений различными аналитическими методами. Большинство представленных докладов содержат опубликованные материалы или препринты, что отражает обучающий характер Школы. Необходимо отметить, что в докладах Школы практически не освещались онтогенетические аспекты изучения алмазов – интерпретация сложной зональности, приуроченность включений к локальным ростовым зонам, влияние постростовых процессов – эти особенности остаются в большинстве случаев вне поля зрения исследователей. Международная алмазная школа предоставляет широкие возможности для неформального общения ведущих специалистов алмазной геологии и позволяет участникам с новых сторон взглянуть на проводимые ими исследования.

Участие в конференции осуществлялось за счет гранта 21-77-20026 Российского научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев В.П., Ефимова Э.С., Зинчук Н.Н., Коптиль В.И. Атлас морфологии алмазов России. Новосибирск: СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2001. 298 с.

International Diamond School–2023

I. V. Klepikov*

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

**e-mail: klepikov_igor@mail.ru*

The article contains an overview of reports and master classes at the International Diamond School, which took place in February 20–25, 2023 in Bressanone, Italy. The School touched upon such aspects of the study of natural diamonds as geochemical and isotope features and morphology of crystals, composition of inclusions in them, geological conditions of formation, as well as interesting debatable issues.

Keywords: diamond, morphology of crystals, mantle inclusions

REFERENCES

Afanasyev V.P., Efimova E.S., Zinchuk N.N., Koptil V.I. Atlas of diamond morphology in Russia. Novosibirsk: SB RAS, 2001. 298 p. (in Russian).

Angel R., Milani S., Alvaro M., Nestola F. OrientXplot: a program to analyse and display relative crystal orientations. *J. Appl. Cryst.* 2015. 48. P. 1330–1334.

Dieing T., Hollricher O., Toporski J. Confocal Raman Microscopy. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2011. XVI. 292 p.

Hall A., Smih C. Lamproite diamonds – are they different? In: *Kimberlite Occurrence and Origin*. 1984. Geology Department and University Extension, the University of Western Australia Perth. P. 167–212.

Motsamai T., Harris J., Stachel T., Pearson G., Armstrong J. Mineral inclusions in diamonds from Karowe Mine, Botswana: super-deep sources for super-sized diamonds? *Miner. Petrol.* 2018.

Win T., Davies R., Griffin W., Wathanakul P., French D. Distribution and characteristics of diamonds from Myanmar. *J. Asian Earth Sci.* Vol. 19. Iss. 5. 2001. P. 563–577.