

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 4 · 2023

Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XVI. Растворимость синтетического аналога мандариноита при 25 °С

*М. В. Чарыкова, К. Л. Ушакова, А. Хольцхайд,
В. Г. Кривовичев, Н. М. Ефименко, Н. В. Платонова*

1

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Экспликационный гематит из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка): типохимизм, морфогенетические особенности и взаимоотношения с другими минералами

*Ф. Д. Сандалов, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова,
А. В. Латышев, П. С. Жегунов*

16

Неотокит из марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан

А. И. Брусицын, Г. С. Егоров

47

Главные породообразующие минералы паралав пирометаморфических комплексов Монголии

В. Е. Глушкова, И. С. Перетяжко, Е. А. Савина, Е. А. Хромова

65

Крандаллит и флоренсит-(Се) из кварцевой жилы района месторождения Желанное (Приполярный Урал)

С. А. Репина

84

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Поведение кристаллической структуры лейтонита $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ в интервале температур от –180 до 325 °С

*С. В. Демина, А. П. Шаблинский, С. К. Филатов, Я. П. Бирюков,
Л. П. Вергасова, М. Г. Кржижановская, Р. С. Бубнова, С. В. Москалева*

99

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Кристаллообразование при термическом окислении шунгита

Т. Ю. Товпенец

116

Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности

*Т. Н. Ковальская, В. Н. Ермолаева, Н. В. Чуканов,
Г. А. Ковальский, Д. А. Варламов, К. Д. Чайчук*

123



Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XVI. Растворимость синтетического аналога мандариноита при 25 °С

*М. В. Чарыкова, К. Л. Ушакова, А. Холыцхайд,
В. Г. Кривовичев, Н. М. Ефименко, Н. В. Платонова*

1

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Эксталяционный гематит из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка): типохимизм, морфогенетические особенности и взаимоотношения с другими минералами

*Ф. Д. Сандалов, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова,
А. В. Латышев, П. С. Жегунов*

16

Неотокит из марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан

А. И. Брусицын, Г. С. Егоров

47

Главные породообразующие минералы паралав пирометаморфических комплексов Монголии

В. Е. Глушкова, И. С. Перетяжко, Е. А. Савина, Е. А. Хромова

65

Крандаллит и флоренсит-(Се) из кварцевой жилы района месторождения Желанное (Приполярный Урал)

С. А. Репина

84

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Поведение кристаллической структуры лейтонита $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ в интервале температур от –180 до 325 °С

*С. В. Демина, А. П. Шаблинский, С. К. Филатов, Я. П. Бирюков,
Л. П. Вергасова, М. Г. Кржижановская, Р. С. Бубнова, С. В. Москалева*

99

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

Кристаллообразование при термическом окислении шунгита

Т. Ю. Товпенец

116

Синтез цирконосиликатов в условиях высокой щелочности

*Т. Н. Ковальская, В. Н. Ермолаева, Н. В. Чуканов,
Г. А. Ковальский, Д. А. Варламов, К. Д. Чайчук*

123

Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulphates in the Zone of Oxidation of Sulfide Ores. XV. Solubility of the Synthetic Analogue of Mandarininite at 25 °C

*M. V. Charykova, K. L. Ushakova, A. Holzheid,
V. G. Krivovichev, N. M. Efimenko, and N. V. Platonova*

1

MINERALS AND MINERAL PARAGENESES

Hematite from Fumaroles of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia):
Chemistry, Relationships with Associated Minerals,
Morphological and Genetic Features

F. D. Sandalov, I. V. Pekov, N. N. Koshlyakova, A. V. Latyshev, and P. S. Zhegunov

16

Neotocite from Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn and G. S. Egorov

47

Major Rock-Forming Minerals of Paralava in Mongolian Combustion Metamorphic Complexes

V. E. Glushkova, I. S. Peretyazhko, E. A. Savina, and E. A. Khromova

65

Crandallite and Florensite-(Ce) from a Quartz Vein
of the Area Zhelannoye Deposit (Subpolar Ural)

S. A. Repina

84

MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY

Behavior of the Crystal Structure of Leutonite $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
in the Temperature Interval from –180 to 325 °C

*S. V. Demina, A. P. Shablinskii, S. K. Filatov, Y. P. Biryukov, L. P. Vergasova,
M. G. Krzhizhanovskaya, R. S. Bubnova, and S. V. Moskaleva*

99

EXPERIMENTAL MINERALOGY

Crystal Formation during Thermal Oxidation of Shungite

T. Yu. Tovpenets

116

Synthesis of Zirconosilicates under High-Alkaline Conditions

*T. N. Kovalskaya, V. N. Ermolaeva, N. V. Chukanov,
G. A. Kovalskiy, D. A. Varlamov, and K. D. Chaychuk*

123

ТЕРМОДИНАМИКА АРСЕНАТОВ, СЕЛЕНИТОВ И СУЛЬФАТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД. XVI. РАСТВОРИМОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МАНДАРИНОИТА ПРИ 25 °C

© 2023 г. д. чл. М. В. Чарыкова^{1, *}, К. Л. Ушакова^{1, **}, А. Хольцхайд²,
почетный член В. Г. Кривовичев^{1, ***}, Н. М. Ефименко¹, д. чл. Н. В. Платонова¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
ул. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

²Институт наук о Земле, Кильский университет имени Кристиана Альбрехта,
Киль, D_24098 Германия

*e-mail: m.charykova@spbu.ru

**e-mail: k.ushakova@spbu.ru

***e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

Поступила в редакцию 09.06.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Цель данного исследования – синтез двух селенитов железа(III): $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (аналог минерала мандариноита) и $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также исследование их растворимости. Идентификация полученных образцов выполнялась с помощью порошковой дифрактометрии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Растворимость определяли методом изотермического насыщения при 25 °C. Для подавления гидролиза ионов Fe^{3+} и предотвращения осаждения гидроксида железа эксперимент выполнялся в растворах азотной или серной кислоты. Полученные составы насыщенных растворов использовались для расчета произведения растворимости с помощью программного пакета Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8). В результате расчета получены $\lg \text{IP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -38.6 \pm 0.5$ и $\lg \text{IP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = -39.0 \pm 0.2$.

Ключевые слова: минералы селена, селениты, мандариноит, селен, железо

DOI: 10.31857/S0869605523040032, **EDN:** GQLZRR

ВВЕДЕНИЕ

Мандариноит был описан в качестве нового минерала – четырехводного селенита железа в статье (Dunn et al., 1978). Он найден в руднике Пакахаке (Pacajake), Колкечака, Боливия, в ассоциации с самородным селеном, сидеритом, пенрозеитом NiSe_2 и продуктами окисления селенсодержащих сульфидов и селенидов – альфельдитом $\text{NiSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кобальтоменитом $\text{CoSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, халькоменитом $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и молибдоменитом PbSeO_3 . Название минералу дано в честь Джозефа Энтони Мандарино (1929–2007), американско-канадского минералога, куратора минералогии Королевского музея Онтарิโอ (Торонто), за его выдающийся вклад в минералогическую науку. Химический состав был определен методом микрозондового анализа как $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а содержание воды было рассчитано по разности $\text{H}_2\text{O} = 100 - (\Sigma(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SeO}_2))$.

Мандариноит также найден в рудниках Скуриотисса (Кипр) и Эль-Пломо (Гондурас) (Hawthorne, 1984), на месторождении Эль Драгон (Боливия) (Grundman, Förster,

2017) и на серебряном руднике Де Ламара (Айдахо, США) (Lasmanis et al., 1981). Кристаллическая структура минерала из Айдахо была изучена Ф. Хоторном (Hawthorne, 1984), который на основании этих данных получил идеальную формулу $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, впоследствии одобренную Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной Минералогической Ассоциации.

В работе (Rai et al., 1988) был синтезирован селенит железа, который ее авторы сочли аналогом мандариноита с формулой $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Г. Гистер с соавторами (Giester et al., 1996) повторно синтезировали и исследовали это вещество и пришли к заключению, что в работе (Rai et al., 1988) был получен $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а не $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Помимо уже перечисленных формул $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в литературе можно найти сведения о существовании и других водных селенитов железа(III): $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так, в работах (Бакеева и др., 1970) и (Nishimura et al., 2005) представлены данные о пятияводном селените $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Г.Ф. Пинаевым и В.П. Волковой (1970) получено соединение, которое, по данным этих исследователей, имеет формулу $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; синтезу и определению структуры $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ посвящена работа (Giester, 1993).

Таким образом, до недавнего времени вопрос о формуле мандариноита не был решен окончательно, и все термодинамические данные для этого минерала, определенные на основании работы (Rai, 1995) и вошедшие в справочные издания (например, Olin et al., 2005), на самом деле характеризуют не мандариноит, а кристаллогидрат с тремя молекулами воды.

В нашей работе (Holzheid et al., 2018) было проведено систематическое исследование двух кристаллогидратов селенита трехвалентного железа. Один из них — синтезированный по методике (Rai et al., 1988; Rai, 1995) трехводный селенит железа. Второй — синтетический аналог мандариноита (что подтверждается данными порошковой дифрактометрии), содержащий, как было установлено, 5 молекул кристаллизационной воды на формулу. Основываясь на результатах рентгенофазового и химического анализа полученных образцов, изучении их термического поведения, а также структуры природного образца, определенной в работе (Hawthorne, 1984), мы предложили для мандариноита формулу $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot (6 - x)\text{H}_2\text{O}$, где x принимает значения от 0 до 1 (Holzheid et al., 2018). Общее количество воды, по-видимому, влияет на степень кристалличности и, возможно, на стабильность кристаллов: чем меньше значение x , тем более высокой степени кристалличности можно ожидать. В условиях лабораторного синтеза удается получить лишь образцы, формула которых наиболее близка к $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (т.е. $x = 1$), и это вполне соответствует литературным данным о составе синтетического селенита железа (Бакеева и др. 1970; Nishimura et al., 2005).

Что касается термодинамических свойств мандариноита, то впервые произведение растворимости (ПР) селенита железа было определено в работе (Чухланцев, Томашевский, 1957). Несколько работ этих авторов середины 50-х гг. XX века (например, Чухланцев, 1956_{1, 2}; Чухланцев, Томашевский, 1957) были посвящены определению растворимости селенитов и арсенатов целого ряда металлов, однако в них не было надежной идентификации твердых фаз. Нужно отметить, что целью этих работ являлось не изучение фазовых равновесий в водно-солевых системах, а установление оптимальных условий для количественного осаждения из раствора селенит- и арсенат-ионов, поэтому подробно исследовалась растворимость осадка в различных средах и не имели столь существенного значения температура и идентификация твердой фазы (безводная соль или кристаллогидрат, аморфная или кристаллическая). Продолжительность эксперимента составляла 8 ч; в насыщенных растворах определялась только концентрация железа, а общая концентрация Se принималась равной 3/2 от концентрации Fe^{3+} (исходя из стехиометрии). Растворимость селенита железа была измерена

при температуре 20 °С, твердую фазу авторы предположительно описали как $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$, и рассчитали логарифм произведения растворимости этого соединения $\lg \text{ПР} (20^\circ \text{C}) = -30.91 \pm 0.25$. Авторы справочника (Olin et al., 2005) на основе тех же данных (Чухланцев, Томашевский, 1957) пересчитали произведение растворимости и получили величину $\lg \text{ПР} (20^\circ \text{C}) = -33.77 \pm 0.15$. При этом они не рекомендовали это значение в качестве надежного термодинамического параметра, считая твердую фазу недостаточно полно охарактеризованной и, вероятно, аморфной.

Следующая работа, посвященная определению произведения растворимости селенита железа (имеющего, по мнению ее авторов, формулу $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и являющегося аналогом мандариноита) при $23 \pm 2^\circ \text{C}$, была выполнена Д. Рэем с соавторами (Rai et al., 1995). Они провели скрупулезные и трудоемкие эксперименты, время которых составляло до 1725 сут. Растворимость определялась в растворах соляной кислоты, а также в присутствии избытка ионов SeO_3^{2-} (в присутствии селенита натрия). Получено значение $\lg \text{ПР} (23^\circ \text{C}) = -41.58 \pm 0.11$, что заметно отличается от результата работы (Чухланцев, Томашевский, 1957). Именно значение из работы (Rai et al., 1995) рекомендовано в справочнике (Olin et al., 2005), и оно использовано в нашей статье (Кривовичев и др., 2010), где впервые была построена Eh–pH диаграмма в системе Fe–Se– H_2O , учитывающая образование мандариноита. Однако, как уже было сказано, вещество, синтезированное в работах (Rai et al., 1988, 1995), представляет собой не аналог мандариноита, а другой кристаллогидрат селенита железа – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и, следовательно, полученное значение ПР характеризует растворимость именно этого соединения.

Авторы работы (Nishimura et al., 2005) изучали растворимость в системе Fe_2O_3 – SeO_2 – H_2O при 25 °С в широком диапазоне содержаний SeO_2 . Продолжительность экспериментов достигала трех месяцев. Устанавливалось равновесие предварительно синтезированного селенита железа с растворами селенистой кислоты различных концентраций. В результате получены составы растворов, насыщенных относительно $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{HSeO}_3)_3$, однако произведение растворимости авторы не рассчитывали.

В этой же работе (Nishimura et al., 2005) есть ссылка еще на одни литературные данные, посвященные определению произведения растворимости селенита Fe(III) при комнатной температуре – это работа Г.Ф. Пинаева и В.П. Волковой (1970), в которой приводится значение $\lg \text{ПР} = -35.4$.

В 2018 г. в работе М.И. Лелета и др. (Lelet et al., 2018) были впервые проведены калориметрические измерения энтальпии растворения и низкотемпературной теплоемкости синтетического аналога мандариноита (с уточненной нами формулой $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). На основании полученных данных рассчитана стандартная свободная энергия Гиббса образования:

$$\Delta_f G^0 (298 \text{ K}, \text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{cr}) = -2600.8 \pm 5.4 \text{ кДж/моль}.$$

Произведение растворимости мандариноита, вычисленное на основании калориметрических данных, оказалось значительно ниже значений, полученных в предыдущих работах методом изучения растворимости: $\lg \text{ПР} (25^\circ \text{C}) = -51.90$.

Таким образом, вопрос о термодинамических свойствах мандариноита до сих пор является дискуссионным. В связи с этим и учитывая противоречивость предшествующих данных по растворимости, относящихся к различным селенитам железа, целью настоящей работы явилось экспериментальное изучение растворимости надежно идентифицированного синтетического аналога мандариноита в сравнении с растворимостью другого селенита железа – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Поскольку мандариноит является очень редким минералом и встречается в чрезвычайно мелких выделениях, для

исследования его термодинамических свойств природный материал использован быть не может.

1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез. Синтез селенитов железа выполнялся в лаборатории Института наук о Земле Кильского университета (Германия). За основу была взята методика, описанная в работе (Larrañaga et al., 2008), но позже в нее были внесены изменения (Holzheid et al., 2018). Низкотемпературный гидротермальный синтез выполнялся медленным осаждением из водного раствора, содержащего SeO_2 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и подкисленного до $\text{pH} \sim 1$, в тefлоновых реакторах, помещенных в автоклавы из нержавеющей стали. Температура варьировала в интервале 30–110 °C, давление — 1.5–2.7 бар. Продолжительность синтеза составляла от 5 до 259 дней. Как показал последующий рентгенофазовый анализ, при температуре 30 °C синтезированное вещество представляет собой аналог мандариноита, а при высоких температурах образуется трехводный селенит железа. Всего было выполнено более 40 синтезов, чтобы получить достаточное количество вещества для его идентификации и последующих экспериментальных исследований.

Методы исследования. Идентификация синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа на автоматическом порошковом дифрактометре UltimaIV (Rigaku). Для изучения их микроморфологии и определения химического состава использовался электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналитической приставкой для энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа.

Растворимость изучалась методом изотермического насыщения: небольшие количества твердой фазы переносили в колбы, заливали растворами с различным значением pH, помещали в термостатируемый шейкер и оставляли на 30(40) сут при постоянном перемешивании при температуре 25 °C. Отбор проб насыщенных растворов проводился через 15 и через 30–40 сут — для подтверждения установления равновесия. Концентрации Fe и Se в растворах определяли методом ICP MS на масс-спектрометре Agilent 7700x. После окончания эксперимента осадок отделяли центрифугированием и фильтрованием, высушивали и исследовали методом порошковой рентгенографии для подтверждения того, что в ходе взаимодействия с раствором состав твердой фазы не изменился и не образовались дополнительные фазы.

Расчет произведения растворимости проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный анализ

Рентгенофазовый анализ был выполнен для всех синтезированных образцов; полученные дифрактограммы оказались соответствующими мандариноиту (PDF-2 № 01-084-0885) и трехводному селениту железа (PDF-2 № 01-085-2331), без примеси дополнительных фаз. Результаты 7 синтезов представляли собой смесь двух различных кристаллогидратов селенита железа — они не использовались для дальнейших исследований. Два примера дифрактограмм представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки синтетического аналога мандариноита и $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Как видно из таблицы, они хорошо согласуются с литературными данными.

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения синтезированных образцов. Видно, что в случае $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ они представляют собой кубоподобные агрегаты, состоящие из пластинчатых выделений, размером около 10 мкм. Образцы синтетического аналога мандариноита представлены шарообразными агрегатами, также состоящими из пластинчатых индивидов, размером около 5 мкм. Рентгеноспектральный микроанализ показал присутствие в синтезированном веществе только Fe, Se и O, за исключе-

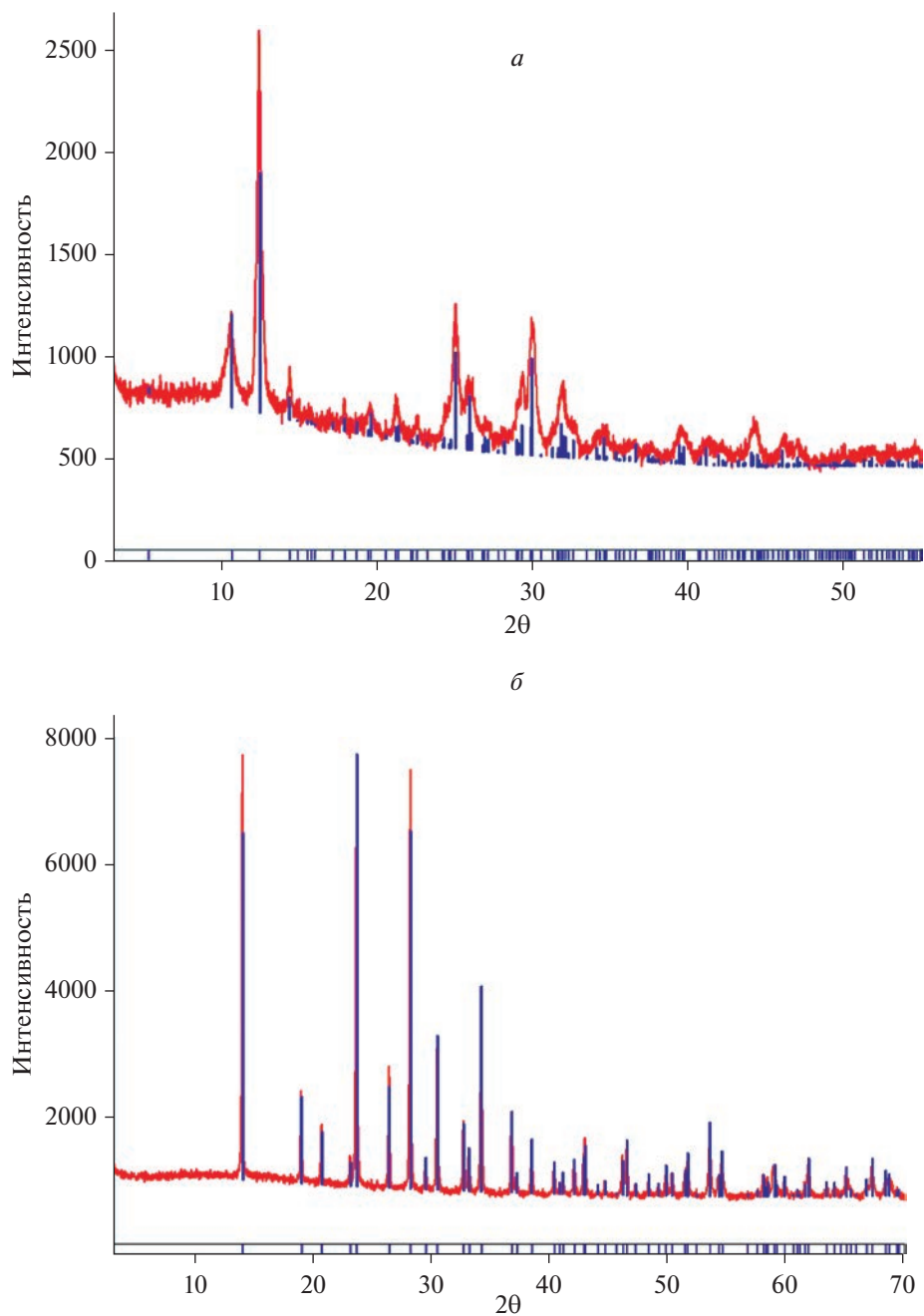


Рис. 1. Примеры дифрактограмм синтезированных фаз: *a* – синтетический аналог мандариноита, *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 1. Representative XRD patterns of synthesized iron(III) selenite hydrates: *a* – synthetic analogue of mandarinoite; *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки селенитов железа**Table 1.** Unit cell parameters of iron selenites

Формула	Источник	Пространственная группа	a , Å	b , Å	c , Å	β , °
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Dunn et al., 1978	$P2_1/c$	16.78(3)	7.86(1)	9.96(6)	98.3(6)
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hawthorne, 1984		16.810(4)	7.880(2)	10.019(2)	98.26(2)
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Наши данные*		16.824(6)	7.849(3)	10.010(4)	98.20(2)
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (?)	Rai et al., 1988		10.914	9.352	8.646	96.52
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Giester, Pertlik, 1994	$R3c$	9.360(1)		20.297(2)	
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Larrañaga et al., 2008		9.361(1)		20.276(1)	
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Наши данные**		9.3627(2)		20.2642(7)	

Примечание * – синтез № 9, ** – синтез № 1.

нием нескольких образцов, в которых присутствуют следы Cl (до 0.2 мас. %) – по всей видимости, это связано с тем, что синтез производился из раствора хлорида железа. Отношение концентраций Se : Fe (в мол. %) в среднем составляет 1.52 для аналога мандариноита и 1.51 для $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, т.е. близко к идеальному стехиометрическому соотношению Se : Fe = 3 : 2.

Как уже сказано выше, в нашей предыдущей работе (Holzheid et al., 2018) было показано, что синтетический аналог мандариноита, полученный в лабораторных условиях, имеет формулу $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Именно эту формулу мы будем использовать в дальнейшем для описания результатов экспериментального изучения растворимости.

2.2. Определение произведения растворимости

Для подавления гидролиза ионов Fe^{3+} определение растворимости выполнялось в кислых растворах. Была проведена серия предварительных экспериментов с $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах серной кислоты с исходными значениями pH $\approx$ 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0. Первые пробы растворов отбирали через 15 сут, вторые – через 30 сут.

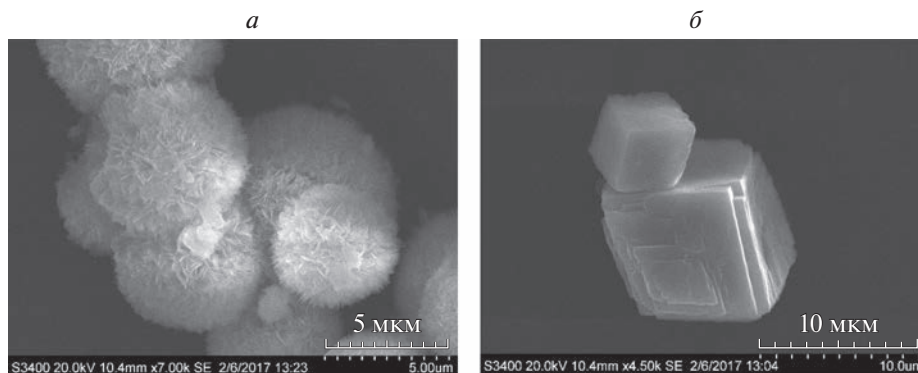


Рис. 2. СЭМ-изображения синтезированных фаз: *a* – синтетический аналог мандариноита, *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

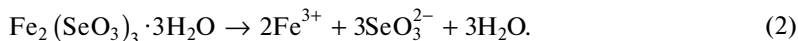
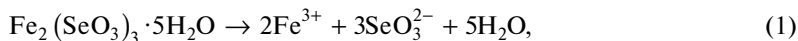
Fig. 2. Secondary electron images of synthesized phases: *a* – synthetic analogue of mandarinoite; *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Время установления насыщения было выбрано с учетом результатов работы (Rai et al., 2005). Продолжительность эксперимента в этой работе составляла от 7 до 1725 дней, однако было показано, что уже через две недели концентрации Fe и Se в растворе достигают стационарных значений.

Результаты предварительных экспериментов показали, что, во-первых, при увеличении pH исходных растворов растворимость селенита железа ожидаемо понижается и, во-вторых, соотношение молярных концентраций Se : Fe в насыщенных растворах не всегда совпадает со стехиометрическим. Начиная с pH 2, оно превышает стехиометрическое в несколько раз, т.е. растворение перестает быть конгруэнтным — железо частично выводится из раствора. На дифрактограммах новая фаза не проявляется, т.к. ее количество слишком мало и она, по всей видимости, рентгеноаморфна.

В силу перечисленных причин для дальнейших экспериментов было выбрано исходное значение pH, равное 1.0. Эксперимент выполнялся в растворах серной и азотной кислот. Пробы растворов отбирались через 15 и 30 (или 40) сут. В них были определены содержания Se и Fe методом ICP MS и измерено значение pH. Все осадки были идентифицированы после завершения эксперимента методом порошковой дифрактометрии, который подтвердил неизменность исходной твердой фазы в ходе эксперимента. Примеры дифрактограмм представлены на рис. 3. Этот факт, в числе прочего, свидетельствует о том, что в ходе взаимодействия с раствором не происходит превращения метастабильного при 25 °C кристаллогидрата $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в стабильную форму $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты представлены в табл. 2. При рассмотрении этих данных, видно, что растворимость оказывается выше в растворах серной кислоты по сравнению с растворами азотной кислоты — очевидно, причиной этого является комплексообразование ионов Fe^{3+} и сульфат-ионов. Если сравнивать между собой концентрации железа и селена в растворах, насыщенных относительно $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то они оказываются очень близки между собой. Соотношение мольных концентраций Se : Fe в растворах близко к стехиометрическому — оно изменяется от 1.45 до 1.66. Таким образом, можно считать, что за это время система достигает равновесного (или по крайней мере стационарного) состояния, и, поскольку соотношение Se : Fe в сосуществующих фазах одинаково, селенит железа в данных условиях растворяется конгруэнтно. Следовательно, растворение может быть описано уравнениями



Для расчета ПР нам необходимо знать не общие концентрации Fe и Se в растворе, а концентрации свободных ионов Fe^{3+} и SeO_3^{2-} , т.к. именно произведение активностей этих ионов в насыщенном растворе в степенях, отвечающих их коэффициентам в формуле, равняется произведению растворимости:

$$\lg \text{ПР}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2 \lg a(\text{Fe}^{3+}) + 3 \lg a(\text{SeO}_3^{2-}) + 5 \lg a(\text{H}_2\text{O}), \quad (3)$$

$$\lg \text{ПР}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 2 \lg a(\text{Fe}^{3+}) + 3 \lg a(\text{SeO}_3^{2-}) + 3 \lg a(\text{H}_2\text{O}). \quad (4)$$

Поскольку активность воды для растворов малорастворимых солей может быть принята равной единице, произведения растворимости для обоих кристаллогидратов могут быть вычислены без учета последнего слагаемого в формулах (3) и (4).

Расчет активностей растворенных частиц проводился с помощью программного комплекса Geochemist's Workbench (GMB 9.0, программа SpecE8). В качестве брутто-концентраций в программе задаются полученные экспериментально значения pH,

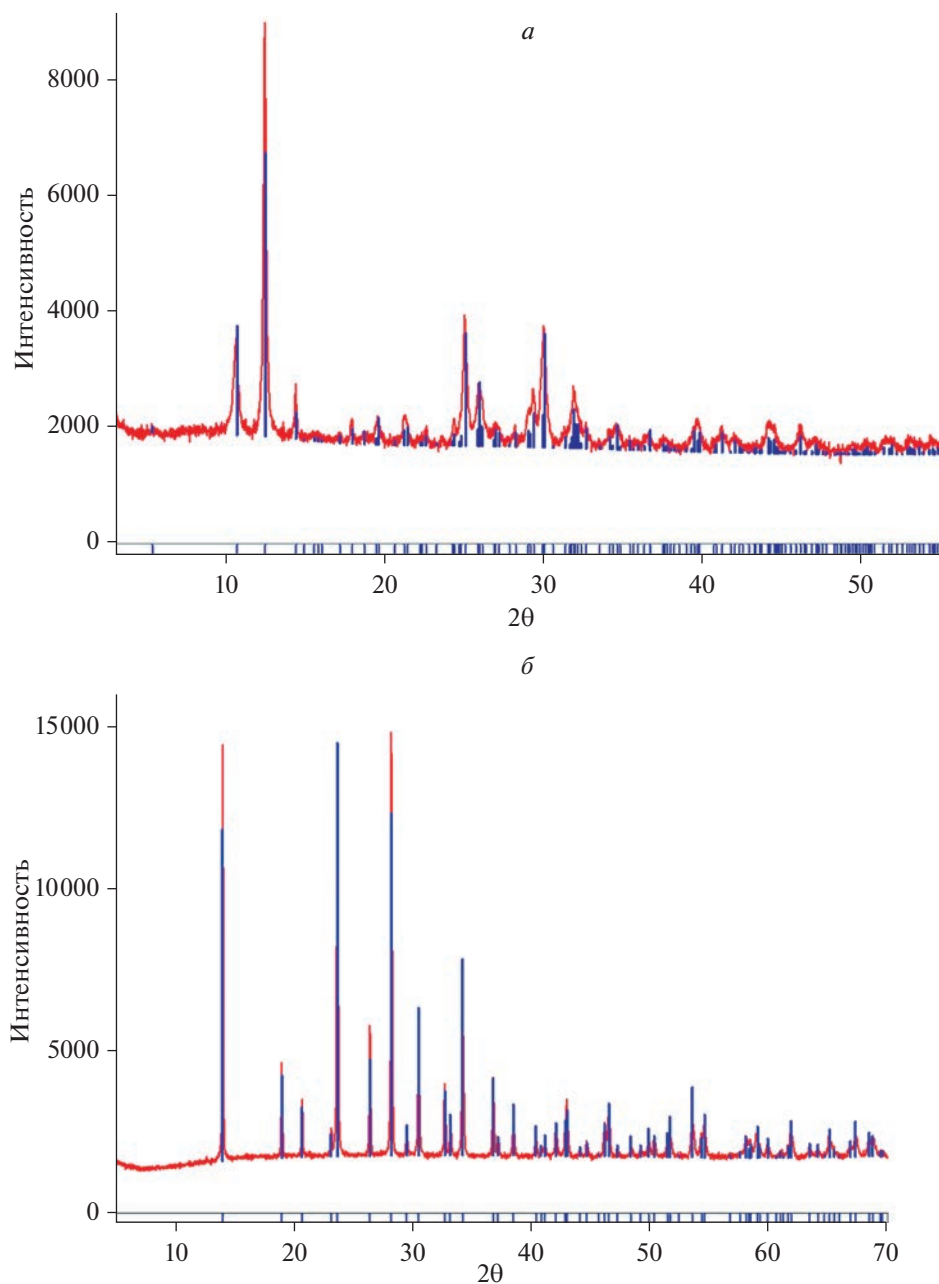


Рис. 3. Примеры дифрактограмм равновесных с насыщенным раствором твердых фаз после эксперимента по определению растворимости: *a* – синтетический аналог мандариноита, *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 3. Representative XRD patterns of solid phases in equilibrium with a saturated solution after an experiment to determine solubility: *a* – synthetic analogue of mandarinoite; *б* – $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Результаты определения растворимости селенитов железа при 25 °С
Table 2. Results of solubility measurements of iron selenites at 25 °C

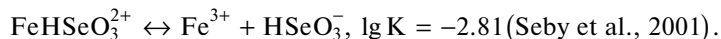
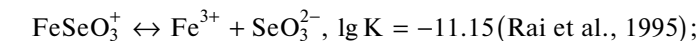
Кислота	Время эксперимента (сутки)	рН после насыщения	Концентрация в насыщенном растворе				Se : Fe	lgPP
			мг/л		ммоль/л			
			Fe	Se	Fe	Se		
Fe ₂ (SeO ₃) ₃ ·5H ₂ O (синтетический аналог мандариноита)								
H ₂ SO ₄	15	1.36	231	540	4.12	6.84	1.66	−38.07
H ₂ SO ₄	40	1.40	198	458	3.54	5.79	1.64	−38.22
HNO ₃	15	1.28	62	131	1.11	1.65	1.50	−39.18
HNO ₃	40	1.42	63	129	1.13	1.64	1.45	−38.79
Fe ₂ (SeO ₃) ₃ ·3H ₂ O								
H ₂ SO ₄	15	1.20	224	499	3.99	6.32	1.58	−38.75
H ₂ SO ₄	30	1.11	207	448	3.70	5.67	1.53	−39.29
HNO ₃	15	1.25	75	154	1.33	1.95	1.47	−39.01
HNO ₃	30	1.20	79	168	1.41	2.13	1.51	−39.05

концентрации железа и селена в насыщенных растворах, а также рассчитанные предварительно, исходя из рН исходных растворов, концентрации сульфат- или нитрат-ионов. Коэффициенты активности вычисляются по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля (уравнение B-dot), что для данных значений ионной силы вполне корректно. Результатами расчета являются концентрации равновесных форм в растворе, их коэффициенты активности и логарифмы активностей.

Расчет выполнен с учетом образования в растворе следующих частиц Fe(III) и Se(IV):

- различных форм диссоциации селенистой кислоты (H₂SeO₃, HSeO₃[–], SeO₃^{2–});
- комплексов железа с анионами OH[–] (FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₃⁰, Fe(OH)₄[–], Fe₂(OH)₂⁴⁺ и Fe₃(OH)₄⁵⁺);
- комплексов железа с анионами SO₄^{2–} и HSO₄[–] (FeSO₄⁺, FeHSO₄²⁺).

Кроме того, в базу данных программы нами были дополнительно внесены константы равновесия реакций образования комплексов железа с анионами SeO₃^{2–} и HSeO₃[–]:



Полученные в результате расчета значения lgPP(Fe₂(SeO₃)₃·5H₂O) и lgPP(Fe₂(SeO₃)₃·3H₂O) представлены в табл. 2. Средние значения составляют

$$\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -38.6 \pm 0.5,$$

$$\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = -39.0 \pm 0.2.$$

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами величины lgPP Fe₂(SeO₃)₃·5H₂O и Fe₂(SeO₃)₃·3H₂O очень близки между собой. Если сравнить их с литературными данными, то ближе всего к ним значение –41.58, полученное в работе (Rai et al., 1995) для Fe₂(SeO₃)₃·3H₂O.

Сравнивать непосредственно экспериментальные данные различных авторов (концентрации Fe и Se в насыщенных растворах) не имеет смысла, т.к. они получены в разных кислотах и при различных значениях pH. Так, в работе (Rai et al., 1995) эксперимент проводился в растворах HCl; авторы (Nishimura et al., 2005) изучали растворимость селенита железа в растворах H_2SeO_3 . В.Г. Чухланцев и Г.П. Томашевский (1957) использовали те же кислоты, что и в нашей работе, но проводили измерения при pH 2.05–2.74 и к тому же определяли в насыщенном растворе только концентрацию железа, а концентрацию селена принимали равной 3/2 от концентрации Fe.

Нужно иметь в виду, что на величину lgPP влияют особенности расчета активностей Fe^{3+} и SeO_3^{2-} из полученных экспериментально брутто-концентраций Fe и Se. Так, в работе (Rai et al., 1995) применялась следующая процедура расчета – учитывалось образование комплексов железа с анионами OH^- , Cl^- , SeO_3^{2-} и HSeO_3^- , коэффициенты активности хлорид-ионов вычислялись с использованием уравнений Питцера. В.Г. Чухланцев и Г.П. Томашевский (1957) проводили расчет lgPP вручную, без учета комплексообразования, только на основе констант диссоциации селенистой кислоты и принимая коэффициенты активности всех частиц в растворе равными единице. Заметим, что ими было получено значение $\text{lgPP} = -30.91$, а авторы справочника (Olin et al., 2005) на основе тех же самых исходных данных получили заметно меньшую величину -33.77 , т.е. произведение растворимости только за счет другой процедуры расчета оказалось почти на 3 порядка меньше! Что касается работы (Пинаев, Волкова, 1970), то в этой работе вообще нет расчета произведения растворимости – есть составы маточных растворов при различных вариантах синтеза селенита железа(III), состав которого определен авторами как $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Кем и каким образом рассчитано значение $\text{lgPP} = -35.4$, о котором со ссылкой на статью Г.Ф. Пинаева и В.П. Волковой (1970) сообщается в работе (Nishimura et al., 2005), остается неясным.

Следует также отметить, что при расчетах произведения растворимости в системах с участием железа существенную роль играет окислительно-восстановительный потенциал среды. Можно варьировать его в ходе расчета и получать из одних и тех же исходных данных заметно различающиеся значения lgPP, т.к. в растворе будет меняться соотношение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Мы в своих расчетах остановились на $E_h = 0.78$ В, т.к. при более низких значениях преобладающей формой является Fe(II), а не Fe(III), а при более высоких E_h селен в растворах оказывается преимущественно в виде соединений Se(VI). Разумеется, подобные допущения, влияющие на результат расчета, весьма условны, поэтому можно считать наши данные довольно близкими к результатам работы (Rai et al., 1995), несмотря на различие произведений растворимости на 2.5 порядка. При этом и наши, и литературные данные очень сильно отличаются от значения $\text{lgPP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, рассчитанного из калориметрических данных. Попытаемся проанализировать возможные причины такого расхождения.

Прежде всего напомним, что для определения произведений растворимости (PP) чаще всего используются два метода. Первый – тот, который был реализован в настоящей работе. Это экспериментальное определение растворимости и последующий расчет PP. Выше уже было сказано о возможных причинах расхождения результатов, полученных различными авторами для lgPP селенита железа. Подобные сложности возникают и для других соединений. Характерный пример приводят авторы обзора (Oelkers et al., 2009) – литературные данные по константам равновесия с насыщенным раствором такого распространенного и хорошо изученного минерала как апатит, различаются почти на 10 порядков. В обзоре (Nordstrom et al., 2014) перечислены следующие общие сложности, имеющие место при расчете PP из экспериментальных данных по растворимости: неправильная характеристика твердой фазы до и/или после эксперимента, отсутствии доказательств конгруэнтного растворения, неправильный расчет коэффициентов активности, пренебрежение ассоциацией ионов в растворе.

Второй метод – вычисление $\lg \text{PP}$ из данных о стандартных свободных энергиях Гиббса образования ($\Delta_f G^0$) веществ. В нашем случае это кристаллический селенит железа и частицы в насыщенном, равновесном с ним растворе (уравнения реакций (1) и (2)). Зная $\Delta_f G^0$ всех участников реакции, можно найти изменение потенциала Гиббса ($\Delta_r G^0$), а затем и произведение растворимости:

$$\lg \text{PP} = -\frac{\Delta_r G^0}{2.303RT}.$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К). При этом, как пишут авторы монографии “Произведения растворимости” (Кумок и др., 1983), “расчет из системы $\Delta_f G^0$ может приводить к менее правильным результатам из-за наличия несогласованностей в этой системе”, поскольку не существует единой базы согласованных между собой исходных термодинамических данных. Как отмечают авторы одного из наиболее полных обзоров по теме термодинамических данных для описания системы “вода-порода” (Oelkers et al., 2009), “создание термодинамических баз данных может стать одним из величайших достижений в области геохимии за последнее столетие”. К сожалению, эта задача пока не решена, что приводит иногда не просто к неточным, но и к принципиально неверным результатам. Приведем два примера. В нашей работе (Чарыкова и др., 2009) мы уже разбирали случай минерала мелантерита ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Расчет $\lg \text{PP}$ из величин $\Delta_f G^0$ для $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fe^{2+} , SO_4^{2-} и H_2O , приведенных в справочнике (Wagman et al., 1982), дают результат $\lg \text{PP} = -10.7$, что явно противоречит действительности, поскольку это хорошо растворимое вещество. Растворимость мелантерита изучена экспериментально (Reardon, Beekie, 1987; Christov, 2004) и составляет величину порядка 2 моль/1000 г H_2O , что соответствует $\lg \text{PP} = -2.22$ (рассчитано нами в работе (Чарыкова и др., 2010)); В.Н. Кумок и соавторы (1983) дают близкое к нашему значение -2.46). Противоположный пример приведен в монографии (Кумок и др., 1983). Расчет произведения растворимости пирофосфата бария ($\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$) из величин $\Delta_f G^0$ дает значение $\lg \text{PP} = -0.5$, что противоречит известному экспериментальному факту о плохой растворимости этого вещества. Реальная величина $\lg \text{PP}$ должна быть не больше -10.5 .

В приведенных примерах причину расхождения, очевидно, нужно искать в исходных термодинамических данных. Действительно, как справедливо отмечено, например, в работах (Кумок и др., 1983; Nordstrom et al., 2014), расчет произведения растворимости по значениям свободной энергии, основанным на калориметрических данных, обычно включает в себя вычисление разностей больших чисел, имеющих, соответственно, довольно большие абсолютные погрешности. С этим может быть связана большая погрешность конечного результата, иногда делающая его неприемлемым. Не случайно авторы (Кумок и др., 1983) рекомендуют сопоставлять результаты расчета $\lg \text{PP}$ из величин $\Delta_f G^0$ хотя бы с качественными сведениями о растворимости.

В нашем случае определение $\lg \text{PP}$ селенита железа обоими методами – и из экспериментальных данных по растворимости, и путем расчета из величин $\Delta_f G^0$ – приводит к правдоподобным результатам для малорастворимого соединения, поэтому заранее трудно сказать, в чем именно нужно искать причину расхождения. Один из возможных источников ошибок при нахождении $\lg \text{PP}$ из величин $\Delta_f G^0$ заключается именно в несогласованности или в недостаточной надежности используемых справочных данных для соединений Fe(III) (об этом подробно пишут, например, авторы работы (Majzlan et al., 2006)). В случае синтетического аналога мандариноита в работе

(Lelet et al., 2018) энтальпия образования $\Delta_f H^0(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ рассчитывалась из теплот растворения с привлечением термодинамических данных из справочника (Wagman et al., 1982) для следующих веществ: $\Delta_f H^0(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{cr}) = -3285.3$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{NaSeO}_3, \text{cr}) = -958.6$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{NaNO}_3, \text{cr}) = -467.85$ кДж/моль, $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -285.83$ кДж/моль. Между тем база данных “Термические константы веществ”, в основе которой лежит наиболее полное отечественное справочное издание (Термические константы..., 1965–1982), дает для $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ существенно отличающееся значение -3338.832 кДж/моль. При дальнейшем расчете $\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ из величин $\Delta_f G^0$ используются $\Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}\text{aq}) = -4.7$ кДж/моль, $\Delta_f G^0(\text{SeO}_3^{2-}\text{aq}) = -369.8$ кДж/моль, $\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}, \text{liq}) = -237.129$ кДж/моль (Wagman et al., 1982), но и в этом случае возможны разночтения. Так, для $\Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}\text{aq})$ в литературе можно найти существенно отличающиеся данные: -16.28 кДж/моль (Parker, Khodakovskii, 1995) и -16.7 кДж/моль (Robie, Hemingway, 1995). Эти отличия иногда могут показаться не очень значительными, но в совокупности и с учетом умножения $\Delta_f G^0$ на стехиометрические коэффициенты они могут заметно повлиять на результат расчета. Например, расчет из того же значения $\Delta_f G^0(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$, но с $\Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}\text{aq}) = -16.7$ кДж/моль вместо -4.7 кДж/моль изменяет $\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ на 4 единицы (-47.70 вместо -51.90).

Отметим и еще одно обстоятельство, связанное с термодинамическими функциями образования частиц в растворе. Термодинамические данные всегда относятся к выбранному стандартному состоянию. Для твердых веществ это понятие не вызывает вопросов, но для растворенного вещества это гипотетический раствор, в котором и молярная концентрация вещества, и его коэффициент активности равны единице. Результаты реальных измерений должны быть затем экстраполированы на стандартное состояние, что не всегда может быть выполнено точно (или вообще не может быть выполнено). Как отмечают авторы (Olin et al., 2005), такая ситуация неизменно имеет место в реакциях с участием ионов с высоким зарядом. Точная термодинамическая информация для этих систем может быть получена только в присутствии инертного электролита, гарантирующего, что коэффициенты активности будут достаточно постоянными на протяжении всех измерений. Возможно, именно это обстоятельство влияет на различие между данными разных авторов для $\Delta_f G^0(\text{Fe}^{3+}\text{aq})$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены следующие основные результаты:

1. Синтезированы аналог мандариноита $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; проведена их идентификация методами порошковой дифрактометрии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, рассчитаны параметры элементарной ячейки.

2. Определена растворимость обоих кристаллогидратов селенита железа(III) и рассчитаны их произведения растворимости: $\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -38.6 \pm 0.5$ и $\lg \text{PP}(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = -39.0 \pm 0.2$. Таким образом, произведения растворимости двух разных кристаллогидратов в данном случае почти не отличаются. Учитывая сложности экспериментального изучения взаимодействия селенита железа с водными растворами (гидролиз катионов и анионов, зависимость от окислительно-восстановительных условий системы, возможность инконгруэнтного растворения, зависимость

результата от особенностей процедуры расчета ПР из экспериментальных данных), полученные нами значения lgПР можно считать довольно близкими к величине lgПР($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), полученной в работе (Rai et al., 1995) и рекомендованной в справочнике (Olin et al., 2005).

3. Проанализировав причины возможных расхождений между значениями lgПР мандариноита, полученными различными методами, можно сделать вывод, что значения, найденные из данных по растворимости, вероятно, более адекватно характеризуют поведение этого минерала при взаимодействии с водой, чем величина, полученная из $\Delta_f G^0$, чрезвычайно чувствительная к согласованности и надежности справочных данных о термодинамических функциях образования веществ и частиц в растворе.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ “Геомодель” и “Рентгендифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бакеева С.С., Мулдаргалиева Р.А., Букетов Е.А., Пашинкин А.С. О термической устойчивости среднего селенита железа // Труды химико-металлургического института АН Казахской ССР. 1970. Т. 15. С. 88–92.

Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // ЗРМО. 2010. Т. 137. № 4. С. 1–15.

Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.

Пинаев Г.Ф., Волкова В.П. Получение и некоторые свойства селенита железа(III). Общая и прикладная химия: республиканский межведомственный сборник. 1970. № 3. С. 33–39.

Термические константы веществ: Вып. 1–10 / Отв. ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1982.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. I. Термодинамические константы при стандартных условиях // ЗРМО. 2009. Т. 138. № 6. С. 105–117.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Деммайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. II. Системы $\text{M}_1, \text{M}_2 // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{H}^+$) при 298 K // ЗРМО. 2010. Т. 139. № 1. С. 3–18.

Чухланцев В.Г. Произведение растворимости селенитов некоторых металлов // Журн. неорг. химии. 1956a. Т. 1. С. 2300–2305.

Чухланцев В.Г. Произведение растворимости ряда арсенатов // Журн. аналит. химии. 1956b. Т. 11. С. 529–535.

Чухланцев В.Г., Томашевский Г.П. Растворимость селенитов некоторых металлов // Журн. аналит. химии. 1957. Т. 12. С. 296–301.

Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulphates in the Zone of Oxidation of Sulfide Ores. XV. Solubility of the Synthetic Analogue of Mandarinoite at 25 °C

M. V. Charykova^{a, *}, K. L. Ushakova^{a, **}, A. Holzheid^b, V. G. Krivovichev^{a, ***},
N. M. Efimenko^a, and N. V. Platonova^a

^aSaint Petersburg State University, Institute of Earth Science, Saint Petersburg, Russia

^bInstitute of Geoscience, Christian Albrecht University of Kiel, Kiel, Germany

*e-mail: m.charykova@spbu.ru

**e-mail: k.ushakova@spbu.ru

***e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

The aim of this study is the synthesis of two iron(III) selenites: $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (an analogue of the mineral mandarinoite) and $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as well as the study of their solubility. Identification of obtained samples was carried out using the X-ray powder diffractometry and the energy dispersive electron microprobe analysis. Solubility was determined by isothermal saturation at 25 °C and atmospheric pressure. To suppress the hydrolysis of

Fe^{3+} -ions and prevent the precipitation of iron hydroxide, the experiment was performed in solutions of nitric or sulfuric acid. Obtained compositions of saturated solutions were used to calculate the solubility product using the Geochemist's Workbench software package (GMB 9.0, SpecE8 program). As a result of the calculation, $\lg K_{\text{sp}}[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = -38.6 \pm 0.5$ and $\lg K_{\text{sp}}[\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = -39.0 \pm 0.2$.

Keywords: selenite minerals, selenites, mandarinoite, selenium, iron

REFERENCES

- Bakeeva S.S., Muldagalieva R.A., Buketov E.A., Pashinkin A.S. On the thermal stability of iron selenite. *Tr. Khim. Met. Inst. Akad. Nauk Kaz. SSR*. **1970**. Vol. 15. P. 88–92 (in Russian).
- Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores: I. Thermodynamic Constants at Ambient Conditions. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. Vol. 138. No 6. P. 105–117 (in Russian).
- Charykova M.V., Krivovichev V.G., Depmeir W. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores: II. Systems $\text{M}_1, \text{M}_2 // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{H}^+$) at 25 °C. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2010**. Vol. 139. N. 1. P. 3–18 (in Russian).
- Christov C. Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary {Na + K + Mg + Cl + SO_4 + H_2O } system at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*. **2004**. Vol. 36. P. 223–235.
- Chukhlantsev V.G. Solubility product of selenite of some metals. *Zh. Neorg. Khim.* **1956a**. Vol. 1. P. 2300–2305 (in Russian).
- Chukhlantsev V.G. Solubility product of some arsenates. *Zh. Anal. Khim.* **1956b**. Vol. 11. P. 529–535 (in Russian).
- Chukhlantsev V.G., Tomashevsky G.P. The solubility of Selenites of certain metals. *Zh. Anal. Khim.* **1957**. Vol. 12. P. 296–301 (in Russian).
- Dunn P.J., Pecker D.R., Sturman B.D. Mandarinoite – new ferric-iron selenite from Bolivia. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. P. 605–609.
- Giester G. The Crystal Structure of $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Solid St. Chem.* **1993**. Vol. 103. P. 451–457.
- Giester G., Pertlik F. Synthesis and crystal structure of iron(III) selenite(IV) trihydrate, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *J. Alloys Comp.* **1994**. Vol. 210. P. 125–128.
- Giester G., Pertlik F., Brandstätter F. A revision of the formula $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Mat. Res. Bull.* **1996**. Vol. 31. P. 1189–1193.
- Grundman G., Förster H.-J. Origin of the El Dragón Selenium Mineralization, Quijarro Province, Potosí, Bolivia. *Minerals*. **2017**. Vol. 7. No. 68.
- Hawthorne F.C. The crystal structure of mandarinoite, $\text{Fe}_2^{3+}\text{Se}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Canad. Miner.* **1984**. Vol. 22. P. 475–480.
- Holzheid A., Charykova M.V., Krivovichev V.G., Ledwig B., Fokina E.L., Poroshina K.L., Platonova N.V., Gurchiy V.V. Thermal behavior of ferric selenite hydrates ($\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and the water content in the natural ferric selenite mandarinoite. *Chemie der Erde*. **2018**. Vol. 78. P. 228–240.
- Krivovichev V.G., Charykova M.V., Yakovenko O.S., Depmeier W. Thermodynamics of Arsenates, Selenites, and Sulfates in the Oxidation Zone of Sulfide Ores. IV. Eh–pH diagrams of the systems $\text{Me} - \text{Se} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pb}$) at 298 K. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2010**. N. 4. P. 1–15 (in Russian).
- Kumok V.N., Kuleshova O.M., Karabin L.A. Solubility Products. Novosibirsk: Nauka, **1983**. 267 p. (in Russian).
- Larrañaga A., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T. Synthesis, thermal, spectroscopic and magnetic studies of the $\text{Mn}(\text{SeO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ selenites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* **2008**. Vol. 69. P. 1020–1026.
- Lasmanis R., Nagel J., Sturman B.D., Gait R.I. Mandarinoite from the De Lamar silver mine, Owyhee County, Idaho, U.S.A. *Canad. Miner.* **1981**. Vol. 19. P. 409–410.
- Lelet M.I., Charykova M.V., Holzheid A., Ledwig B., Krivovichev V.G., Suleimanov E.V. A Calorimetric and thermodynamic investigation of the synthetic analogue of mandarinoite, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Geosciences*. **2018**. Vol. 8. N. 391.
- Majzlan J., Navrotsky A., McCleskey R.B., Alpers C.N. Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_5$. *Eur. J. Miner.* **2006**. Vol. 18. P. 175–186.
- Nishimura T., Hata R., Umetsu Y. Phase equilibria in the $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system. *Hydrometallurgy*. **2005**. Vol. 79. P. 110–120.
- Nordstrom D.K., Majzlan J., Königsberger E. Thermodynamic properties for arsenic minerals and aqueous species. *Rev. Miner. Geochem.* **2014**. Vol. 79. P. 217–255.

Oelkers E., Bénézeth P., Pokrovski G.S. Thermodynamic databases for water-rock interaction. *Rev. Miner. Geochem.* **2009**. Vol. 70. P. 1–46.

Olin A., Nolang B., Osadchii E.G. Ohman L.-O., Rosen E. Chemical thermodynamics of selenium. Amsterdam: Elsevier. **2005**. 851 p.

Parker V.B., Khodakovskii I.L. Thermodynamic properties of the aqueous ions (2+ and 3+) of iron and the key compounds of iron. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1995**. Vol. 24. N 5. P. 1699–1745.

Pinaev G.F., Volkova V.P. Preparation and some properties of iron(III) selenite. *Obshch. Prikl. Khim.* **1970**. N 3. P. 33–39 (in Russian).

Rai D., Mattigod S., Moore D. Characterization of $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new synthetic ferric selenite. **1988**. *Mat. Res. Bull.* Vol. 23. P. 1621–1628.

Rai D., Felmy A.R., Moore D.A. The solubility product of crystalline ferric selenite hexahydrate and the complexation constant of FeSeO_3^+ . *J. Sol. Chem.* **1995**. Vol. 24. P. 735–775.

Reardon E.J., Beckie R.D. Modelling chemical equilibria of acid mine-drainage: The $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1987**. Vol. 51. P. 2355–2368.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.* 2131. **1995** (cited after: Marion G.M., Kargel J.S., Catling D.C. Modeling ferrous–ferric iron chemistry with application to martian surface geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2008**. Vol. 72. P. 242–266).

Séby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge G., Donard O.F.X. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C. *Chem. Geol.* **2001**. Vol. 171. P. 173–194.

Thermal Constants of Substances: Vol. 1–8. Ed. V.S. Yungman. NY: Wiley, **1999**.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K. L., Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C_1 and C_2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1982**. Vol. 11. Suppl. 2. 390 p.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**ЭКСКАЛЯЦИОННЫЙ ГЕМАТИТ ИЗ ФУМАРОЛ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК
(КАМЧАТКА): ТИПОХИМИЗМ, МОРФОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
И ВЗАИМООТНОШЕНИЯ С ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ**

© 2023 г. Ф. Д. Сандалов^{1, *}, почетный член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹,
А. В. Латышев^{1, 2}, д. чл. П. С. Жегунов³

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

²Институт физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН,
ул. Большая Грузинская, 10, Москва, 123242 Россия

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
б-р Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

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

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 24.06.2023 г.

Детально исследован экскаляционный гематит из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка). В нем зафиксированы значительные примеси халькофильных элементов: олова (до 9.2 мас. % SnO_2 — максимальное содержание для природного гематита), меди (до 4.7 мас. % CuO) и, впервые для этого минерала, сурьмы (до 2.6 мас. % Sb_2O_5). Другие существенные примеси: Ti, Mg, Mn, Al, Cr. Установлены ранее неизвестные Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащие разновидности гематита и новые для этого минерала изоморфные схемы $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$. Показано, что в толбачинских фумаролах окислительного типа гематит является ведущим концентратором Sn и Sb. Охарактеризована эпитакия на гематите минералов группы рутила (касситерита, рутила, трипугита), шпинелидов (магнезиоферрита, ганита и купрошпинели) и корунда. Образование богатого примесями экскаляционного гематита происходило в температурном интервале 500–850 °С. Источником халькофильных элементов (Sn, Sb, Cu, Zn) выступил вулканический газ, а труднолетучих компонентов (Mg, Al, Cr, Ti) — вмещающий фумарольные камеры базальт; для Fe, Mn и V предполагается смешанный источник. Халькофильная специфика состава примесей — типоморфный признак фумарольного гематита. В фумаролах Толбачика установлен мартит, что указывает на повышение окислительного потенциала в ходе экскаляционного минералообразования.

Ключевые слова: гематит, касситерит, мартит, олово, эпитакия, типохимизм, изоморфизм, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523040081, **EDN:** EGWLVU

ВВЕДЕНИЕ

Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является одним из самых распространенных оксидных минералов в земной коре. Это важный промышленный источник железа и минеральный пигмент. Будучи полигенным, гематит может быть использован как индикатор высокоокислительной обстановки минералообразования: так, гематит-магнетитовое минеральное равновесие (известное как гематит-магнетитовый буфер, HM buffer) широко

используется в петрологии для оценки fO_2 (Frost, 1991). Обладающий полупроводниковыми свойствами синтетический $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, будучи легированным различными металлами (например, Sn), рассматривается в качестве перспективного фотоанода для солнечных батарей (Ling et al., 2011; Zhu et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Помимо гематита, кристаллизующегося в тригональной сингонии, для Fe_2O_3 известно еще четыре полиморфные модификации (Machala et al., 2011; Tušek et al., 2015; Sharygin, 2019): маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, кубический шпинелид с тетрагональной надструктурой), логуфэнит ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ромбический: Xu et al., 2017), а также две синтетические фазы, полученные в виде нанокристаллов — это $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (кубический) и $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (моноклинный: Tušek et al., 2015). Гематит среди всех модификаций Fe_2O_3 обладает самым широким полем термодинамической стабильности. Маггемит является довольно распространенной в приповерхностных и подводных отложениях метастабильной фазой, образующейся в т.ч. в ходе топотактического перехода (при перестройке катионной подрешетки при неизменном состоянии анионной) при низкотемпературном окислении магнетита (Dunlop, Özdemir, 1997; Gehring et al., 2009): такой процесс называется маггемитизацией. При температурах от 250 до 750 °C маггемит довольно быстро трансформируется в гематит (Banerjee, 1991; Dunlop, Özdemir, 1997), однако в процессе окисления магнетита в неравновесной системе могут образовываться магнетит-маггемитовые твердые растворы, существующие при температурах ниже 600 °C (Lindsley, 1991). Стабильность маггемита увеличивается в условиях аридного климата (Navrotsky et al., 2008; Gehring et al., 2009), а также при вхождении некоторых примесей (например, Al, тогда как примесь Ti в маггемите не оказывает существенного влияния на его устойчивость: Banerjee, 1991). Логуфэнит установлен в образцах базальтового шлака из вулканического комплекса Менан (Айдахо, США), где образует нанокристаллы размером от 20 до 120 нм в ассоциации с гематитом и маггемитом (Xu et al., 2017). Такая минеральная ассоциация из трех полиморфов Fe_2O_3 , слагающая красную корку на базальтовом шлаке, возникает в результате выветривания железосодержащего стекла. Учитывая в целом слабую изученность продуктов выветривания вулканических пород на наноуровне, можно предположить, что логуфэнит является не таким редким минералом, как это сейчас представляется.

Гематит обилен в отложениях как действующих, так и потухших фумарол окислительного типа на многих вулканах мира (Stoiber, Rose, 1974; Серафимова, 1979; Набоко, Главатских, 1983, 1992; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; Balić-Žunić et al., 2016). В фумаролах, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке (Большое..., 1984), гематит является одним из главных “рудных” минералов. Такой гематит исследован С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, установившими три его разновидности (Набоко, Главатских, 1983): 1) эксгальационный (нередко крупнокристаллический, ассоциирующий с теноритом), 2) метасоматический (мелкокристаллический, продукт газовой метасоматического изменения базальта), 3) экзогенный (продукт окисления железосодержащих минералов в базальтовом шлаке). В пластинчатых кристаллах гематита из толбачинских фумарол было отмечено высокое содержание олова: до 4.5 мас. % SnO_2 (Серафимова, Ананьев, 1992). Стоит отметить, что примеси Sn и других халькофильных элементов (Cu, Zn) в гематите из других геологических формаций фиксируются очень редко (Sunagawa, Flanders, 1965; Минералы, 1965; Lufkin, 1976; Jensen, 1985; Barkov et al., 2008; Yazgan, 2015), и можно сказать, что в целом они нетипичны для этого минерала.

В настоящей работе приведены новые данные о гематите из фумарол Толбачика.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы с гематитом собраны нами в ходе полевых работ 2012–2022 гг. В основном они отбирались на фумарольных полях Второго шлакового конуса Северного прорыва

Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (далее — СП БТТИ: Большое..., 1984). Преобладающая часть материала происходит из отложений активной фумаролы Арсенатная (более сотни образцов). Семь образцов отобрано из расположенных неподалеку от Арсенатной активных фумарол Ядовитая и Главная Теноритовая (описание этих фумарол см. в работах: Вергасова, Филатов, 2016; Булах, 2023), а еще один — из небольшой безымянной фумаролы, которая находится в 10 м к северу от Ядовитой. Также исследован 41 образец из палеофумарол Южного фумарольного поля древнего шлакового конуса Высота 1004.

Химический состав гематита, его микроморфология и взаимоотношения с другими фумарольными минералами исследованы в Лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром INCA X-Maxⁿ (с площадью активной зоны кристалла равной 50 мм² и сверхтонким окном ATW-2) с разрешением 124 эВ. Диаметр электронного зонда 3–5 мкм. Количественный анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 70 нА. Накопление ЭД-спектров происходило в течение 70 с, не учитывая “мертвое” время. Использованы следующие стандарты: Mg — MgO, Al — Al₂O₃, Sb — Sb₂S₃, а для Cu, Zn, Mn, Fe, V, Cr, Ti и Sn — чистые металлы. Оптимизация условий получения стандартных спектров и последующих аналитических измерений производилась по K α -линии металлического Co. Линии K-серий использованы в качестве аналитических для большинства элементов, а для Sn и Sb взяты линии L-серий. Содержания остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались в изученных образцах ниже пределов обнаружения электронно-зондовым методом.

Исследования зависимости магнитной восприимчивости (МВ) от температуры для образцов, содержащих мартит, проведены на многофункциональном каппаметре MFK1-FA с термоприставкой CS-3 (AGICO, Чехия) в Институте физики Земли имени О.Ю. Шмидта РАН. Образцы гематита были предварительно истерты в порошок, получены навески объемом 0.25 см³. Далее каждый образец нагревался в автоматическом режиме в атмосфере воздуха с 25 до 700 °С, а потом охлаждался до комнатной температуры; скорость нагрева и остывания составляла 12–13 °С/мин.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-, или рамановские) сняты на приборе EnSpectr R532 (Россия) на кафедре минералогии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Устройство оснащено диодным лазером с длиной волны 532 нм, мощность возбуждающего излучения при измерениях составила 4–5 мВт. Съемка спектров произведена на неориентированных образцах в диапазоне частот 100–2000 см⁻¹ при разрешающей способности 6 см⁻¹. Спектры получены при увеличении 40 $\times$ и диаметре фокального пятна 5–10 мкм, накопление сигнала происходило в течение 1 с при усреднении по 20–30 экспозициям.

КР-спектры, а также некоторые РЭМ-изображения и цветные фотографии образцов гематита и ассоциирующих с ним минералов вынесены в Приложение <https://disk.yandex.ru/i/HEg1hpQLvgyOGA>. Ссылки на них ниже даны с добавлением буквы П к номеру рисунка: П1–П6.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ, МОРФОЛОГИЯ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЕМАТИТА В ФУМАРОЛАХ ТОЛБАЧИКА

Активные фумаролы Ядовитая и Арсенатная являются хорошо известными минералогическими объектами, эталонными для исследования минералогии фумарол окислительного типа (Пеков и др., 2020). Минерализация этих объектов, в том числе оксидная, активно изучается нашей исследовательской группой (Pekov et al., 2018a, 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020, 2021, 2023; описание фумарол и условий формирования ок-

сидной минерализации, а также дополнительные литературные ссылки см. в указанных работах). Гораздо менее богатыми по минеральному составу инкрустаций являются Главная Теноритовая и упомянутая выше безымянная фумаролы. Первая расположена чуть южнее Арсенатной; по нашим данным, в ее отложениях на глубине от 20 см до 1.5 м инкрустации представлены в основном теноритом, образующим как тонкокристаллические корки, так и сростки крупных кристаллов (длина игольчатых кристаллов достигает 8 см). В Главной Теноритовой отмечены гематит, сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов [крашенинниковит $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, метате-нардит Na_2SO_4 (гексагональный), вантгоффит $\text{Na}_6\text{Mg}(\text{SO}_4)_4$, лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$], медные сульфаты, йохиллерит $\text{NaMg}_3\text{Cu}(\text{AsO}_4)_3$, селлаит и флюорит. Минералогия безымянной фумаролы скуднее: здесь гематит образует собственные мелкие кристаллы в ассоциации с мартитом, диопсидом и ангидритом на слабо измененном базальтовом шлаке, а других минералов не обнаружено. На палеофумарольных полях Высоты 1004 (возрастом около 2000 лет), в т.ч. в отложениях Южного фумарольного поля (ЮФП) и ранее отмечалась богатая гематитовая минерализация (Набоко, Главатских, 1983), а о минеральных ассоциациях подробнее см. ниже.

Отметим также, что кирпично-красный цвет прогретого фумарольными газами базальта обусловлен присутствием тонкораспыленного гематита, образовавшегося при окислении железа в минералах и стекле этой породы, причем не только на стадии выветривания (Набоко, Главатских, 1983), но и непосредственно при воздействии фумарольного газа (Булах, 2023; Булах и др., 2023).

Наиболее интересна с минералогической и генетической точек зрения яснокристаллическая разновидность гематита. Такой гематит представлен кристаллами размером от 0.02 мм до 4 см (наиболее крупными являются скелетные пластинчатые кристаллы), которые обладают богатой морфологией (рис. 1, 2), а иногда и нетипичным для этого минерала химическим составом. Они находятся в самых разнообразных минеральных ассоциациях с фумарольными оксидами, сульфатами, арсенатами, ванадатами, силикатами, галогенидами.

Наиболее разнообразен во всех отношениях гематит в фумароле Арсенатная (рис. 1; рис. 2, *a–ж*), описанной в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020). Здесь он отмечен практически по всему вертикальному разрезу фумаролы. В верхних зонах (0.5–1.5 м от дневной поверхности) гематит развит относительно слабо, а глубже по разрезу, в более высокотемпературных зонах (вплоть до самой глубокой и горячей ангидритовой) его содержание в сублиматах значительно растет. В этих зонах он составляет массивные, иногда толстые (до 1–2 см) корки (рис. П5, *в*) и является одним из главных минералов инкрустаций. В Арсенатной гематит чаще всего встречается вместе с фумарольными арсенатами (йохиллеритом, кальциййохиллеритом $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$, бадаловитом $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, тилазитом $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, свабитом $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$, урусовитом $\text{Cu}(\text{AlAsO}_5)$ и др.), оксидами (прежде всего, теноритом, касситеритом, псевдобрукситом и шпинелидами — магнезиоферритом, ганитом, шпинелью и более редкими медными шпинелидами: купрошпинелью CuFe_2O_4 (рис. П3, *e–з*) и термаэрогенитом CuAl_2O_4), ангидритом, афтиталитом $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, сильвином, санидином, диопсидом, фторфлогопитом и др. (о главных минеральных ассоциациях подробнее см. в работах: Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020; Булах, 2023).

Морфология

В Арсенатной гематит образует разнообразные кристаллы — от уплощенной и изометричной до игольчатой формы, и их сростки, порой сложные. Наиболее характерны пластинчатые и таблитчатые кристаллы, образованные гранями пинакоида и двух ромбоэдров. Они составляют корки и разнообразные ажурные агрегаты, нарастающие

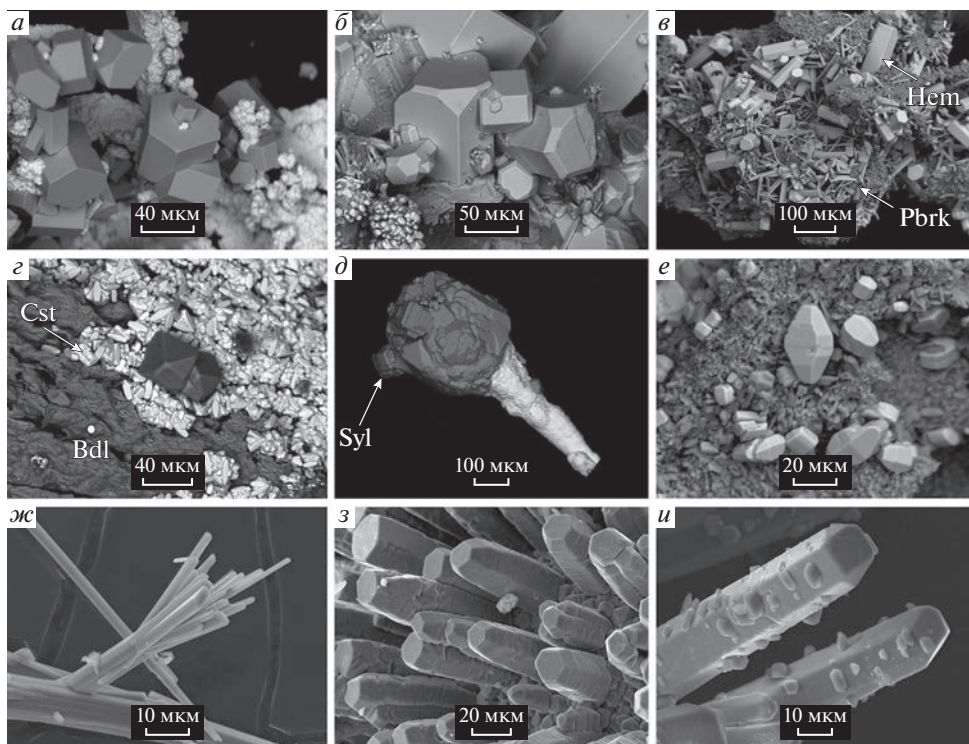


Рис. 1. Морфология кристаллов гематита из фумаролы Арсенатная: *a* — гладкогранные короткопризматические кристаллы гематита на касситерите (более светлый); *б* — сросток изометричных кристаллов со сложной огранкой; *в* — длиннопризматические кристаллы гематита с дисковидными кристаллами псевдобрукита (Pbrk) на санидиновой корке; *з* — псевдооктаэдрические кристаллы гематита на касситеритовой подложке (Cst) с бадаловитом (Bdl); *д* — блочный кристалл гематита, покрытый сильвинитом (Syl), нарастает на касситеритовую “ножку”; *е* — псевдоморфоза кристаллов гематита по псевдобрукиту на санидине; *ж* — расщепленные игольчатые кристаллы гематита; *з* — длиннопризматические кристаллы гематита с пинокоидальной головкой; *и* — автоэпитаксия пластинок гематита на длиннопризматических кристаллах. *a–e* — РЭМ-изображения в отраженных электронах; *ж–и* — во вторичных.

Fig. 1. Morphology of hematite crystals from the Arsenatnaya fumarole: *a* — smooth-faced short-prismatic hematite crystals on cassiterite (lighter); *b* — intergrowth of isometric crystals with complicated facings; *v* — long-prismatic hematite crystals with flattened pseudobrookite crystals (Pbrk) on the sanidine crust; *z* — pseudo-octahedral hematite crystals on the cassiterite substrate (Cst) with badalovite (Bdl); *d* — blocky hematite crystal coated with sylvite (Syl) overgrowing the cassiterite “leg”; *e* — pseudomorph of hematite crystals after pseudobrookite on sanidine; *ж* — split needle-shaped hematite crystals; *з* — long-prismatic hematite crystals with pinacoidal termination; *и* — auto-epitaxy of hematite plates on long-prismatic crystals. *a–e* — SEM (BSE) images; *ж–и* — SEM (SE) images.

как непосредственно на базальтовый шлак, измененный под действием фумарольного газа, так и на выделения других эксгальационных минералов — силикатов, арсенатов, ангидрита. Некоторые таблитчатые кристаллы гематита сдвойникованы по $\{10\bar{1}1\}$; крестообразные двойники прорастания характеризуются углом около 90° между субиндивидами. В т. н. полиминеральной зоне фумаролы встречаются наросшие на касситерит гладкогранные короткопризматические кристаллы размером до 0.05 мм, оформленные гексагональной призмой и пинакоидом (рис. 1, *a*). Иногда такие кри-

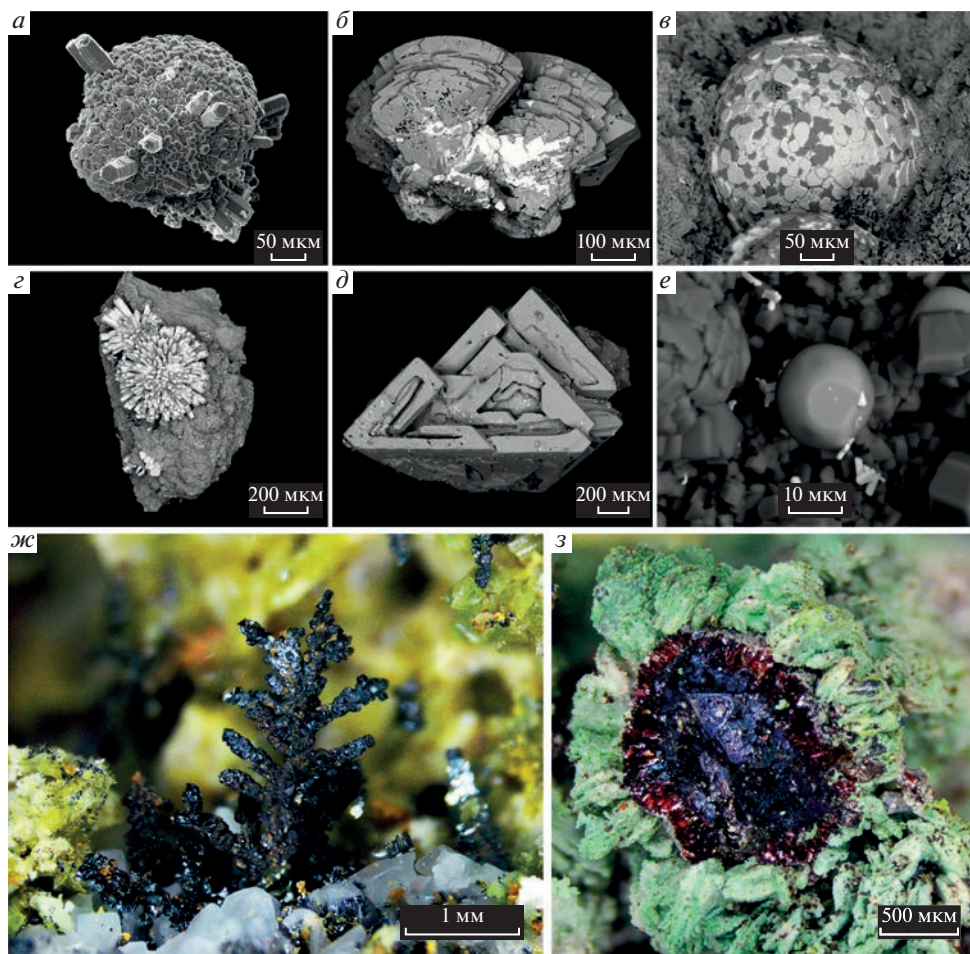


Рис. 2. Морфологические разновидности гематита из толбачинских фумарол: *a* – сферолит (“морской еж”) с автоэпитаксией более позднего длиннопризматического гематита; *б* – веерообразно расщепленные кристаллы с включениями касситерита (светлый); *в* – сферолит, покрытый пластинками корунда (темно-серый); *д* – радиально-лучистый агрегат длиннопризматических кристаллов на сульфатной корке, *д* – реберный скелетный кристалл; *е* – шаровидный антискелетный кристалл на санидине с касситеритом; *ж* – вершинный скелетный кристалл, *з* – покрытый зеленым атакмитом агрегат кроваво-красных чешуйчатых кристаллов (железная слюдка) на мартите (железно-черный). *a* – РЭМ-фото во вторичных электронах; *б–е* – в отраженных.

Fig. 2. Morphological varieties of hematite from Tolbachik fumaroles: *a* – spherulite (“sea urchin”) with auto-epitaxy of the later long-prismatic hematite; *б* – fan-shaped split crystals with inclusions of cassiterite (lighter); *в* – spherulite covered with corundum plates (dark gray); *д* – radial-fibrous aggregate of long-prismatic crystals on the sulfate crust, *д* – edge-developed skeletal crystal; *е* – ball-shaped antiskeletal crystal on sanidine with cassiterite; *ж* – vertex-developed skeletal crystal, *з* – aggregate of blood-red scaly crystals on martite (iron-black) covered by green atacamite. *a* – SEM (SE) image; *б–е* – SEM (BSE) images.

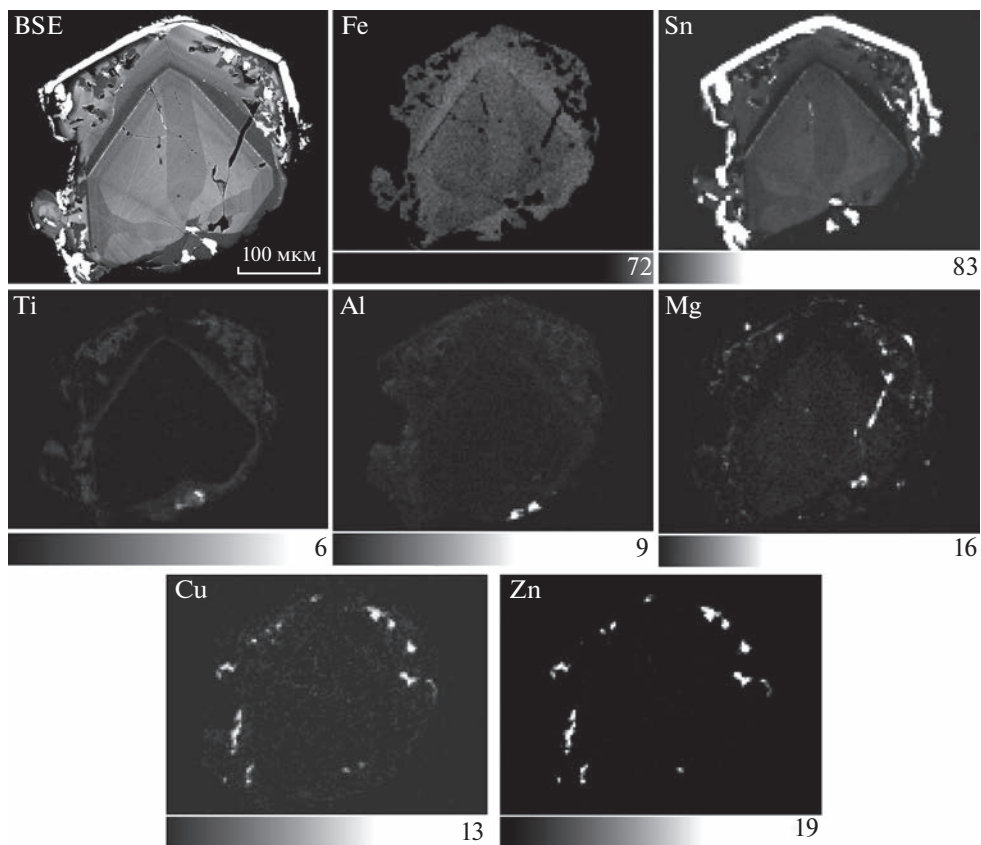


Рис. 3. РЭМ-изображение в отраженных электронах (BSE) и карты распределения элементов в покрытом касситеритовой коркой зональном кристалле гематита из отложений фумаролы Арсенатная; в гематите присутствуют включения медьсодержащего франклинита. Диапазон концентраций элементов дан в мас. % оксидов: Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CuO , ZnO . Цифрами отмечены максимальные концентрации каждого оксида, зафиксированные для данного полиминерального агрегата. Полированный срез.

Fig. 3. SEM (BSE) image and X-ray maps of distribution of different elements in a zoned hematite crystal covered with cassiterite crust, from the Arsenatnaya fumarole; hematite contains inclusions of copper-bearing franklinite. Range of elements concentrations is given in wt % of oxides: Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CuO , ZnO . Figures indicate the maximum concentrations of each oxide recorded for this polyminerallc aggregate. Polished section.

сталлы имеют более сложную форму (рис. 1, б). Для гематита фумаролы Арсенатная характерны и длиннопризматические, столбчатые кристаллы (размером до 0.15 мм), вместе с псевдобрукитом нарастающие на санидиновые корки (рис. 1, в). Гематит также образует изометричные псевдооктаэдрические кристаллы, имеющие на самом деле ромбоэдрически-пинакоидальный габитус (рис. 1, з). Наблюдались псевдоморфозы гематита по кристаллам ромбического минерала, вероятнее всего, псевдобрукита (рис. 1, е). Иногда встречаются длиннопризматические до игольчатых кристаллы гематита размером до 0.1 мм, ограненные гексагональной призмой с пинакоидом (рис. 1, з) и/или ромбоэдрами (рис. 1, и). Изредка гематит представлен остроконечными игольчатыми кристаллами размером до 0.7 мм, ассоциирующими с теноритом и сильвином. Игольчатые кристаллы бывают расщеплены (рис. 1, ж). В целом, явление расщепления

обычно для гематита из Арсенатной. Так, на рис. 1, *д* показаны сложные блочные кристаллы этого минерала с касситеритом и сильвином; также встречены веерообразные неполно расщепленные кристаллы (рис. 2, *б*), нарастающие на первичную гематит-касситеритовую корку. Кроме того, зафиксированы сферолиты гематита, порой причудливой формы (рис. 2, *а*, *з*). На грань пинакоида {0001} кристаллов гематита в таких сферолитах нередко эпитактически нарастают гексагональные пластинки корунда (рис. 2, *в*). Также для гематита характерны скелетные кристаллы, на которые нарастают касситерит, метатенардит, сильвин. Так, обнаружены одиночные реберники с хорошо проявленными вициналями роста (рис. 2, *д*). Однако чаще гематит образует скелетные вершинные кристаллы (рис. 2, *ж*), иногда крупные (до 4 см), которые нарастают на бадаловит, сильвин, ангидрит. Необычны антискелетные шарообразные кристаллы с включениями касситерита, нарастающие на агрегат санидина (рис. 2, *е*).

В фумароле Ядовитая гематит обычно нарастает непосредственно на базальтовый шлак и представлен изометричными и таблитчатыми кристаллами и их сростками, часто собранными в корки толщиной до 0.2 мм. Он находится в ассоциации с рутилом, трипуитом FeSbO_4 , псевдобрукитом, ламмеритом $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ и сульфатами — лангбейнитом $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, пальмиеритом $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, паравульфитом $\text{K}_5\text{Na}_3\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$. Минералы группы рутила являются по отношению к гематиту более поздними и образуют корки на нем.

Морфология гематита из палеофумарол ЮФП Высоты 1004 заметно проще. Здесь отчетливо различаются две морфогенетические разновидности эксгальационного гематита (П5, *з*): массивный, слагающий тонкозернистые корки на базальтовом шлаке, и более поздний, представленный крупными (до 4 см) вершинными скелетными кристаллами железо-черного цвета, обычно уплощенными. Массивные гематитовые корки образованы агрегатами мелких пластинчатых и таблитчатых кристаллов. Встречаются щетки пластинчатых кристаллов (до 0.1 мм) т. н. железной слюдки не вполне обычного для кристаллов гематита таких размеров вишнево-красного цвета (рис. 2, *з*). В отложениях ЮФП гематит находится в ассоциации с теноритом, фторфлогопитом, фторапатитом, магнезиоферритом, купрошпинелью, франклинитом, шпинелью, корундом, цинкохромитом, магнезиохромитом и гипергенными атакамитом $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, хризоколлой, геарксутитом $\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, опалом, флюоритом.

Химический состав

В табл. 1–2 представлен химический состав гематита из отложений толбачинских фумарол. Даны анализы с максимальными содержаниями примесных компонентов, а также просто представительные анализы этого минерала. Расчет эмпирических формул гематита произведен на 3 атома О и сумму атомов металлов (ΣM), равную 2 атомам, а содержания (в атомах на формулу, далее — а. ф.) предположительно разновалентных железа и марганца вычислены по балансу зарядов. В случае необходимости двухвалентным сначала принимался весь Mn, а затем соответствующая часть Fe. Сурьма принята пятивалентной исходя из относительной близости ионного радиуса Sb^{5+} , но не Sb^{3+} , к Fe^{3+} (см. ниже). Поскольку коэффициенты в такой формуле малы, для них корректен расчет с точностью до третьего десятичного знака.

В образцах гематита из фумарол Толбачика в разных количествах присутствуют примесные Mg, Mn, Cu, Zn, Al, V, Cr, Ti, Sn и Sb; в минерале из отложений палеофумарол ЮФП Высоты 1004 примеси Zn, Cr и Sb не установлены. Также встречаются образцы практически чистого гематита, по составу близкого к $\text{Fe}_{2.000}\text{O}_3$.

Если говорить о самой большой примеси в толбачинском фумарольном гематите, то это Ti: максимальное содержание ильменитового компонента $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ зафиксировано в образцах из палеофумарол Высоты 1004 (табл. 1., ан. 3): до 10.1 мас. % TiO_2 , и при этом

Таблица 1. Химический состав гематита (мас. %) из толбачинских фумарол (анализы образцов с максимальными содержаниями примесных компонентов)**Table 1.** Chemical composition of hematite (wt %) from Tolbachik fumaroles: analyses of samples with maximum contents of admixture components (highlighted in boldtype)

№ анализа/образца	1*	2	3	4	5	6	7	8	9
	6360_01	O2021-31_01	TH168_02	Tr-209_01	H21-9_01	TH174_02	TH11_05	GS1_01	TPT_06
MgO	4.31	2.10	0.42	—	—	—	—	—	—
MnO	0.39	1.08	0.57	—	—	—	—	—	—
FeO	—	0.98	6.90	0.41	0.03	0.09	0.08	4.03	3.21
CuO	—	—	0.98	4.71	—	—	0.66	—	1.06
ZnO	—	—	—	0.54	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.80	0.32	—	—	—	—	0.53	—	1.20
V ₂ O ₃	0.08	—	—	—	—	0.31	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0.28	—	—	0.12	—	—	3.76	—	0.06
Mn ₂ O ₃	4.33	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	81.24	87.91	79.64	87.72	96.72	100.13	91.76	87.34	88.99
TiO ₂	8.98	3.79	10.13	5.22	—	0.10	0.75	—	2.09
SnO ₂	—	5.06	—	0.94	0.07	—	—	9.18	—
Sb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	2.57
Сумма	99.97	101.35	99.41	99.71	99.73	100.64	97.55	101.34	99.53
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 2$ и 3 атома О									
Mg	0.162	0.082	0.017	—	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0.008	0.024	0.013	—	—	—	—	0.008	—
Fe ²⁺	—	0.022	0.154	0.009	0.001	0.002	0.002	0.092	0.072
Cu	—	—	0.020	0.095	—	—	0.014	—	0.022
Zn	—	—	—	0.011	—	—	—	—	—
Al	0.024	0.010	—	—	0.090	—	0.017	—	0.038
V	0.002	—	—	—	—	0.007	—	—	—
Cr	0.006	—	—	0.003	—	—	0.081	—	0.001
Mn ³⁺	0.083	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.544	1.735	1.594	1.767	1.909	1.989	1.872	1.800	1.799
Ti	0.171	0.075	0.203	0.105	—	0.002	0.015	—	0.042
Sn	—	0.053	—	0.010	0.001	—	—	0.100	—
Sb	—	—	—	—	—	—	—	—	0.026

Примечание. * Ан. 1, 2, 4, 5, 7, 8 — фум. Арсенатная; ан. 3 и 6 — ЮФП Высоты 1004; ан. 9 — фум. Ядовитая. Значения ниже предела обнаружения отмечены “—”.

расчетное количество FeO составило 6.9 мас. %. Высоки концентрации халькофильных элементов (табл. 1), прежде всего олова (до 9.2 мас. % SnO₂), меди (до 4.7 мас. % CuO), сурьмы (до 2.6 мас. % Sb₂O₅), в меньшей степени, цинка (до 0.5 мас. % ZnO). Эмпирические формулы разновидностей гематита с максимальными содержаниями халькофильных компонентов таковы (эти компоненты выделены жирным шрифтом): (Fe_{1.800}³⁺Sn_{0.100}Fe_{0.092}²⁺Mn_{0.008}²⁺)Σ₂O₃, (Fe_{1.767}³⁺Ti_{0.105}Cu_{0.095}Zn_{0.011}Sn_{0.010}Fe_{0.009}²⁺Cr_{0.003})Σ₂O₃, (Fe_{1.799}³⁺Fe_{0.072}²⁺Ti_{0.042}Al_{0.038}Sb_{0.026}⁵⁺Cu_{0.022}Cr_{0.001})Σ₂O₃. В количествах 2–5 мас. % соответствующего оксида установлены примесные Mg, Mn³⁺, Cr, Al, а содержание MnO достигает 1.1 мас. % (наши представления о разновалентном Mn здесь базируются только на данных расчета эмпирических формул с соблюдением зарядового баланса). Примесь ванадия незначительна: до 0.3 мас. % V₂O₃.

По большей части исследованные кристаллы гематита химически однородны, однако те, что находятся в тесной ассоциации с касситеритом, зачастую характеризуются сложным внутренним строением (рис. 3, 4). В них проявляется концентрическая зональность, а иногда и ярко выраженная секториальность, отмечаются включения кас-

Таблица 2. Химический состав гематита (мас. %) из фумаролы Арсенатная: представительные (типичные) анализы (1–8) и анализы зонального кристалла (9–11, см. рис. 4, в)**Table 2.** Chemical composition of hematite (wt %) from the Arsenatnaya fumarole: representative (typical) analyses (1–8) and analyses of a zoned crystal (9–11, see Fig. 4, в)

№ анализа/ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	5661_04	P2021-2_02	O2021-30_02	O2021-30_08	Th-206_01	GS7_01	T4711MO_05	TKH_01	H2101_02	H21-1_03	H21-1_04
MgO	1.70	—	—	—	0.71	—	0.69	0.69	0.52	—	0.60
MnO	—	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	—
FeO	—	—	0.12	—	—	1.03	1.06	1.57	0.15	1.82	1.43
CuO	2.26	1.88	0.81	0.66	0.28	—	—	—	0.46	—	—
ZnO	0.52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	1.83	1.88	—	—	0.25	0.49	0.98	0.44	1.08	0.46	—
Cr ₂ O ₃	0.33	0.23	0.47	0.50	0.15	—	—	—	0.47	—	—
Mn ₂ O ₃	0.42	—	—	—	0.18	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	89.75	94.65	99.06	98.80	98.48	96.86	92.05	91.75	95.16	94.47	93.35
TiO ₂	4.70	1.76	—	—	—	—	0.20	—	1.43	—	—
SnO ₂	—	—	0.43	0.30	—	2.17	4.43	6.38	0.43	3.82	5.25
Sb ₂ O ₅	—	—	0.73	0.43	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	101.47	100.40	101.64	100.69	100.03	100.67	99.53	101.24	99.72	100.77	100.79

Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму атомов $M = 2$ и 3 атома О

Mg	0.065	—	—	—	0.028	—	0.028	0.028	0.020	—	0.024
Mn ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	0.005	—	—	—
Fe ²⁺	—	—	0.003	—	—	0.023	0.024	0.035	0.003	0.041	0.032
Cu	0.044	0.037	0.016	0.013	0.006	—	—	—	0.009	—	—
Zn	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	0.055	0.058	—	—	0.008	0.015	0.031	0.014	0.034	0.015	—
Cr	0.007	0.005	0.010	0.010	0.003	—	—	—	0.010	—	—
Mn ³⁺	0.008	—	—	—	0.004	—	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	1.722	1.865	1.960	1.969	1.952	1.939	1.866	1.850	1.891	1.904	1.888
Ti	0.090	0.035	—	—	—	—	0.004	—	0.028	—	—
Sn	—	—	0.005	0.003	—	0.023	0.048	0.068	0.005	0.041	0.056
Sb ⁵⁺	—	—	0.007	0.004	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Значения ниже предела обнаружения отмечены “—”.

ситерита микронного размера (в виде ориентированных вростков или эмульсионной вкрапленности: Сандалов и др., 2019). В таких зональных кристаллах установлены значительные вариации в содержании Sn в разных зонах (рис. 4).

В некоторых зональных кристаллах гематита на срезах видны анатомические особенности, говорящие о сложной истории роста кристалла из газовой фазы. Так, на рис. 3 видно изменение габитуса таблитчатого кристалла от ромбоэдрического к призматически-пинакоидальному, а также вариации в распределении химических элемен-

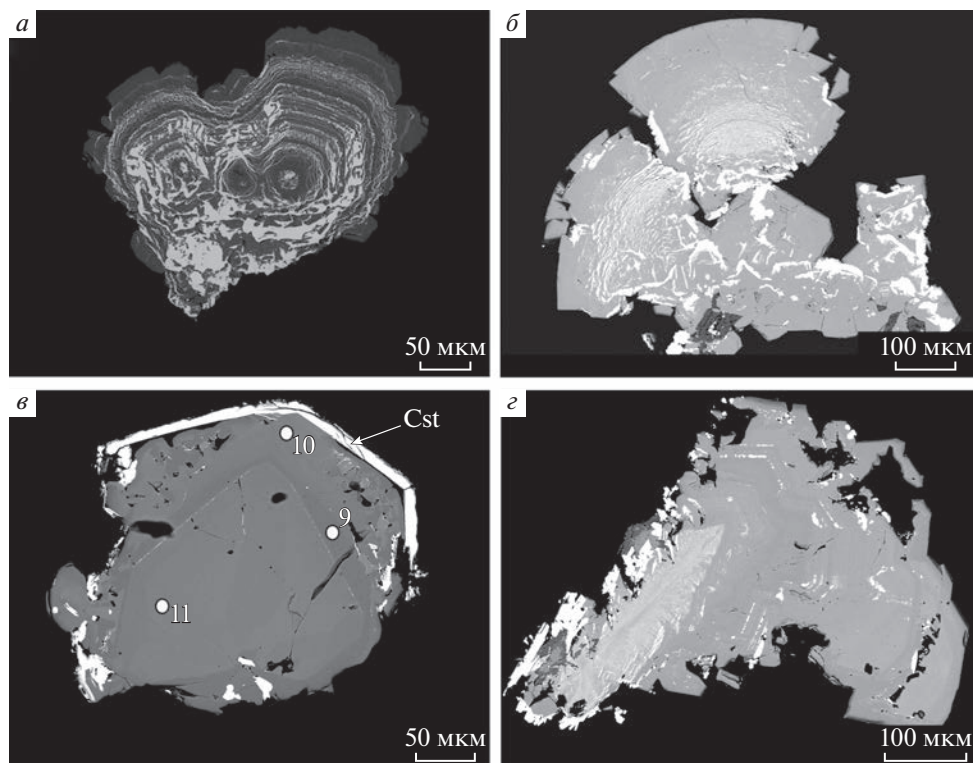


Рис. 4. Гематит (темный) с касситеритом (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: *а* – агрегат с ритмичным чередованием слоев касситерита и гематита; *б* – расщепленные кристаллы гематита с тонкими включениями касситерита; *в* – зональный кристалл гематита с касситеритовой коркой (Cst), цифрами обозначены номера анализов из табл. 2 (ан. 9–11); *г* – срез скелетного кристалла гематита, в котором видны обособления касситерита по зонам роста. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Hematite (dark) with cassiterite (light) from the Arsenatnaya fumarole: *a* – aggregate with rhythmic sequence of cassiterite and hematite layers; *b* – split hematite crystals with fine inclusions of cassiterite; *в* – zoned hematite crystal with cassiterite crust (Cst), points 9–11 correspond to numbers in Table 2 (an. 9–11); *г* – section of skeletal hematite crystal with visible cassiterite segregations along growth zones. Polished sections, SEM (BSE) images.

тов в этом кристалле. На начальном этапе роста этого кристалла преобладали грани ромбоэдров, причем пирамиды нарастания главного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ были сильнее обогащены одновременно Sn и Mg относительно других пирамид роста. Далее рост ромбоэдрического кристалла (гематит I) прервался, и на него автоэпитаксически нарос гематит II с повышенными содержаниями Ti, Al, Cr и пониженными – Sn и Mg. После этого рост кристалла снова прервался, а затем продолжился гранями гексагональной призмы, в пирамидах нарастания которых проявлена ритмическая (осцилляторная) зональность по паре Sn + Mg (гематит III). В гематите III присутствуют включения медьсодержащего франклинита и касситерита. В конце процесса на кристалл наросла (вероятно, эпитаксически) тонкая корка касситерита. В целом, в зонах, богатых оловом, фиксируется повышенное содержание двухвалентных катионов (прежде всего Mg и Cu), а другие зоны обогащены Ti, Cr и Al при относительно низких содержаниях Sn, Mg, Cu (табл. 2, ан. 9–11; рис. 3).

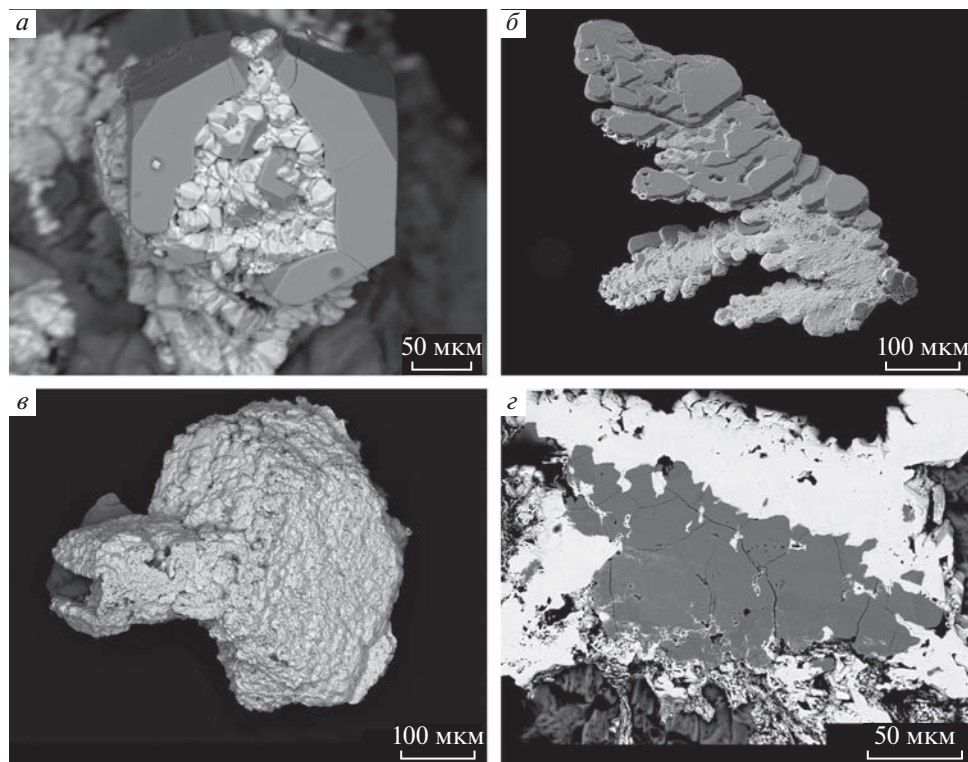


Рис. 5. Гематит (темный) с касситеритом (светлый) из отложений фумаролы Арсенатная: *а* — футляровидный гематит обрастает касситеритовый агрегат; *б* — пластинчатый агрегат гематита нарастает на псевдоморфозу касситерита по скелетному кристаллу-вершиннику более раннего гематита; *в* — полная псевдоморфоза касситерита по таблитчатому кристаллу гематита; *г* — кристалл гематита, частично замещенный касситеритом. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 5. Hematite (dark) with cassiterite (light) from the Arsenatnaya fumarole: *a* — boxy hematite overgrowing cassiterite aggregate; *б* — lamellar hematite aggregate overgrowing pseudomorph of cassiterite after vertex-developed skeletal crystal of the earlier hematite; *в* — complete pseudomorph of cassiterite after tabular hematite crystal; *г* — hematite crystal partly replaced by cassiterite. SEM (BSE) images.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ ГЕМАТИТА С ДРУГИМИ ФУМАРОЛЬНЫМИ ОКСИДАМИ

Касситерит и гематит из отложений фумаролы Арсенатная

Тесная ассоциация гематита и касситерита распространена только в фумароле Арсенатная (в других толбачинских фумаролах касситерит не обнаружен), а именно в ее высокотемпературных зонах: в верхней части ангидритовой зоны и выше по разрезу, до полиминеральной зоны включительно (Рекон et al., 2018a). Эти два минерала образуют на измененном базальтовом шлаке мелкокристаллические корки, в т.ч. совместные, в которых они хорошо различимы визуально — гематит стально-серый, а касситерит красно-оранжевый до желтого.

Описание взаимоотношений гематита и касситерита в Арсенатной было опубликовано в работе (Сандалов и др., 2019), однако уже после этого нам удалось собрать новые образцы и получить новые данные (рис. 4, 5). Так, недавно найдены сильно рас-

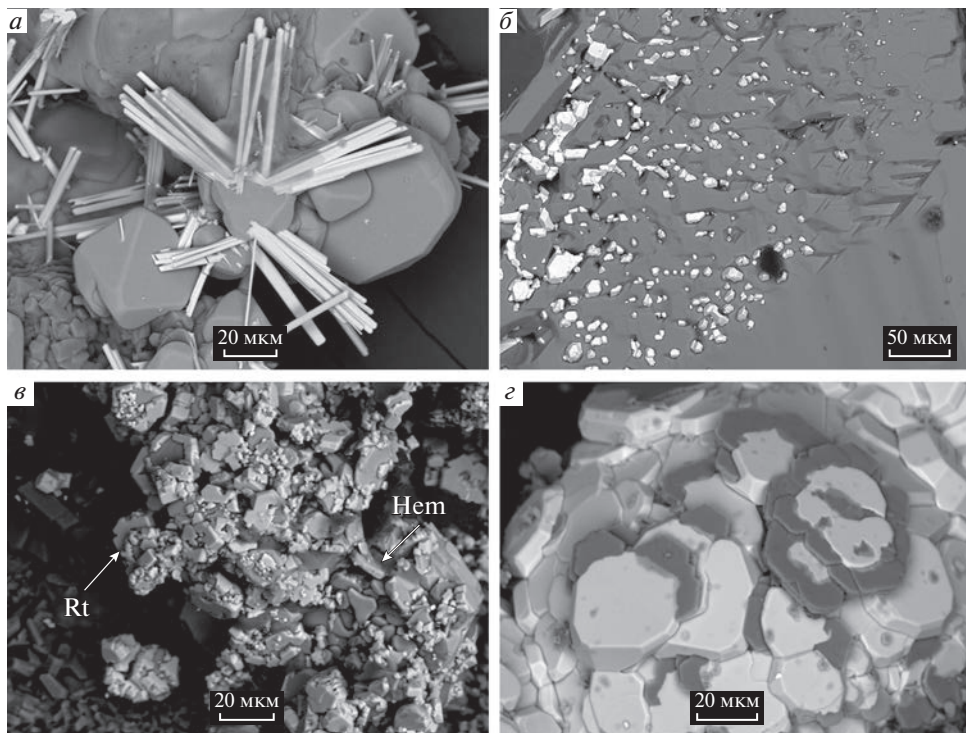


Рис. 6. Эпитаксия минералов группы рутила и корунда на гематите, фумарола Арсенатная: *a* – сагенитовая решетка: тройниковый сросток игольчатых агрегатов касситерита на гематите, *б* – ориентированное нарастание касситерита на включения касситерита ранней генерации на поверхности кристалла гематита, *в* – эпитаксическое обрастание рутилом гематита, *г* – эпитаксия пластинчатого корунда (темные кристаллы) на агрегате таблитчатых кристаллов гематита. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 6. Epitaxy of rutile-group minerals and corundum on hematite from the Arsenatnaya fumarole: *a* – sagenite lattice: trilling of needle-shaped cassiterite aggregates on hematite, *б* – oriented overgrowth of cassiterite on inclusions of the earlier formed cassiterite on the surface of hematite crystal, *в* – epitaxial growth of rutile over hematite, *г* – epitaxy of platy corundum (dark crystals) on aggregate of tabular hematite crystals. SEM (BSE) images.

щеПЛенные кристаллы гематита, в которых присутствуют многочисленные микровключения касситерита (рис. 4, *б*; П5, *б*). Нередки случаи эпитаксического нарастания касситерита на гематит (сагенитовый тип эпитаксии: рис. 6, *a–б*; П1, *a, в*), причем иногда такие агрегаты (рис. 6, *a*) очень напоминают хорошо известные ориентированные нарастания изоструктурного касситериту рутила на гематит – эффектные рутиловые “звезды” из альпийских жил бразильского штата Баия. Эпитаксия касситерита на гематите в некоторых случаях осуществляется на уже готовых затравках – микровключениях касситерита, выходящих на поверхность гематита (рис. 6, *б*); так происходит формирование коротко- или длиннопризматических, иногда сдвойникованных кристаллов касситерита на поверхности кристалла гематита.

Также в фумароле Арсенатная касситерит образует псевдоморфозы по таблитчатым кристаллам гематита, как частичные (рис. 5, *г*; П1, *г–д*), так и полные (рис. 5, *в*). Встречаются сложные случаи, когда касситерит замещает скелетные пластинчатые кристаллы гематита, а потом такая псевдоморфоза частично зарастает таблитчатым гематитом (рис. 5, *б*). Кроме того, касситерит и гематит совместно образуют псевдоморфозы

по игольчатым кристаллам неуставленного минерала (П1, *е*; П2, *з*) — предположительно, оловосодержащего арсената, возможно, юргенсонита $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$.

Касситерит нередко является более поздним минералом по отношению к гематиту, образуя на нем корки толщиной до нескольких десятков микрон (П2, *в*). Встречается и обратная ситуация, когда гематит нарастает на более ранние агрегаты касситерита (П2, *а, в*). Порой эти два минерала образуют ритмично-полосчатые (в срезе) агрегаты, состоящие из тонких чередующихся корок (рис. 4, *а*; П2, *б*). В целом, взаимоотношения между фумарольными касситеритом и гематитом довольно сложные и от образца к образцу изменчивые.

Ориентированные нарастания других оксидных минералов на гематит

Помимо касситерита, в фумаролах Толбачика отмечены изоструктурные ему рутил и трипугиит, которые также образуют эпитаксические нарастания сагенитового типа на гематите (рис. 6, *в*; Сандалов и др., 2020). Как правило, на гематит нарастают коленчатые двойники и тройники длиннопризматических кристаллов минералов группы рутила.

Отмечена эпитаксия на гематите октаэдрических кристаллов фумарольных шпинелидов — магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 7, *а–в*). В гематите установлены тонкие (толщиной до 5 мкм) вроски-ламели шпинели и магнезиоферрита. Наблюдается и обратная картина: в кристаллах магнезиоферрита вдоль плоскостей (111) фиксируются ориентированные включения гематита до 5 мкм толщиной (рис. 7, *з*).

В фумароле Арсенатная изредка отмечается эпитаксическое нарастание на гематит изоструктурного ему корунда, представленного пластинчатыми кристаллами размером до 0.02 мм (рис. 6, *г*; П3, *б*). Корунд иногда обрастает и изометричные кристаллы гематита. Такие взаимоотношения фумарольных корунда и гематита ранее не были отмечены.

МАРТИТ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ ТОЛБАЧИНСКИХ ФУМАРОЛ

В отложениях фумарол Второго конуса (Главная Теноритовая и безымянная) и палеофумарол ЮФП Высоты 1004 обнаружены псевдоморфозы гематита (рис. 4, 5; П4) по хорошо ограненным октаэдрам (рис. 6). Они идентифицированы нами как мартит — псевдоморфоза гематита по магнетиту. Встречаются как одиночные октаэдры, так и их сростки. Наибольшее распространение мартит имеет в фумароле Главная Теноритовая, где псевдоморфозы размером до 5 мм (по ребру октаэдра) находятся зачастую в ассоциации с теноритом, ангидритом, селлаитом, реже с корундом, фторфлогопитом, пальмиеритом, котуннитом $PbCl_2$. Мартит нередко покрыт тонкими корками ангидрита или расщепленными кристаллами тенорита, однако чаще всего на октаэдры гематитового состава ориентированно нарастают таблитчатые до пластинчатых собственные кристаллы более позднего гематита. В Главной Теноритовой встречаются как мартитовые октаэдры, на которых такой “вторичный” гематит практически отсутствует, так и октаэдры, наоборот, заросшие плотной коркой из толстотаблитчатых sdвойникованных (П4, *а–б*) кристаллов гематита — в этом случае октаэдрическая форма исходных кристаллов магнетита видна уже хуже. Внутреннее строение всех образцов мартита характеризуется решетчатыми структурами (рис. 4, *в*), типичными для продуктов высокотемпературного окисления магнетита (Haggerty, 1991; Mücke, Cabral, 2005): гематит образует ламели, расположенные вдоль плоскостей (111) бывших кристаллов магнетита. На эти ориентированные ламели нередко автоэпитаксически нарастает вторичный гематит. В некоторых случаях кристаллы мартита покрыты массивной коркой (толщиной до 50 мкм) более позднего гематита (рис. 4, *г*).

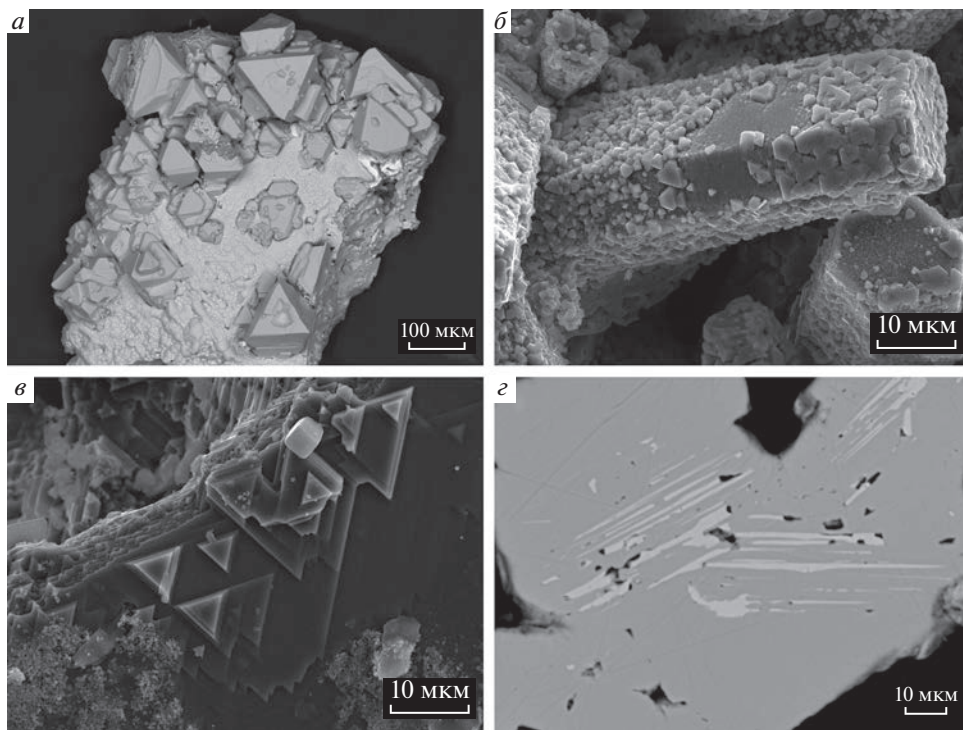


Рис. 7. Эпитаксическое нарастание октаэдров магнезиоферрита (а), гангита (б) и купрошпинели (в) на гематит из фумаролы Арсенатная; д — ламели гематита (светло-серые) в магнезиоферрите (темно-серый). а, д — РЭМ-изображения в отраженных электронах; б, в — во вторичных.

Fig. 7. Epitaxial overgrowths of magnesioferrite (a), gahnite (b), and cuprospinel (c) octahedra on hematite from the Arsenatnaya fumarole; d — hematite lamellae (light gray) in magnesioferrite (dark gray). a, d — SEM (BSE) images; b, c — SEM (SE) images.

Несколько октаэдров мартита размером до 1 мм обнаружены в безымянной фумароле, где они нарастают на измененный базальтовый шлак в ассоциации с мелкокристаллическим гематитом и розовато-белым ангидритом. В мартите из этой фумаролы фиксируются микронные ламели магнезиоферрита с примесями Ni, Cu, Zn. На бывших гранях магнетитового октаэдра развит более поздний пластинчатый гематит. В других активных фумаролах Второго конуса (Ядовитой и Арсенатной) обнаружить мартит не удалось.

Мартит установлен не только в отложениях активных фумарол, но и в образцах из палеофумарол Высоты 1004 (ЮФП). Он находится в ассоциации с теноритом, атакамитом, хризоколлой. На гранях замещенных гематитом октаэдров магнетита наблюдаются щетки железной слюдки (рис. 2, з), покрытые гипергенным геарксутитом (ПЗ, з). На некоторых образцах мартита отмечены присыпки очень мелких октаэдрических кристаллов франклинита, который присутствует и в виде включений в мартите (рис. 9, б—в). Эмпирическая формула такого франклинита $(\text{Zn}_{0.585}\text{Cu}_{0.395}\text{Mn}_{0.019}^{2+}\text{Fe}_{1.997}^{3+}\text{Mn}_{0.004}^{3+})\Sigma_3\text{O}_{4.000}$.

Большая часть образцов мартита из отложений толбачинских фумарол по химическому составу отвечает практически чистому Fe_2O_3 . В редких случаях в гематите, сла-

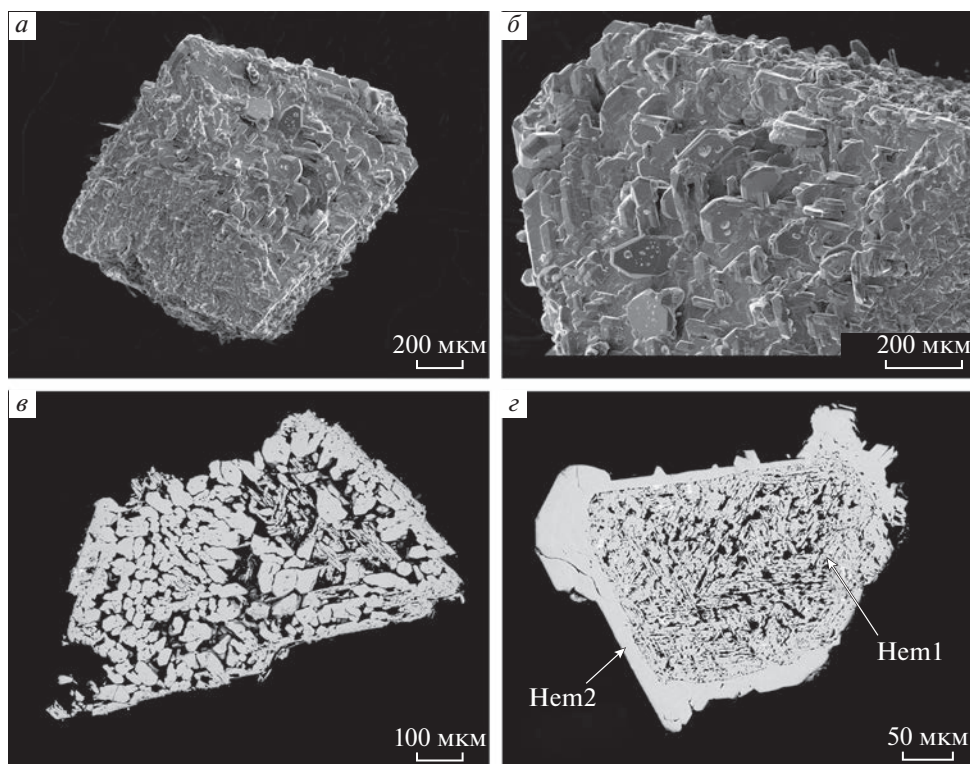


Рис. 8. Мартит из отложений фумаролы Главная Теноритовая Второго конуса СП БТТИ: *а* – октаэдр магнетита, замещенный гематитом; *б* – эпитактическое нарастание позднего пластинчатого гематита на такую псевдоморфозу; *в*, *з* – полированные срезы мартита, состоящие из тонких кристаллографически ориентированных пластинок гематита (Hem1) и корки массивного гематита (Hem2). *а*, *б* – РЭМ-изображения во вторичных электронах; *в*, *з* – в отраженных.

Fig. 8. Martite from the Glavnaya Tenoritovaya fumarole: *a* – octahedron of magnetite replaced by hematite; *b* – epitaxial overgrowing of the late lamellar hematite on this pseudomorph; *в*, *з* – polished sections of martite consisting of thin crystallographically oriented plates of hematite (Hem1) and crusts of massive hematite (Hem2). *a*, *b* – SEM (SE) images; *в*, *з* – SEM (BSE) images.

гающем мартитовые псевдоморфозы, фиксируются примеси олова (до 4.9 мас. % SnO_2 = 0.05 а. ф. Sn) и алюминия (до 0.2 мас. % Al_2O_3 = 0.01 а. ф. Al).

Для того, чтобы надежно установить фазовый состав толбачинских гематитовых псевдоморфоз по октаэдрическим кристаллам, были проведены терромагнитные исследования. В результате этих экспериментов получены кривые зависимости магнитной восприимчивости от температуры для изучаемых образцов из отложений фумарол Второго конуса (рис. 5). Для образцов из Главной Теноритовой (рис. 1, 2, 4) зафиксированы точки Нееля при $T \approx 675^\circ\text{C}$, что соответствует гематиту (здесь и далее использованы параметры из работы: Dunlop, Özdemir, 1997); а также точки Кюри магнетита при $T \approx 580^\circ\text{C}$. Также на рис. 5, 1 в режиме охлаждения при $T \approx 300\text{--}250^\circ\text{C}$ произошло образование фазы, которую идентифицировать не удалось. Оценить количественно концентрацию магнетита в толбачинских образцах довольно сложно, однако учитывая сильный контраст в магнитных свойствах магнетита и гематита (величины MV для

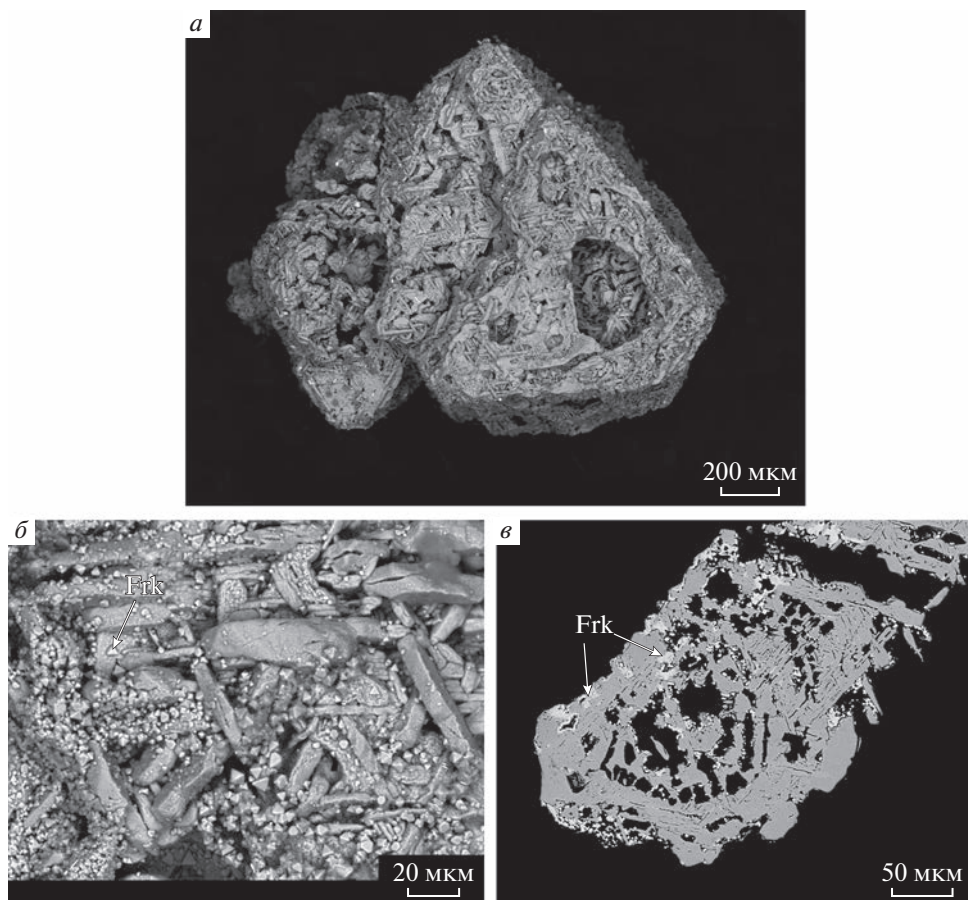


Рис. 9. Мартит из палеофумарол Южного фумарольного поля Высоты 1004: *a* – полые псевдоморфозы гематита по сростку октаэдров магнетита; *б* – присыпка кристаллов франклинита (Frk) на пластинчатых индивидах гематита, ориентированно наросших на грань кристалла-псевдоморфозы, изображенной на снимке *a*; *в* – то же в срезе. РЭМ-изображения в отраженных электронах.

Fig. 9. Martite from paleofumaroles of the Southern fumarole field of the Mount 1004: *a* – hollow pseudomorphs of hematite after intergrowth of magnetite octahedra; *б* – powdering of franklinite crystals (Frk) on lamellar individuals of hematite, which are oriented overgrowing the face of crystal-pseudomorph shown on the image *a*; *в* – the same in the section. SEM (BSE) images.

первого на порядки больше, чем у второго: Thompson, Morton, 1979) и сравнивая полученные кривые с таковыми для образцов руд с известными соотношениями гематита и магнетита (Almqvist et al., 2019), можно предположить, что содержание магнетита в исследованных образцах находится на уровне первых мас. %. В образце из безымянной фумаролы точка Кюри установлена при 430 °С, что соответствует титаномagnetиту, который определенно не является фумарольным и скорее всего происходит из базальта, загрязнившего пробу при ее подготовке к исследованиям (здесь мартит был в тесных срастаниях с базальтовым шлаком, в котором титаномagnetит является аксессуаром). Также были сняты КР-спектры мартита из толбачинских фумарол (П6). Они полностью соответствуют таковым гематита, а полос, отвечающих маггемиту (в

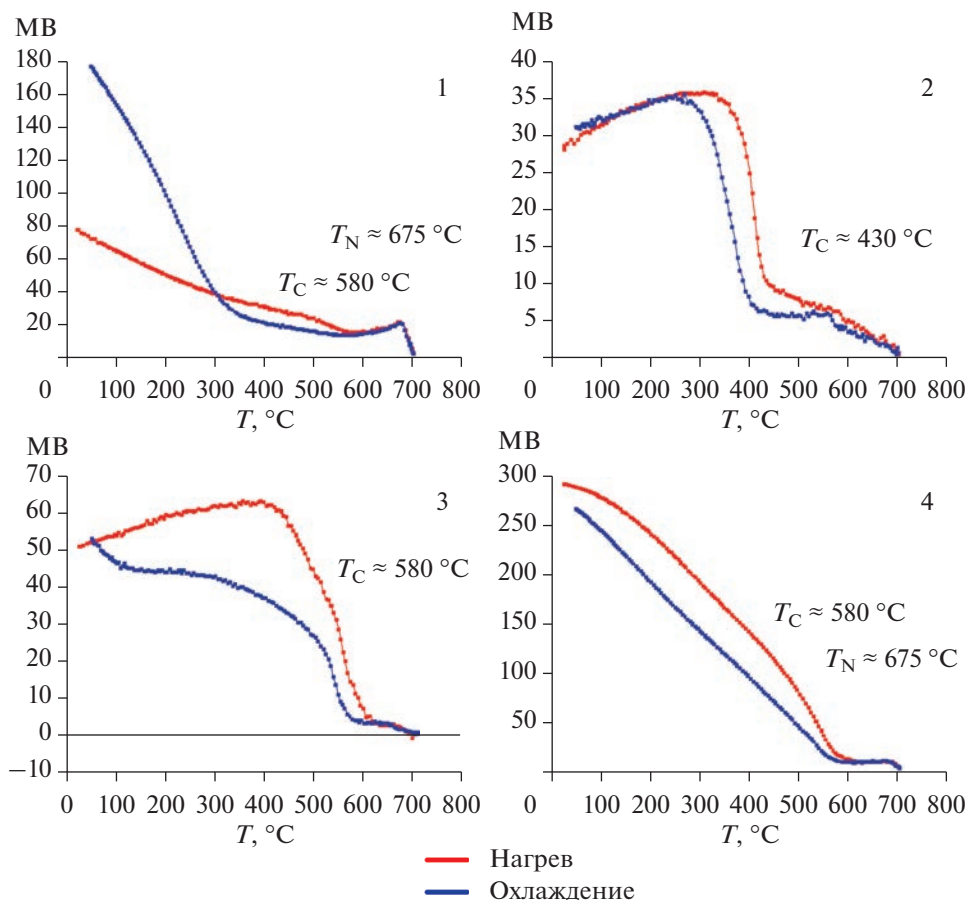


Рис. 10. Графики температурной зависимости магнитной восприимчивости (МВ) мартитсодержащих образцов из фумарол Второго конуса СП БТГИ. Фумарола Главная Теноритовая: 1 – образец H2021-17 (рис. 3, в), 3 – образец H2021-32, 4 – образец H2021-37; 2 – образец H2021-30 (безымянная фумарола). Также отмечены зафиксированные точки Кюри (T_C) и Нееля (T_N).

Fig. 10. Plots of the magnetic susceptibility (MB) dependence on temperature for martite-containing samples from fumaroles of the Second cone of NB GFTE. The Glavnaya Tenoritovaya fumarole samples: 1 – H2021-17 (Fig. 3, в), 3 – H2021-32, 4 – H2021-37; and 2 – H2021-30 (sample from unnamed fumarole). The fixed Curie (T_C) and Neel (T_N) points of temperatures are also marked.

т.ч. характерной полосы при 720 см^{-1} : Gehring et al., 2009; Hiraga et al., 2021) или магнетиту, обнаружено не было.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гематит является самым распространенным оксидным минералом в фумаролах Толбачика. Он описывался или хотя бы отмечался в целом ряде работ (Серафимова, 1979; Набоко, Главатских, 1983, 1992; Серафимова, Ананьев, 1992; Вергасова и др., 2007; Вергасова, Филатов, 2016; и др.). Для толбачинского гематита была дана общая минералогическая характеристика, а также установлена его роль как главного концен-

тратора Fe при фумарольном рудообразовании (Набоко, Главатских, 1983). Однако, по нашему мнению, этот минерал здесь определенно заслуживает более детального изучения, чем это было сделано предшественниками. В ходе настоящих исследований нами получены принципиально новые данные о фумарольном гематите, а в части химического состава удалось обнаружить такие особенности, которые являются новыми для этого минерала в целом.

Взаимоотношения гематита с другими фумарольными минералами

Гематит в одних случаях является более поздним, а в других более ранним по отношению к арсенатам (членам группы аллюодита, тилазиту, свабиту, ламмериту и др.), сульфатам (минералам групп афтиталита и лангбейнита, ангидриту и др.), силикатам (фторфлогопиту, санидину, диопсиду, форстериту и др.). По отношению к хлоридам K, Na, Cu он является более ранним минералом.

Наиболее интересны взаимоотношения гематита с другими оксидными фумарольными минералами. Так, впервые установлена эпитаксия на фумарольном гематите магнезиоферрита, ганита и купрошпинели (рис. 7, а–в). В фумарольном гематите встречаются ламели шпинели и магнезиоферрита, но отмечалась и обратная картина: гематит образует ориентированные вроски в магнезиоферрите. Эти образования, возможно, являются продуктами распада твердых растворов гематит–магнезиоферрит и гематит–шпинель. Ассоциации гематита и шпинелидов в толбачинских фумаролах являются высокотемпературными; по разным оценкам, температурный диапазон образования минералов группы шпинели здесь варьирует от 600 до 1000 °C (Pekov et al., 2018b; Sharygin et al., 2018). Интересны взаимоотношения гематита с членами группы рутила — касситеритом, рутилом и трипугиитом: они эпитаксически нарастают на фумарольный гематит, часто формируя сагенитовые решетки. Если такая эпитаксия рутила на гематите хорошо известна на материале из многих геологических объектов других типов, то для касситерита и трипугиита это явление впервые установлено нами (Сандалов и др., 2020; настоящая работа). Зафиксирована также эпитаксия пластинчатых кристаллов корунда на гематите с формированием сростков необычного, ранее не отмечавшегося в других объектах морфологического типа (рис. 7, г; ПЗ, б).

Взаимоотношения гематита и касситерита в фумаролах Толбачика и генетически родственных объектах

Взаимоотношения касситерита и гематита в отложениях толбачинских фумарол впервые подробно описаны в работах нашего коллектива, посвященных минералам группы рутила (Сандалов и др., 2019, 2020). Данные, представленные в настоящей работе, дополняют картину. Так, нами установлены сильно расщепленные кристаллы гематита, в которых расщепление, вероятно, вызвано захватом включений касситерита во время быстрого роста из газовой фазы (рис. 4, б). В некоторых случаях включения касситерита прослеживаются до поверхности граней кристаллов гематита, и на эти включения как на затравки эпитаксически нарастает касситерит более поздней генерации, образуя сагенитовые решетки (рис. 6, б). Нередко гематит и касситерит совместно формируют псевдоморфозы по игольчатым кристаллам, предположительно, юргенсонита $K_2SnTiO_2(AsO_4)_2$. Также впервые установлено как частичное, так и полное замещение пластинчатых и таблитчатых кристаллов гематита касситеритом (рис. 5, в–г).

Первое краткое описание тесных взаимоотношений между палеофумарольными гематитом и касситеритом сделано Дж. Лапкином на образцах из миоароловых риолитов Блэк-Рейндж (Нью-Мексико, США). Пластинчатые кристаллы оловосодержащего гематита размером 1–3 мм и их сростки обнаружены в ассоциации с таблитчатыми кристаллами касситерита до 1 мм, нарастающими на гематит либо сростающимися с

ним; при этом касситерит в других ассоциациях не отмечен, а гематит встречается совместно с биксбитом $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ и оловосодержащим псевдобрукитом (Lufkin, 1976). Используя данные фазовых диаграмм для систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Mn}_2\text{O}_3$ и Fe—Ti—O , автор процитированной работы предположил, что фумарольная оксидная минерализация риолитов Блэк-Рейндж образовалась при температуре не ниже 500 °С.

Также фумарольные касситерит и оловосодержащий гематит отмечены в порфировых андезитах г. Эрджиес (Центрально-Анатолийская вулканическая провинция, Турция: Yazgan, 2015) вместе с тридимитом и минералом из группы аллюодита язгани-том $\text{NaFe}_2^{3+}(\text{Mg,Mn}^{2+})(\text{AsO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Методом микротермометрии были изучены флюидные включения в касситерите. Температура их гомогенизации составила 460–580 °С, что, по мнению автора данной работы, соответствует температуре образования касситерита.

Гематит-касситеритовая ассоциация была изучена в ходе термодинамического моделирования процессов фумарольного минералообразования в высокотемпературных фумаролах (600–900 °С) вулкана Сацума-Иводзима, Япония (Africano et al., 2002). В этой работе исследованы фумарольные минеральные ассоциации, включающие молибденит, Pb—Pb- и Pb—Bi- сульфиды, вульфенит, англезит, оксиды Pb и Mo , а также изучены сублиматы из кварцевых трубок, помещенных в фумаролы, и проведено термохимическое моделирования охлаждения (с 877 до 100 °С) высокотемпературного фумарольного газа, смешанного с воздухом, для этих фумарол. По результатам моделирования установлено, что в интервале 850–550 °С происходит отложение гематита, который при дальнейшем охлаждении замещается фазой $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Вместе с гематитом в интервале 850–620 °С отлагается касситерит; кроме того, в данной ассоциации отмечены афтиталит, тенардит и пальмиерит.

Изученные нами ассоциации с гематитом из фумарол Толбачика хорошо сопоставляются с результатами моделирования, полученными Ф. Африкано с соавторами (2002): гематит в Арсенатной находится в тесной ассоциации с касситеритом и нередко покрывается корками щелочных сульфатов группы афтиталита (афтиталитом, беломаринаитом, метатенардитом), пальмиеритом и др. Еще одним индикатором температуры образования такого гематита может служить минеральная ассоциация с более поздним Na -содержащим сильвином, в котором фиксируются структуры распада твердого раствора сильвин-галит, происходящего при остывании до температур около 450 °С (Pekov et al., 2018a и ссылки в этой работе).

Таким образом, гематит-касситеритовая ассоциация в фумароле Арсенатная является характерным продуктом деятельности высокотемпературных фумарол окислительного типа, в которых вулканический газ смешан с воздухом. Температурный диапазон образования данной ассоциации в фумаролах Толбачика лежит в пределах 500–850 °С. Такой гематит (нередко содержащий примесь Sn) кристаллизовался непосредственно из фумарольного газа.

Состав примесей в гематите

Главной особенностью гематита, как и ряда других оксидов с Fe , Mg , Al , Ti в толбачинских фумаролах, является присутствие халькофильных элементов в значительных количествах (Pekov et al., 2018b; Сандалов и др., 2019, 2020, 2022, 2023). Для гематита это примеси Sn и Cu , реже Sb и в существенно меньшем количестве Zn . Также в толбачинском гематите отмечены примеси Ti , Fe^{2+} , Mg , Mn , Cr , Al и V , которые являются типичными для этого минерала и из других геологических объектов (Минералы, 1965; Scullett-Dean et al., 2023).

Из примесных халькофильных элементов для толбачинского гематита наиболее характерно олово. Максимальное зафиксированное содержание SnO_2 в нем достигает 9.2 мас. %, что соответствует 0.10 а. ф. Sn (табл. 1, ан. 8). Стоит отметить, что в гемати-

те из других геологических объектов такое высокое содержание олова неизвестно, да и в других природных оксидах железа существенная примесь Sn встречается крайне редко (Barkov et al., 2008; Wang et al., 2012; Verdugo-Ihl et al., 2017). В то же время, в лабораторных условиях синтезированы многочисленные твердые растворы, где олово входит в разные оксиды Fe (Barkov et al., 2008), в т.ч. богатая оловом фаза со структурой гематита (ссылки в работе: Barkov et al., 2008; а также: Gaudon et al., 2010; Ling et al., 2011, Liu et al., 2012, Bindu et al., 2016). Например, были получены наночастицы твердого раствора $\alpha\text{-Sn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, где величина x достигает 0.8 (Bindu et al., 2016). Вхождение такого большого количества Sn, по нашему мнению, скорее всего сопровождается восстановлением части железа до Fe^{2+} , в соответствии со схемой замещений $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, была изучена синтетическая система $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ в высокотемпературном интервале 1100–1400 °C в атмосфере воздуха; на полученной фазовой диаграмме (Raghavan, 2010) видно, что при температуре 1000 °C содержание олова в гематите не превышает 5 мас. % SnO_2 , а при более низких температурах в равновесии существуют не содержащий олова гематит и касситерит. В фумароле Арсенатная нами описан кристалл гематита с ламелями касситерита (Сандалов и др., 2019), что может быть интерпретировано как продукт распада высокотемпературного твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Sn})_{2-x}\text{O}_3$, где $x \approx 0.025$.

Первое описание оловосодержащего гематита из толбачинских фумарол дано в работе Е.К. Серафимовой и В.В. Ананьева (1992). Ее авторами выделено две разновидности гематита: оловосодержащие крупные пластинчатые кристаллы и мелкозернистые агрегаты без примеси Sn. Согласно этому сообщению, содержание олова в толбачинском гематите достигает 4.5 мас. % SnO_2 , что в два раза меньше значения, зафиксированного нами. В данной работе также высказано предположение, что оловосодержащий гематит образовался при температуре >500 °C, а источником олова послужил вулканический газ.

Оловосодержащий гематит отмечен и в фумаролах (палеофумаролах) других вулканов – в полостях миароловых риолитов Блэк-Рэйндж в Нью-Мексико, США (Lufkin, 1976), и порфировых андезитов Анатолии в Турции (Yazgan, 2015): см. выше. В обоих случаях гематит находится в ассоциации с касситеритом, однако полные химические составы минерала опубликованы не были, лишь для гематита из Блэк-Рэйндж отмечено, что его пластинчатые кристаллы являются однородными по строению и содержат до 3 мас. % SnO_2 (Lufkin, 1976).

Вопрос о механизме вхождения олова в структуру гематита является дискуссионным. Наиболее подробно он разбирался для Sn-Al-содержащего гематита из россыпей Кэнэдиан Крик (Юкон, Канада: Barkov et al., 2008), в котором зафиксировано до 2.3 мас. % SnO_2 . Авторы данной работы придерживаются схемы замещений (№ 1) $\text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ (согласно Fabrichny et al., 1972; Widatallah et al., 2005), которая аналогична таковой для хорошо изученной системы гематит–ильменит: $\text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Кроме того, А.Ю. Барковым с соавторами (2008) допускалась вакансионная схема замещений $\text{Sn}^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (где [vac] – вакансия), однако ее роль рассматривается как в значительной степени подчиненная. Противоположная точка зрения на механизмы изоморфизма в гематите изложена в экспериментальных работах Ф. Бэрри с соавторами. Они полагают, что Sn^{4+} (а также Ti^{4+}) входит в структуру $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по схеме только с участием катионных вакансий (№ 2) $3(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}$, а схема с Fe^{2+} (№ 1) не реализуется (Berry et al. 1997, 2000). В соответствии с этим предположением, а также учитывая сильно окислительный характер толбачинских фумарол, мы произвели также расчет эмпирических формул для представительных анализов толбачинского гематита только на 3 атома О (табл. 3), допустив, что железо и марганец в

Таблица 3. Химический состав (мас. %) олово- и титансодержащего гематита из толбачинских фумарол: представительные анализы, формулы для которых рассчитаны по кислородному методу (см. Обсуждение результатов)

Table 3. Chemical composition (wt %) of tin- and titanium-bearing hematite from Tolbachik fumaroles: representative analyses, formulae for which are calculated based on 3 oxygen atoms per formula unit (see text in Discussion chapter)

№ анализа/ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	TH168_02	GS1_01	TK-182_01	GS7_02	TPT_06	TK-184_02	O2021-35_01	GS1_02	T4711HM_04	O2021-41_01
MgO	0.42	—	—	—	—	—	—	—	0.61	0.39
CuO	0.98	—	—	—	1.06	0.84	—	—	0.10	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	0.42	1.20	—	0.50	—	2.24	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.06	—	—	—	0.08	—
Mn ₂ O ₃	0.63	0.38	—	—	—	—	—	0.38	—	—
Fe ₂ O ₃	87.31	91.82	91.91	92.70	92.55	90.28	93.45	93.90	90.10	94.44
TiO ₂	10.13	—	0.32	—	2.09	—	—	—	3.12	—
SnO ₂	—	9.18	6.99	6.82	—	8.03	6.15	5.80	2.48	7.08
Sb ₂ O ₅	—	—	—	—	2.57	—	—	—	—	—
Сумма	99.47	101.38	99.22	99.94	99.53	99.15	100.10	100.08	98.73	101.91
Формульные коэффициенты, рассчитанные на 3 атома О										
Mg	0.016	—	—	—	—	—	—	—	0.024	0.015
Cu ²⁺	0.019	—	—	—	0.021	0.017	—	—	0.002	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al	—	—	—	0.013	0.038	—	0.016	—	0.070	—
Cr ³⁺	—	—	—	—	0.001	—	—	—	0.002	—
Mn ³⁺	0.012	0.008	—	—	—	—	—	0.008	—	—
Fe ³⁺	1.701	1.861	1.890	1.888	1.849	1.871	1.896	1.909	1.793	1.890
Ti	0.197	—	0.007	—	0.042	—	—	—	0.062	—
Sn	—	0.099	0.076	0.074	—	0.088	0.066	0.062	0.026	0.075
Sb ⁵⁺	—	—	—	—	0.025	—	—	—	—	—
ΣM	1.946	1.967	1.972	1.975	1.976	1.976	1.978	1.979	1.979	1.980
[vac]*	0.054	0.033	0.028	0.025	0.024	0.024	0.022	0.021	0.021	0.020

Примечание. * Количество катионных вакансий. Значения ниже предела обнаружения отмечены “—”.

этом гематите полностью находятся в виде Fe³⁺ и Mn³⁺. При таком расчете формул количество катионных вакансий составит до 0.054 на формулу в титансодержащем гематите, а для оловосодержащей разновидности будет достигать 0.033 (табл. 3). Такие значения не представляются нереально высокими, и исключать возможность реализации этой схемы изоморфизма в толбачинском гематите нельзя.

Таким образом, мы полагаем, что для толбачинского фумарольного гематита возможны оба кристаллохимических механизма вхождения олова в структуру: как схема

$\text{Sn}^{4+} + (\text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ (обобщенная схема по типу № 1), так и схема с участием катионных вакансий (№ 2) $3\text{Sn}^{4+} + [\text{vac}] \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}$, которая, судя по тому, что богатые оловом образцы гематита обычно одновременно содержат немало Mg и/или Cu, реализуется в меньшей степени.

Нами изучены концентрическая осцилляторная зональность и секториальность кристаллов фумарольного гематита. Разные зоны и сектора роста иногда заметно различаются по составу, и в первую очередь по содержанию олова. В некоторых случаях отдельные зоны в кристаллах гематита обогащены не только Sn, но еще Mg и/или Cu, в то время как другие зоны характеризуются более низкими содержаниями этих компонентов при повышенных концентрациях Ti, Cr и Al (табл. 2, ан. 9–11; рис. 3). Если говорить о секториальности, то оловом и магнием обогащаются пирамиды нарастания граней главного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$.

Ранее осцилляторная зональность кристаллов гематита, связанная с обогащением отдельных зон оловом, была отмечена лишь для минерала из россыпей Кэнэдиан Крик на Юконе (Barkov et al., 2008). По мнению авторов процитированной работы, она является следствием роста кристаллов гематита в открытой системе при диффузионном контроле. Столь ярко выраженное секториальное строение у кристаллов оловосодержащего гематита до наших исследований не отмечалось.

Олово в фумарольных системах Толбачика концентрируется не только в касситерите, но и в изоструктурных с ним минералах группы рутила (рутил — до 59.0, трипугит — до 11.7 мас. % SnO_2), в гематите (до 9.2 мас. % SnO_2), в боратах (юаньфулит и людвигит содержат до 3 мас. % SnO_2 ; Булах и др., 2021), в шпинелидах (купрошпинель — до 2.0 мас. % SnO_2) и в арсенатах [члены ряда юргенсонит-катиарсит: до 24 мас. % SnO_2 (Pekov et al., 2021); арсенатротитанит $\text{NaTi}(\text{AsO}_4)\text{O}$: 1.0 мас. % SnO_2 (Pekov et al., 2018a)]. Примесное олово замещает здесь как Ti^{4+} (рутил, Ti-арсенаты), так и Fe^{3+} (гематит, купрошпинель, MgFe^{3+} -бораты).

Медь — еще один примесный элемент, характерный для толбачинского гематита, но совершенно нетипичный для этого минерала из других геологических формаций. Впервые она установлена в гематите из базальтов Фарерских островов (Атлантический океан), который характеризуется высоким содержанием не только Cu (до 5.5 мас. % CuO), но и других компонентов: Ti (до 13.6 мас. % TiO_2), Mn (до 1.3 мас. % MnO) и Fe^{2+} (вычисленное по балансу зарядов количество — до 8.4 мас. % FeO; Jensen, 1985). Не исключено, что этот гематит сформировался при участии вулканического газа. Нами в гематите из отложений толбачинских фумарол зафиксировано чуть меньшее содержание CuO — до 4.7 мас. % (= 0.10 а. ф. Cu; табл. 1, ан. 4). Медь как правило входит в толбачинский гематит по гетеровалентной схеме № 1 с участием $(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+}$, и при этом схема $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ является новой для гематита. Кроме того, медь замещает железо совместно с сурьмой по схеме (№ 3) $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$, которая также ранее не была известна для гематита. Схема замещений с участием $M^{4+} = \text{Sn}, \text{Ti}$ является доминирующей. Изредка примеси Sn и Ti отсутствуют в медьсодержащем толбачинском гематите (табл. 2, ан. 3–5), и это дает основания полагать, что вхождение Cu^{2+} может осуществляться по-другому механизму, например, описанному для синтетического $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, легированного Cu, куда медь входит по схеме $3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + [\text{vac}]$, причем катионы Cu^{2+} занимают не только позиции Fe^{3+} , но и пустую октаэдрическую позицию в структуре гематита, формируя кластер из трех CuO_6 -октаэдров (Zhang et al., 2019). Аналогичная схема вхождения Mg в структуру гематита, $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + [\text{vac}]$, описана в работе (Berry et al., 2000).

Еще один примесный двухвалентный халькофильный компонент — цинк — зафиксирован в толбачинском гематите в небольшом количестве: 0.5 мас. % ZnO (0.01 а. ф. Zn:

табл. 1, ан. 4). Цинк — в целом нехарактерный примесный элемент для гематита. По экспериментальным данным, количество Zn в структуре гематита не превышает 2.9 ат. %, тогда как, например, для Mg эта цифра достигает 6 ат. %. Вхождение цинка в структуру сопровождается образованием кислородных вакансий (Ayub et al., 2001).

Примесь сурьмы впервые зафиксирована для обсуждаемого минерала: в литературе не удалось найти сведений о Sb-содержащем гематите. В природной системе Fe—Sb—O известны два двойных оксида — трипугит $\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4 = (\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_2$ (Hussak, Prior, 1897; Berleppsh et al., 2003) и шафарчикит $\text{Fe}^{2+}\text{Sb}_2^{3+}\text{O}_4$ (Krenner, 1921). Трипугит зафиксирован нами в фумароле Ядовитая в тесной ассоциации с гематитом (Сандалов и др., 2020). Мы полагаем, что в толбачинских фумаролах в высокоокислительной обстановке минералообразования (Pekov et al., 2018a) сурьма находится в минералах только в виде Sb^{5+} . Кроме того, кристаллохимически вероятно вхождение именно Sb^{5+} в октаэдрическую позицию в структуре гематита по причине сходства с Fe^{3+} по радиусам ионов: $\text{Sb}^{5+} = 0.60$, $\text{Sb}^{3+} = 0.76$, $\text{Fe}^{3+} = 0.645$ Å (Shannon, 1976). Сурьма, по нашему мнению, входит в гематит по гетеровалентной схеме № 3: $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$. Содержание сурьмы в гематите из фумарол Толбачика заметно колеблется: до 0.7 мас. % Sb_2O_5 (0.01 а. ф. Sb) для гематита из Арсенатной (табл. 2, ан. 3) и до 2.6 мас. % Sb_2O_5 (0.03 а. ф. Sb) из Ядовитой (табл. 1, ан. 9). Примечательно, что сурьма в отложениях толбачинских фумарол в основном концентрируется в оксидах (Sb_2O_5 , мас. %: до 52.5 — трипугит, до 35.0 — рутил, до 9.3 — касситерит, до 2.6 — гематит, до 0.4 — магнезиоферрит: наши данные), а среди минералов других классов сколь-либо значительная примесь Sb зафиксирована лишь в юргенсоните (до 4.9 мас. % Sb_2O_5 ; Pekov et al., 2021) и людвигите (до 1.8 мас. % Sb_2O_5 ; Булах и др., 2021).

Таким образом, нами обнаружены две новые химические разновидности гематита, в которых одновременно присутствуют в ощутимых количествах (целые мас. %) примеси Sn и Cu или же Sn, Cu и Sb.

В толбачинском гематите также отмечены примеси хрома (до 3.8 мас. % $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.08$ а. ф. Cr), алюминия (до 2.9 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.09$ а. ф. Al) и ванадия (до 0.3 мас. % $\text{V}_2\text{O}_3 = 0.01$ а. ф. V). Примеси этих элементов нередки для гематита в целом, а соответствующие оксидные минералы (эсколаит, корунд и карелианит) кристаллизуются в структурном типе гематита. Известно, что эти четыре минерала образуют между собой серии твердых растворов, но пределы смесимости в этих сериях разные. При температуре 900 °C реализуется полный ряд между гематитом и эсколаитом, а вхождение корундового компонента в гематит ограничено лишь 16 мас. % (Минералы, 1965; Sculley-Dean et al., 2023). Пара алюмосодержащий гематит + железосодержащий корунд может быть использована в качестве геотермометра. Так, в исследованном В.В. Шарыгиным гематите из пирометаморфических пород Хатрурима (Израиль), сформировавшихся, как и толбачинский фумарольный минерал, при высоких температурах и низком давлении, установлено до 8.6 мас. % Al_2O_3 , до 1.5 мас. % Cr_2O_3 и 1.0 мас. % V_2O_3 (Sharygin, 2019).

В существенных количествах в толбачинском гематите присутствуют примеси Ti, Mn и Mg. В гематите из палеофумарол Высоты 1004 установлено наиболее высокое содержание ильменитового компонента — до 10.1 мас. % TiO_2 (0.20 а. ф. Ti) и 6.9 мас. % FeO (0.15 а. ф. Fe^{2+}). Примесь титана является довольно типичной для гематита из разных геологических формаций (т.н. титаногематит содержит до 11.3 мас. % TiO_2), а при температурах 700–900 °C между гематитом и ильменитом существует непрерывная серия твердых растворов (Минералы, 1965; Lindsley, 1991). Титаносодержащий гематит был обнаружен в сублиматах из кварцевых трубок, помещенных в высокотемпературные окислительные фумаролы вулкана Колима (Мексика): он кристаллизовался из газа в

температурном интервале 450–828 °C (Taran et al., 2001). Марганец в толбачинском гематите предполагается по нашим расчетам разновалентным — в виде как Mn^{2+} , так и Mn^{3+} : до 1.1 мас. % MnO (0.02 а. ф. Mn^{2+}) и до 4.3 мас. % Mn_2O_3 (0.08 а. ф. Mn^{3+}). В гематите из других объектов, согласно литературным данным, отмечено до 17 мас. % Mn (Арденны, Бельгия: Минералы, 1965). Содержание MgO в толбачинском гематите достигает 4.3 мас. % (0.16 а. ф. Mg). Входят Ti , Mg и Mn^{2+} в толбачинский гематит в первую очередь в соответствии с обобщенной схемой замещений № 1: $M^{4+} + M^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$.

Учитывая обилие гематита в толбачинских фумаролах, можно заключить, что он является здесь ведущим минералом-концентратором Sb и Sn .

Образование гематита, в котором фиксируются значительные примеси халькофильных и других компонентов, определенно происходило эксгалационным путем, в результате осаждения из фумарольного газа, однако скорее всего и при участии газовой-метасоматических процессов изменения вмещающего фумарольные камеры базальта (Булах, 2023; Булах и др., 2023) при $t = 500–850$ °C. Источником халькофильных элементов (Cu , Zn , Sn , Sb) послужил вулканический газ, тогда как главным источником труднолетучих компонентов (Mg , Al , Cr , Ti) — базальт; источник Fe , Mn и V мог быть смешанным.

Существенные (целые мас. %) примеси халькофильных элементов — олова, сурьмы и меди — можно считать типоморфными для гематита из высокотемпературных фумарольных систем окислительного типа, минералообразование в которых характеризуется редким для природных объектов сочетанием трех факторов — температур выше 500 °C, атмосферного давления и очень высокой фугитивности кислорода. Четвертым важным фактором представляется газовый транспорт вещества при наличии богатого источника халькофильных элементов — в данном случае, вероятно, собственно вулканического очага. Можно ожидать находок гематита подобного состава и в высокотемпературных возгонах природных или техногенных угольных или колчеданных пожаров, где источником Sn , Sb и Cu могут служить обогащенные этими элементами угли или же непосредственно сульфидные руды.

Мартит в отложениях толбачинских фумарол

Генетический интерес представляют находки мартита, впервые установленного нами для фумарол Толбачика — в отложениях палеофумарол ЮФП Высоты 1004 и в инкрустациях двух активных фумарол Второго конуса СП БТТИ, в т.ч. Главной Теноритовой. В других фумаролах Второго конуса — Ядовитой и Арсенатной — мартит не обнаружен. Интенсивные процессы изменения базальта в ходе газового метасоматоза (Булах, 2023), сложное строение минеральных инкрустаций, широкое развитие псевдоморфных замещений одних минералов другими в этих двух крупных фумаролах — все это указывает на многостадийный процесс эксгалационного минералообразования в них. Это относится не только к магнетиту, но и к четким псевдоморфозам по нему, и может объяснить тот факт, что находки мартита сделаны лишь там, где фумарольное минералообразование характеризуется не таким интенсивным развитием. Толбачинский мартит представлен псевдоморфозами пластинчатого гематита по октаэдрическим кристаллам магнетита, реликтами которого установлены в них в результате термомагнитных исследований. Других модификаций Fe_2O_3 , в т.ч. маггемита, типичной промежуточной фазы в ходе мартитизации, особенно низкотемпературной (Dunlop, Özdemir, 1997; Gehring et al., 2009), здесь установить не удалось. В гематите, образующим эти мартитовые псевдоморфозы, иногда фиксируются примеси Al и Sn , а также наблюдаются включения магнезиоферрита с примесями Ni , Cu , Zn и франклинита, содержащего примесные Cu и Mn . Предположительно, эти включения и примеси характеризуют особенности состава магнетита — протоминерала псевдоморфоз. Находки мартита и релик-

тов магнетита в нем имеют важное значение для понимания процессов эволюции минералообразования в фумаролах Толбачика в части окислительно-восстановительного режима. Присутствие мартита четко говорит о том, что на ранних стадиях минералообразующая система была несколько более восстановительной (происходила кристаллизация магнетита) по сравнению с той высокоокислительной, продукты которой мы наблюдаем сейчас, и в которой магнетит заместился гематитом. Стоит отметить, что процесс мартитизации не является редким для поствулканических эксгальационных систем: наиболее ярким примером могут служить хорошо известные благодаря высокому музейно-коллекционному качеству образцов псевдоморфозы гематита по крупным четким кристаллам магнетита из фумарольных отложений палеовулкана Паюн-Матру (Патагония, Аргентина).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Толбачинский эксгальационный гематит содержит значительные примеси халькофильных элементов — Sn, Cu и Sb. Это типоморфный признак гематита, образовавшегося в вулканических фумаролах при сочетании высоких температуры и фугитивности кислорода с атмосферным давлением и газовым транспортом вещества; такие примеси нехарактерны для гематита из геологических объектов других генетических типов.

Для толбачинского гематита наиболее значима примесь олова: нами в нем зафиксировано до 9.2 мас. % SnO_2 , что является рекордом для гематита вообще. Эмпирическая

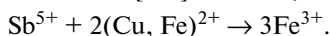
формула самого богатого Sn образца такова: $(\text{Fe}_{1.800}^{3+}\text{Sn}_{0.100}\text{Fe}_{0.092}^{2+}\text{Mn}_{0.008}^{2+})\Sigma_2\text{O}_3$.

В составе толбачинского гематита выявлено до 4.7 мас. % CuO — образец состава $(\text{Fe}_{1.767}^{3+}\text{Ti}_{0.105}\text{Cu}_{0.095}\text{Zn}_{0.011}\text{Sn}_{0.010}\text{Fe}_{0.009}^{2+}\text{Cr}_{0.003})\Sigma_2\text{O}_3$.

Впервые для гематита установлена существенная примесь сурьмы: до 2.6 мас. % Sb_2O_3 — образец состава $(\text{Fe}_{1.799}^{3+}\text{Fe}_{0.072}^{2+}\text{Ti}_{0.042}\text{Al}_{0.038}\text{Sb}_{0.026}^{5+}\text{Cu}_{0.022}\text{Cr}_{0.001})\Sigma_2\text{O}_3$.

Иногда халькофильные элементы входят в состав гематита вместе: так, нами найдены ранее неизвестные Sn-Cu- и Sn-Cu-Sb-содержащая разновидности этого минерала. В существенных количествах в толбачинском гематите присутствуют также примеси Ti, Mg, Mn, Al, Cr: до 10.1 мас. % TiO_2 (0.20 а. ф. Ti), до 4.3 мас. % MgO (0.16 а. ф. Mg), до 2.9 мас. % Al_2O_3 (0.09 а. ф. Al), до 3.8 мас. % Cr_2O_3 (0.08 а. ф. Cr^{3+}), а Mn предполагается по результатам расчета формул разновалентным: до 1.1 мас. % MnO (0.02 а. ф. Mn^{2+}) и до 4.3 мас. % Mn_2O_3 (0.08 а. ф. Mn^{3+}). В некоторых кристаллах гематита наблюдаются ярко выраженная секториальность и ритмическая концентрическая (осцилляторная) зональность: отдельные зоны обогащены Sn (иногда вместе с Mg и/или Cu), а в других зонах фиксируются более низкие концентрации этих элементов, но повышенные содержания Ti, Cr и Al.

Анализ соотношений компонентов в толбачинском гематите показывает, что вхождение в него примесных халькофильных элементов (иногда вместе с Ti, Mg и, возможно, Fe^{2+}) регулируется несколькими гетеровалентными схемами замещения:



Последняя изоморфная схема и схема $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ являются новыми для гематита.

Для меди в качестве второстепенного возможен и такой механизм замещения: $3\text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + [\text{vac}]$, при котором, как предполагается, часть катионов Cu^{2+} входит в вакантные октаэдры в структуре гематита.

По нашим оценкам, именно гематит является ведущим минералом-концентратом Sn и Sb в толбачинских фумаролах.

На кристаллы гематита в фумаролах Толбачика эпитактически нарастает целый ряд других оксидов — члены группы рутила (касситерит, рутил и трипунгит), шпинелиды (магнезиоферрит, ганит и купрошпинель) и корунд. Касситерит образует эмульсионную вкрапленность в кристаллах гематита (продукт распада Sn-содержащего гематита), частичные и полные псевдоморфозы по ним.

Кристаллизация богатого примесными компонентами фумарольного гематита происходила в температурном интервале 500–850 °С. Он формировался главным образом в результате прямого осаждения (десублимации) из фумарольного газа, но и при участии вещества, мобилизованного в ходе газовой-метасоматических изменений вмещающего фумарольные камеры базальта. Последний послужил источником труднолетучих компонентов (Mg, Al, Cr, Ti), тогда как вулканический газ привнес в систему халькофильные элементы: Sn, Sb, Cu, Zn. Для Fe, Mn и V нами предполагается смешанный источник.

В толбачинских фумаролах найден мартит — псевдоморфозы гематита по октаэдрическим кристаллам магнетита с его реликтами, присутствие которых надежно установлено терромагнитными исследованиями. Обнаружение мартита свидетельствует о повышении окислительного потенциала фумарольной минералообразующей системы со временем.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (Ф.Д.С. и И.В.П.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 637 с.

Булах М.О. Апобазальтовые газовые метасоматиты и сопряженная с ними эксгаляционная минерализация в фумарольных системах окислительного типа (на примере вулкана Толбачик, Камчатка). Дис. к.г.-м.н. М.: МГУ, **2023**. 382 с.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людовигит и юаньфулит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 6. С. 67–87.

Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Назарова М.А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 1. Процессы и продукты преобразования оливина // ЗРМО. **2023**. Т. 152. № 3. С. 1–36.

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

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Дунин-Барковская В.В. Постэруптивная деятельность Первого конуса БТТИ и современное вулканогенное формирование бокситов // Вулканология и сейсмология. **2007**. № 2. С. 55–77.

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

Минералы. Справочник. Под ред. Чухрова Ф.В. и Бонштедт-Куплетской Э.М. Т. II. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, **1965**. 342 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983**. 165 с.

Набоко С.И., Главатских С.Ф. Реликты постэруптивной активности 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**. № 5–6. С. 826–843.

Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Жегунов П.С. Медные, цинковые и Sn-содержащие оксиды группы шпинели в отложениях палеофумарол Южного поля горы 1004 (вулканический комплекс Толбачик, Камчатка) // Сборник тезисов XI Российской молодежной научно-практической Школы “Новое в познании процессов рудообразования”. М.: ИГЕМ РАН, **2022**. С. 230–233.

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

Сандалов Ф.Д., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Ксенофонтов Д.А., Жегунов П.С. Псевдобрукит из активных фумарол вулканического массива Толбачик (Камчатка). Состав и типохимизм минералов группы псевдобрукита // ЗРМО. 2023. Т. 152. № 2. С. 31–59.

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

Сандалов Ф.Д., Шипалкина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Сидоров Е.Г. Кристобалит и тридимит из отложений фумаролы Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка, Россия) // Вестник МГУ. Серия 4: Геология. 2021. № 2. С. 87–96.

Серафимова Е.К., Ананьев В.В. Оловосодержащий гематит горы 1004 (Толбачинский дол, Камчатка) // Постэруптивное минералообразование на активных вулканах Камчатки. Часть 1. Владивосток. 1992. С. 115–121.

Серафимова Е.К., Пономарев В.В., Игнатович Ю.А., Перетолчина Н.Н. Минералогия возгонов Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения // Бюлл. вулканологических станций. 1979. № 56. С. 162–179.

Hematite from Fumaroles of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia): Chemistry, Relationships with Associated Minerals, Morphological and Genetic Features

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

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

^bSchmidt Institute of the Physics of the Earth, RAS, Moscow, Russia

^cInstitute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

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

Hematite from fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) was studied in detail. There is characterized epitaxy of rutile-group minerals (cassiterite, rutile, and tripuhyte), oxide spinels (magnesioferrite, gahnite, and cuprospinel), and corundum on hematite. Fumarolic hematite contains significant admixtures of chalcophile elements: tin (up to 9.2 wt % SnO₂, the highest content known for natural hematite), copper (up to 4.7 wt % CuO), and antimony (up to 2.6 wt % Sb₂O₅) – which is a novel for this mineral. Other significant admixtures are represented by Ti, Mg, Mn, Al, and Cr. There were revealed previously unknown Sn-Cu- and Sn-Cu-Sb-bearing varieties of hematite and new for this mineral isomorphic schemes: $\text{Sn}^{4+} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Sb}^{5+} + 2(\text{Cu}, \text{Fe})^{2+} \rightarrow 3\text{Fe}^{3+}$. It is shown that in oxidizing-type fumaroles of Tolbachik hematite is the major concentrator of Sn and Sb. Hematite enriched in such admixtures was formed in the temperature range of 500–850 °C. Volcanic gas was the source of chalcophile elements (Sn, Sb, Cu, Zn), whereas a source of hardly volatile components (Mg, Al, Cr, Ti) was basalt surrounding fumarole chambers; a mixed source is suggested for Fe, Mn and V. The chalcophile specificity of admixed components is an indicative feature of fumarolic hematite. The finding of martite in Tolbachik fumaroles implies that the oxidizing potential increases in time during the fumarolic mineral formation.

Keywords: hematite, cassiterite, martite, tin, epitaxy, mineral indicator, isomorphism, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

- Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth, Planets and Space*. 2002. Vol. 54. P. 275–286.
- Almqvist B.S., Björk A., Mattsson H.B., Hedlund D., Gunnarsson K., Malehmir A., Högdahl K., Bäckström E., Marsden P. Magnetic characterization of magnetite and hematite from the Blötberget apatite-iron oxide deposits (Bergslagen), south-central Sweden. *Canad. J. E. Sci.* 2019. Vol. 56. N 9. P. 948–957.
- Ayub I., Berry F.J., Bilsborrow R.L., Helgason Ö., Mercader R.C., Moore E.A., Stewart S.J., Wynn P.G. Influence of Zinc Doping on the Structural and Magnetic Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 156. Iss. 2. P. 408–414.

Balić-Žunić T., Garavelli A., Jakobsson S.P., Jonasson K., Katerinopoulos A., Kyriakopoulos K., Acquafredda P. Fumarolic minerals: an overview of active European volcanoes. *Updates in Volcanology – From Volcano Modelling to Volcano Geology*. **2016**. P. 267–322.

Banerjee S.K. Magnetic properties of Fe-Ti oxides. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991**. P. 107–128.

Barkov A.Y., Martin R.F., Shi L., Le Barge W., Fedortchouk Y. Oscillatory zoning in stanniferous hematite and associated W- and Bi-rich minerals from Canadian creek, Yukon, Canada. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. N 1. P. 59–72.

Berlepsch P., Armbruster T., Brugger J., Criddle A.J., Graeser S. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. *Miner. Mag.* **2003**. Vol. 67. P. 31–46.

Berry F.J., Greaves C., Helgason Ö., McManus J., Palmer H.M., Williams R.T. Structural and magnetic properties of Sn-, Ti-, and Mg-substituted α -Fe₂O₃: A study by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **2000**. Vol. 151. N 2. P. 157–162.

Berry F.J., Greaves C., McManus J.G., Mortimer M., Oates G. The structural characterization of tin- and Titanium-doped α -Fe₂O₃ prepared by hydrothermal synthesis. *J. Solid State Chem.* **1997**. Vol. 130. N 2. P. 272–276.

Bindu K., Chowdhury P., Ajith K.M., Nagaraja H.S. Structural and magnetic studies of tin doped α -Fe₂O₃ (α -Sn_xFe_{2-x}O₃) nanoparticles prepared by microwave assisted synthesis. *AIP Conf. Proc.* **2016**. Vol. 1728. Iss. 1. Paper 020276.

Bulakh M.O. Apobasaltic gaseous metasomatites and associated exhalation mineralization in oxidizing fumarolic systems (on the example of Tolbachik volcano, Kamchatka). PhD thesis. Moscow: MSU, **2023**. 382 p. (in Russian).

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Ludwigite and yuafuliite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N 6. P. 67–87 (in Russian, English translation: Geol. Ore Dep. **2022**. Vol. 64. N 8. P. 607–621).

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Nazarova M.A. Basalt alteration in high-temperature oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). Part 1. Processes and products of olivine alteration. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 52. N 3. P. 1–36 (in Russian).

De Faria D.L.A., Lopes F.N. Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrat. Spectros.* **2007**. Vol. 45. N 2. P. 117–121.

Dunlop D.J., Özdemir Ö. Rock magnetism: fundamentals and frontiers. Cambridge University Press. **1997**. P. 45–82.

Fabrichny B.P., Lamykin E.V., Babeshkin A.M., Nesmeyanov A.N. Study of the Morin transition in hematite (α -Fe₂O₃) with tin impurities by the Mössbauer effect on ¹¹⁹Sn and ⁵⁷Fe. *Solid State Commun.* **1972**. Vol. 11. P. 343–348.

Frost B.R. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991**. P. 1–9.

Gehring A.U., Fischer H., Louvel M., Kunze K., Weidler P.G. High temperature stability of natural maghemite: a magnetic and spectroscopic study. *Geophys. J. Int.* **2009**. Vol. 179. N 3. P. 1361–1371.

Haggerty S.E. Oxide Textures – A Mini-Atlas. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991**. P. 129–220.

Hiraga R., Gomes O.D.F.M., Neumann R. Maghemite in Brazilian iron ores: quantification of the magnetite-maghemite isomorphic series by X-ray diffraction and the Rietveld method, and confirmation by independent methods. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 4. Paper 346.

Hussak E., Prior G.T. On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. *Miner. Mag.* **1897**. Vol. 11. N 53. P. 302–303.

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

Krenner J.A. Schafarzkit, ein neues mineral. *Zeitschrift für Kristallographie*. **1921**. Vol. 56. P. 198–200.

Lindsley D.H. Experimental studies of oxide minerals. In: *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Ed. by D.H. Lindsley. Reviews in Mineralogy. Vol. 25. De Gruyter. **1991**. P. 69–106.

Ling Y., Wang G., Wheeler D.A., Zhang J.Z., Li Y. Sn-doped hematite nanostructures for photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*. **2011**. Vol. 11. N 5. P. 2119–2125.

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

Machala L., Tuček J., Zboril R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review. *Chem. Mater.* **2011**. Vol. 23. N 14. P. 3255–3272.

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

Minerals. Reference book Eds. Chukhrov F.V. and Bonshtedt-Kupletskaya E.M. Vol. II. Pt. 2. Simple Oxides. Moscow: Nauka, **1965**. 342 p. (in Russian).

- Mücke A., Cabral A.R. Redox and nonredox reactions of magnetite and hematite in rocks. *Geochemistry*. **2005**. Vol. 65. N 3. P. 271–278.
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-Eruptive Metasomatism and Ore Genesis: Great Tolbachik Fissure Eruption of 1975–1976 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian).
- Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Relics of the post-eruptive activity at the old cones of the Tolbachik Dol (TD), Kamchatka. *J. Volcanolog. Seismol.* **1992**. Vol. 5–6. P. 66–86 (in Russian).
- Navrotsky A., Mazeina L., Majzlan J. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*. **2008**. Vol. 319. P. 1635–1638.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., 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. *Russ. Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.
- Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. P. 305–322.
- Pekov I.V., Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Vigasina M.F., Polekhovsky Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl_2O_4 , cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018b**. Vol. 8. N 11. P. 498.
- Raghavan V. Fe-O-Sn (Iron-Oxygen-Tin). *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**. Vol. 31. P. 372.
- Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Khanin D.A., Sidorov E.G. Cassiterite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka): chemical composition and morphogenetic features. *New Data on Minerals*. **2019**. Vol. 53. N 3. P. 60–70 (in Russian).
- Sandalov F.D., Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zhegunov P.S. Copper, zinc and Sn-bearing spinel-group minerals in fumarolic deposits of the South fumarolic field of the mount 1004 (the Tolbachik volcanic massif, Kamchatka). In: *Proceedings of XI Russian Youth Scientific and Practical School “New in the Knowledge of the Processes of Ore Formation”*. Moscow: IGEM RAS, **2022**. P. 230–233 (in Russian).
- Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Ksenofontov D.A., Zhegunov P.S. Pseudobrookite from active fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka). Chemistry of pseudobrookite-group minerals and its indicator role. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 2. P. 31–59 (in Russian).
- Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Britvin S.N. Rutile enriched in chalcophile elements (Sb, Sn, Te), and Ti-rich varieties of tripuyhute and cassiterite from sublimates of active fumaroles at the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 2. P. 22–41 (in Russian, English translation: *Geology of Ore Deposits*. **2021**. Vol. 63. N 7. P. 682–695).
- Sandalov F.D., Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Cristobalite and tridymite from the Arsenatnaya fumarole deposits (Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia). *Mosc. Univers. Geol. Bull.* **2021**. Vol. 76. P. 325–335.
- Scullett-Dean G., Hamilton J.L., Repina O., Brand H.E.A., Burton E.D., Saunders M., Santini T.C. Uptake and incorporation of Al, Cr, V, Zn and Mo in hematite: competition, synergies and influence on structural properties. *J. Hazard. Mater.* **2023**. Vol. 445. Paper 130630.
- Serafimova E.K., Ananiev V.V. Tin-bearing hematite of mountain 1004 (Tolbachinsky Dol, Kamchatka). In: *Post-eruptive Mineral Formation on Active Volcanoes of Kamchatka. Part 1. Vladivostok*, **1992**. P. 115–121 (in Russian).
- Serafimova E.K., Ponomarev V.V., Ignatovich Yu.A., Peretolchina N.N. Mineralogy of sublimates of the Northern Breakthrough of the Great Fissure Tolbachik Eruption. *Bulletin of Volcanological Stations*. **1979**. Vol. 56. P. 162–179 (in Russian).
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystal.* **1976**. A32. P. 751–767.
- Sharygin V.V. A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-linopyroxene pyrometamorphic rocks, Hatrurim Basin, Israel: mineral chemistry, genesis and formation temperatures. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. N 1. 123–135.
- Sharygin V.V., Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Belousov A.B., Abersteiner A. Copper-containing magnesioferrite in vesicular trachyandesite in a lava tube from the 2012–2013 eruption of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018**. V. 8. N 11. P. 514.
- 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.* **2020**. Vol. 32. N 1. P. 101–119.
- Sunagawa I., Flanders P.J. Structural and magnetic studies in hematite single crystals. *Philos. Mag.* **1965**. Vol. 11. N 112. P. 747–761.
- Taran Y.A., Bernard A., Gavilanes J.-C., Lunezheva 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. Volc. Geoth. Res.* **2001**. V. 108. P. 245–264.
- The Great Tolbachik Fissure Eruption Eds. S.A. Fedotov, Y.K. Markhinin. Cambridge University Press, New York, **1983**. 341 p.

Thompson R., Morton D.J. Magnetic susceptibility and particle-size distribution in recent sediments of the Loch Lomond drainage basin, Scotland. *J. Sediment. Res.* **1979**. Vol. 49. N 3. P. 801–811.

Tuček J., Machala L., Ono S., Namai A., Yoshikiyo M., Imoto K., Tokoro H., Ohkoshi S., Zboril R. Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron (III) oxide family. *Sci. Rep.* **2015**. Vol. 5. N 1. Paper 15091.

Verdugo-Ihl M.R., Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K.J., Courtney-Davies L., Gilbert S. Textures and U-W-Sn-Mo signatures in hematite from the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, South Australia: Defining the archetype for IOCG deposits. *Ore Geology Reviews.* **2017**. Vol. 91. P. 173–195.

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

Vergasova L.P., Filatov S.K., Dunin-Barkovskaya V.V. Posteruptive activity on the First Cone of the Great Tolbachik Fissure Eruption and recent volcanogenic generation of bauxites. *J. Volcanolog. Seismol.* **2007**. Vol. 1. P. 119–139.

Wang R.C., Yu A.P., Chen J., Xie L., Lu J.J., Zhu J.C. Cassiterite exsolution with ilmenite lamellae in magnetite from the Huashan metaluminous tin granite in southern China. *Mineralogy and Petrology.* **2012**. Vol. 105. P. 71–84.

Widatallah H.M., Gismelseed A.M., Yousif A.A., Al-Rawas A.D., Al-Omari I.A., Al-Tai S., Elzain M.E., Johnson C. Structural and magnetic analysis of the transformation of Sn-doped magnetite to Sn-doped hematite by mechanical milling. *J. App. Phys.* **2005**. Vol. 97. N 10. Paper 10J306.

Xu H., Lee S., Xu H. Luogufengite. A new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 711–719.

Yazgan E. Cassiterite (tin) mineralization related with Erciyes volcanic activities and the mode of formation of the hematite-cassiterite-yazganite-tridymite paragenesis and its implication for bronze alloys. In: *Proceedings of the 1st Kültepe International Meeting*, Kültepe, **2015**. P. 19–23.

Zhang J., Lau V.W., Liao C.Z., Wong K.W., Lee G.H., Zou F., Chang C.K., Sheu H.S., Kang Y.M. Controlling the valence state of Cu dopant in α -Fe₂O₃ anodes: effects on crystal structure and the conversion reactions with alkali ions. *Chem. Mater.* **2019**. Vol. 31. N 4. P. 1268–1279.

Zhang S., Hajiyan H., Hufnagel A.G., Kampmann J., Breitbach B., Bein T., Fattakhova-Rohfling D., Pentcheva R., Scheu C. Sn-Doped hematite for photoelectrochemical water splitting: The effect of Sn concentration. *Z. Physikal. Chem.* **2020**. Vol. 234. N 4. P. 683–698.

Zhu Q., Yu C., Zhang X. Ti, Zn co-doped hematite photoanode for solar driven photoelectrochemical water oxidation. *J. Energy Chem.* **2019**. Vol. 35. P. 30–36.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**НЕОТОКИТ ИЗ МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-III,
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН**© 2023 г. Д. чл. А. И. Брусницын¹, *, Г. С. Егоров¹¹*Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии,
переулок Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199115 Россия***e-mail: a.brusnitsin@spbu.ru*

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Неотокит — рентгеноаморфный водосодержащий силикат марганца — является характерным минералом слабометаморфизованных осадочных руд марганца месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Он встречается как в основной массе руд, где ассоциирует с гаусманнитом, тефроитом, карипилитом, фриделитом, пеннантитом, родохрозитом, кутнагоритом и некоторыми другими минералами, так и в составе секущих руды прожилков. В последнем случае выделения однородного неотокита достигают нескольких кубических сантиметров. Изучение таких крупных выделений неотокита позволили охарактеризовать современными аналитическими методами оптические, механические, термические свойства, ИК спектры и химический состав неотокита. Предполагается, что марганец в составе неотокита присутствует преимущественно (или даже полностью) в двухвалентной форме. Стехиометрия минерала с учетом результатов химического и термического анализов, а также данных ИК-спектроскопии соответствует идеальной формуле $\text{Mn}_7(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эта формула корректно отражает соотношения в неотоките кремния и марганца, наличие в минерале пакетов слоистой структуры и как минимум двух разных форм нахождения водорода: в виде (ОН)-групп и молекул H_2O . Приведенную формулу целесообразно принять как идеализированную для неотокита. Образование неотокита происходит при низких температурах в восстановительной обстановке. Такие условия реализуются либо при захоронении металлоносных отложений, содержащих в своем составе $\text{Mn-Si-H}_2\text{O}$ вещество (гель?), либо позднее при гидротермальном изменении уже сформированных марганцевых руд.

Ключевые слова: неотокит, минералы марганцевых руд, осадочные месторождения марганца, месторождение Ушкатын-III

DOI: 10.31857/S0869605523040020, **EDN:** YYICFG

ВВЕДЕНИЕ

Неотокит — рентгеноаморфный водосодержащий силикат марганца. В настоящее время он признается как минеральный вид, но нередко также рассматривается как гидратированное Mn-Si стекло или, иначе, как $\text{Mn-Si-H}_2\text{O}$ минералоид. Впервые неотокит отмечен Н. Норденшельдом на руднике Эрик-Эрст в Швеции (Nordenskiöld, 1849). Позднее для обозначения стекловидного Mn-Si вещества использовались также термины *пенвитит*, *стратопеит*, *виттингит*, *стуртит* и некоторые другие. Однако сопоставление физических характеристик и химического состава всех разновидностей “ Mn-Si стекла” показало их большое сходство. На основании этого за ним со-

хранено первоначальное название — *неотокит*, а все другие варианты упразднены (Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Strunz, Nickel, 2001).

Изучение неотокита методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие в нем разориентированных фрагментов слоистой структуры (Eggleton et al., 1983). По этим данным, строение неотокита на атомарном уровне представляет собой неплотную упаковку шарообразных обособлений (сфер) диаметром 50–100 Å, оболочка которых сформирована чередующимися слоями SiO₄-тетраэдров и MnO₆-октаэдров, а внутреннее пространство, по-видимому, заполнено гидратированным аморфным веществом или просто пустое. Сферы соединяются в физически изотропное вещество с пористостью порядка 10 об. %. Присутствие в неотоките фрагментов слоистой структуры подтверждается также и методом ИК-спектроскопии (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Chukanov, 2014). Поэтому иногда неотокит относят к слоистым силикатам структурного типа 1 : 1 (типа каолинита) (Strunz, Nickel, 2001).

Неотокит в целом не редкий минерал. В качестве второстепенного или акцессорного компонента он встречается в породах разного состава и генезиса, но подавляющая часть его находок связана с марганценосными залежами. Здесь неотокит образуется либо как продукт диагенетической коагуляции Mn–Si–H₂O геля, либо как поздняя гидротермальная фаза, либо (что редко и не всегда достоверно) как гипергенный минерал зоны окисления (Алексиев, 1960; Clark et al., 1978; Андрущенко и др., 1985; Рой, 1986; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000, 2013; Брусницын, Чуканов, 2001; Брусницын и др., 2018). Во всех случаях аморфное состояние неотокита и появление у него лишь фрагментов слоистой кристаллической структуры объясняется несоизмерностью крупных MnO₆-октаэдров и мелких SiO₄-тетраэдров, которое не удается скомпенсировать в ситуации, когда минералообразование происходит при низких температурах, с большой скоростью и при высоком пересыщении материнского раствора.

Несмотря на частое упоминание неотокита в составе марганцевых пород, публикации, посвященные непосредственно ему, единичны. Во многом это связано с тем, что неотокит, как правило, представлен мелкими стекловатыми обособлениями, неравномерно рассеянными среди минералов основной массы пород или же слагающими тонкие прожилки. Изучать такие агрегаты трудно, а получаемая информация обычно отрывочна и не всегда корректна. Поэтому редкие находки крупных выделений неотокита заслуживают особого внимания. Такие скопления неотокита обнаружены нами в марганцевых рудах месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Неотокит (под названием пенвитит) здесь отмечался уже первыми исследователями как один из распространенных минералов, местами как “основная составная часть руд” (Каюпова, 1974). Результаты наших работ в целом подтверждают эти данные. Более того, в 2018 г. нами были найдены образцы с жилами однородного неотокита размером до нескольких сантиметров в длину и до 1 см по мощности. Этот материал дал возможность уточнить современными аналитическими методами физические характеристики и химический состав неотокита. Кроме того, изучение неотокитсодержащих ассоциаций минералов позволило оценить некоторые условия образования марганцевых руд.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западнее г. Караганда, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное — здесь в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизо-

ванные гидротермально-осадочные руды марганца и железа (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021б).

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

Железные и марганцевые руды представляют собой мелкозернистые породы линзовидно-полосчатой и слоистой текстур. Железные руды сформированы гематитом, кальцитом и кварцем и небольшими количествами альбита, мусковита, барита, апатита, тилазита, пирита и галенита. Марганцевые руды по набору главных минералов делятся на два типа (названия даны по рудным минералам, представляющим интерес как источник марганца): гаусманнитовые и браунитовые (Каюпова, 1974; Брусницын и др., 2021а). Главными минералами гаусманнитовых руд являются гаусманнит, родохрозит, кальцит, тефроит, марганцевые члены группы гумита (сонолит и аллеганит) и фриделит, второстепенными — гематит, якобит, кариопилит, клинохлор и пеннантит. Браунитовые руды сложены преимущественно браунитом и кальцитом, местами с кварцем и альбитом, а к типичным второстепенным минералам относятся гематит, кутногорит, родохрозит, парсеттенсит, каюповайт, фриделит, пеннантит, родонит, манганаксинит и калиевый полевой шпат.

Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма ($T = 250 \pm 50$ °C, $P = 2 \pm 1$ кбар) металлоносных отложений, сложенных оксидами железа и марганца, карбонатным материалом “фоновых” осадков, с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Различия в минеральном составе марганцевых руд определяются неодинаковым содержанием в исходных осадках реакционноспособного органического вещества (ОВ). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) — в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет микробной деструкции захороненного в осадках ОВ (Брусницын и др. 2020, 2021а).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы для исследований. Образцы для работы были отобраны авторами в 2018 г. Опробование производилось в юго-западной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающей пачку железо- и марганценосных отложений. Всего изучено более 100 образцов руд, в том числе около 10 образцов, содержащих неотоки. Методами оптической и электронной микроскопии исследованы все образцы. Детально, с использованием всех аналитических методов, изучен неотоки из крупной жилы, секущей гаусманнитовые руды (обр. Уш318-113).

Минералогическое изучение образцов. Использован комплекс традиционных методов исследования вещества: оптическая микроскопия в проходящем и отраженном свете, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, сопряженная с энергодисперсионным рентгеноспектральным анализом, термические (ДСК и ТГ) анализы и ИК-спектроскопия.

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

Рентгенофазовые анализы, терморентгенография, термический анализ и ИК-спектроскопия образцов выполнены в РЦ СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Mini Flex II с CuK_α -излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 2θ от 5° до 60° при скорости $2\theta/\text{мин}$. Аналитик Г.С. Егоров. Терморентгенография выполнена с помощью высокотемпературной камеры Rigaku “SHT-1500” с резистивным нагревателем. Нагревание проходило в воздушной среде до температуры 900°C , до температуры 500°C шаг нагревания составлял 100°C , при более высоких — 20°C . Регистрация фаз проходила с помощью встроенного дифрактометра с Со-анодом. Аналитик М.Г. Кржижановская.

Изучение поведения образца при нагревании (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ) выполнено с помощью прибора Netzsch “STA 449 F3” в платиновом тигле. Съемка образцов проведена в диапазоне $30\text{--}1200^\circ\text{C}$ в атмосфере при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Аналитики Г.С. Егоров, О.Г. Бубнова.

ИК-спектроскопическое исследование проведено на спектрофотометре Bruker “Vertex 70”. Пробоподготовка состояла в создании таблеток — смеси порошка KBr (200 мг) и неотокита (2 мг). Условия съемки: спектры пропускания, 64 скан/с, разрешение 2 см^{-1} . Обработка данных проводилась в программе Opus. Аналитики Г.С. Егоров, О.Г. Бубнова.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ассоциация и морфология выделений неотокита. На месторождении Ушкатын-III неотокит встречается исключительно в гаусманнитовых рудах и не был установлен в ассоциации с браунитом. В типичных (преобладающих на месторождении) разновидностях гаусманнитовых руд неотокит является относительно редким минералом, содержание которого, как правило, не превышает 1–3 об. %. В основной массе таких руд неотокит образует неправильные по очертаниям изометричные обособления, заполняющие пространство между зернами родохрозита, кальцита, гаусманнита, пеннантита, карнопилита, тефроита и некоторых других минералов (рис. 1, а и б). Судя по структурам минеральных агрегатов, неотокит здесь образуется одним из последних, либо цементируя существующие на тот момент поры, либо отчасти замещая более ранние силикаты, развиваясь преимущественно по границам их зерен. Помимо основной массы руд, неотокит присутствует и в составе поздних прожилков, размеры которых чаще всего не превышают 0.3 мм по толщине и 3 см по протяженности. Местами по неотокиту (как из основной массы пород, так и из прожилков) развиваются пластинки фриделита и причудливые капиллярные дендриты родохрозита. Замещение неотокита особенно четко проявлено в поздних прожилках (рис. 1, в–е).

Помимо рассмотренных выше, на месторождении Ушкатын-III установлена относительно редкая разновидность гаусманнитовых руд, в которых содержание неотокита достигает уровня главных породообразующих минералов, составляя до 20 об. %. Она представляет собой скрытокристаллическую породу темно-коричневого цвета с неравномерно-пятнистой, неясно-полосчатой, иногда прожилково-сетчатой текстурой (рис. 2). Основная масса сложена гаусманнитом, неотокиком, кариопилитом, тефроитом, родохрозитом и кутногоритом; второстепенными и акцессорными минералами являются гематит, якобит, рутил, церианит-(Ce), пеннантит, тальк, кальцит, барит и саркинит. Таким образом, минеральный состав данных руд в целом соответствует типичным гаусманнитовым рудам месторождения, но с добавлением неотокита. Обогащенные неотокиком руды обладают неоднородными структурами со сложными и неоднозначно интерпретируемыми пространственно-возрастными взаимоотношениями между минералами. Местами строение минеральных агрегатов можно рассматривать как результат замещения более раннего неотокита марганцевым серпентином – кариопилитом (рис. 3, а и б). Но, в смежных участках подобные соотношения хоть и не исключены, но вовсе не очевидны. Особенно сложная картина наблюдается там, где руда сложена тремя и более минералами (рис. 3, в–е). Неотокит здесь может быть, как реликтовой фазой, по которой развивается кариопилит, так и, наоборот, самой поздней, замещающей более ранний кариопилит. В этом случае тонко-сетчатые выделения кариопилита в неотоките следует считать реликтами исходной спутано-чешуйчатой массы марганцевого серпентина в новообразованной стекловатой фазе. Кроме того, в этих же рудах развивается сеть поздних прожилков, которые часто практически нацело сложены неотокиком, а в качестве второстепенных минералов содержат родохрозит, барит и саркинит. Именно здесь встречены прожилки максимальных размеров, на материале которых получены основные характеристики ушкатынского неотокита.

Физические свойства. В образцах неотокит узнается по характерному стекловатому облику. Цвет минерала варьирует от насыщенного красновато-коричневого до светло-желтого, на воздухе окраска постепенно темнеет и переходит в черную, что свидетельствует об окислении марганца. В неоокисленных образцах неотокит просвечивает, в тонких сколах прозрачен, блеск жирный. Минерал мягкий, хрупкий, излом раковистый. В проходящем свете неотокит светло-желтый, иногда наблюдается неравномерно-облачное распределение оттенков окраски. Неотокит чаще всего оптически изотропный, но местами проявлено очень слабое двупреломление, показатель преломления варьирует от 1.425 в темно-коричневых участках до 1.488 в светло-коричневых. В шлифах практически всегда хорошо заметны многочисленные трещины синерезиса.

Результаты термического анализа. Предыдущие исследователи отмечали на кривой ДТА неотокита (пеннитита) два термических эффекта – эндотермический с пиком на 150 °C и экзотермический с пиком на 800 °C (Каюпова, 1974). Наши исследования уточнили эти данные.

Для кривой ДСК изученного неотокита (рис. 4) характерен, прежде всего, интенсивный и широкий эндотермический пик с $T_{\max} = 130$ °C, свидетельствующий о наличии в минерале слабосвязанных молекул кристаллизационной воды, а также два узких пика, обусловленные фазовыми трансформациями вещества: экзотермический с $T_{\max} = 791$ °C и эндотермический с $T_{\max} = 1098$ °C. Первый из них связан с образованием браунита, а второй, по-видимому, родонита или близкого к нему силиката (Минералы, 1992). Появление браунита подтверждено методом терморентгенографии. Характерные для этого минерала диагностические рефлексы $d(\text{\AA})/I$: 3.49/15, 2.70/100, 2.35/20, 2.15/15, 1.66/30 и 1.42/15 проявляются на дифрактограмме прогретого неотокита начиная с температуры 740 °C и очень четко идентифицируются при температурах 800 °C и выше. На кривой ТГ неотокита фиксируется скачкообразная потеря массы при $T_{\max} = 130$ °C (–4%) и $T_{\max} = 1098$ °C (–1%), а кроме того, в интервале $T = 200$ –600 °C наблюдается постепенная потеря массы (–5.5%), отражающая удаление молекуляр-

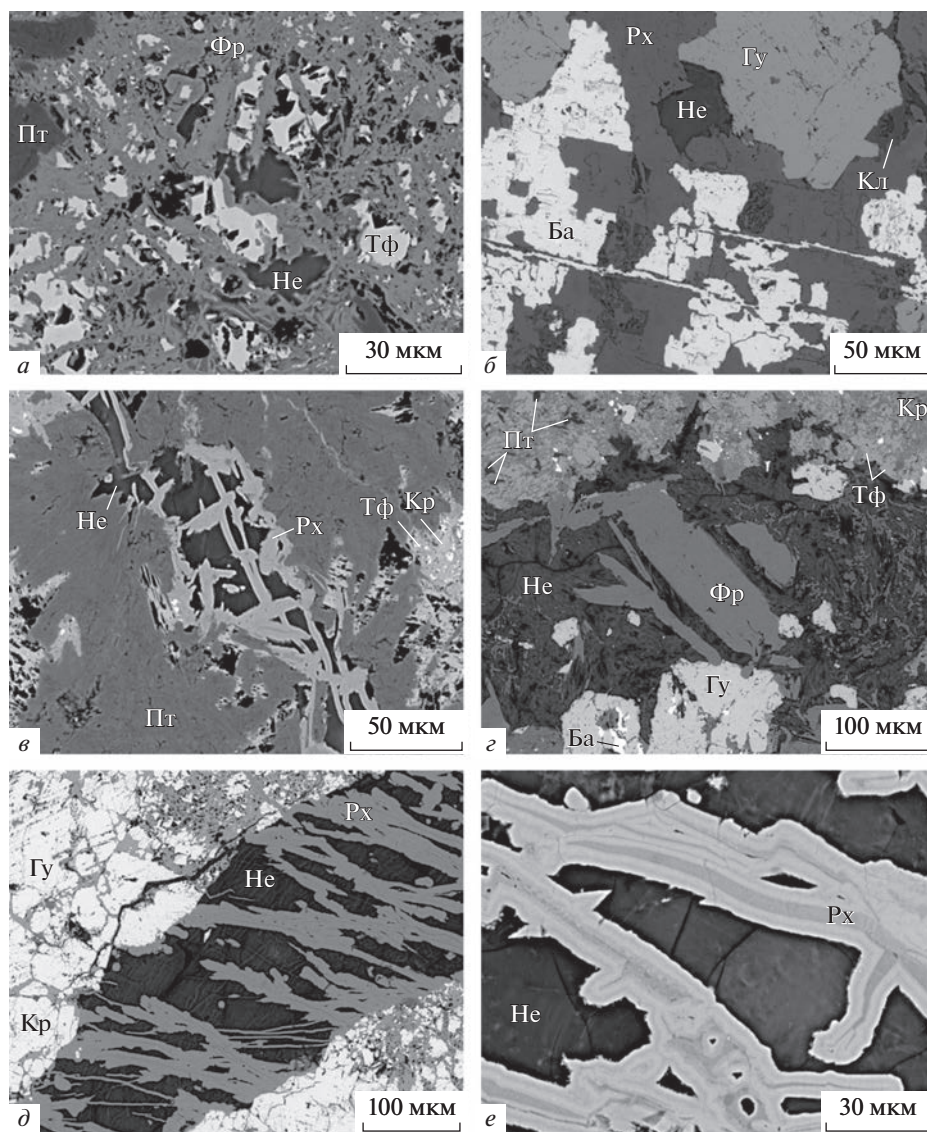


Рис. 1. Морфология выделений неотокита в типичных разновидностях гаусманнитовых руд.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах. Представлены разновидности гаусманнитовых руд с низкими содержаниями неотокита: *а* и *б* – минералы основной массы породы, неправильные по форме обособления неотокита в тефроит-фриделитовом (*а*) и гаусманнит-родохрозитовом (*б*) агрегатах; *в–е* – минералы поздних прожилков: *в* – нитевидные выделения родохрозита в неотокитовом прожилке, секущем скопления пеннантита; *г* – пластинчатые кристаллы фриделита в неотокитовом прожилке, развивающемся в основной массе породы, сложенной пеннантитом, кариопилитом, тефроитом и гаусманнитом; *д* и *е* – дендритовидные капиллярные выделения родохрозита в неотокитовом прожилке, секущем кариопилит-гаусманнитовую массу: *д* – общий вид, *е* – деталь. Градации серого цвета родохрозита отражают вариации содержания в минерале марганца и кальция (более светлые зоны содержат больше марганца, чем более темные). *Минералы:* Гу – гаусманнит, Тф – тефроит, Кр – кариопилит, Фр – фриделит, Пт – пеннантит, Не – неотокит, Кл – кальцит, Рх – родохрозит, Ба – барит.

Fig. 1. Morphology of neotocite aggregates from typical varieties of hausmannite ores.

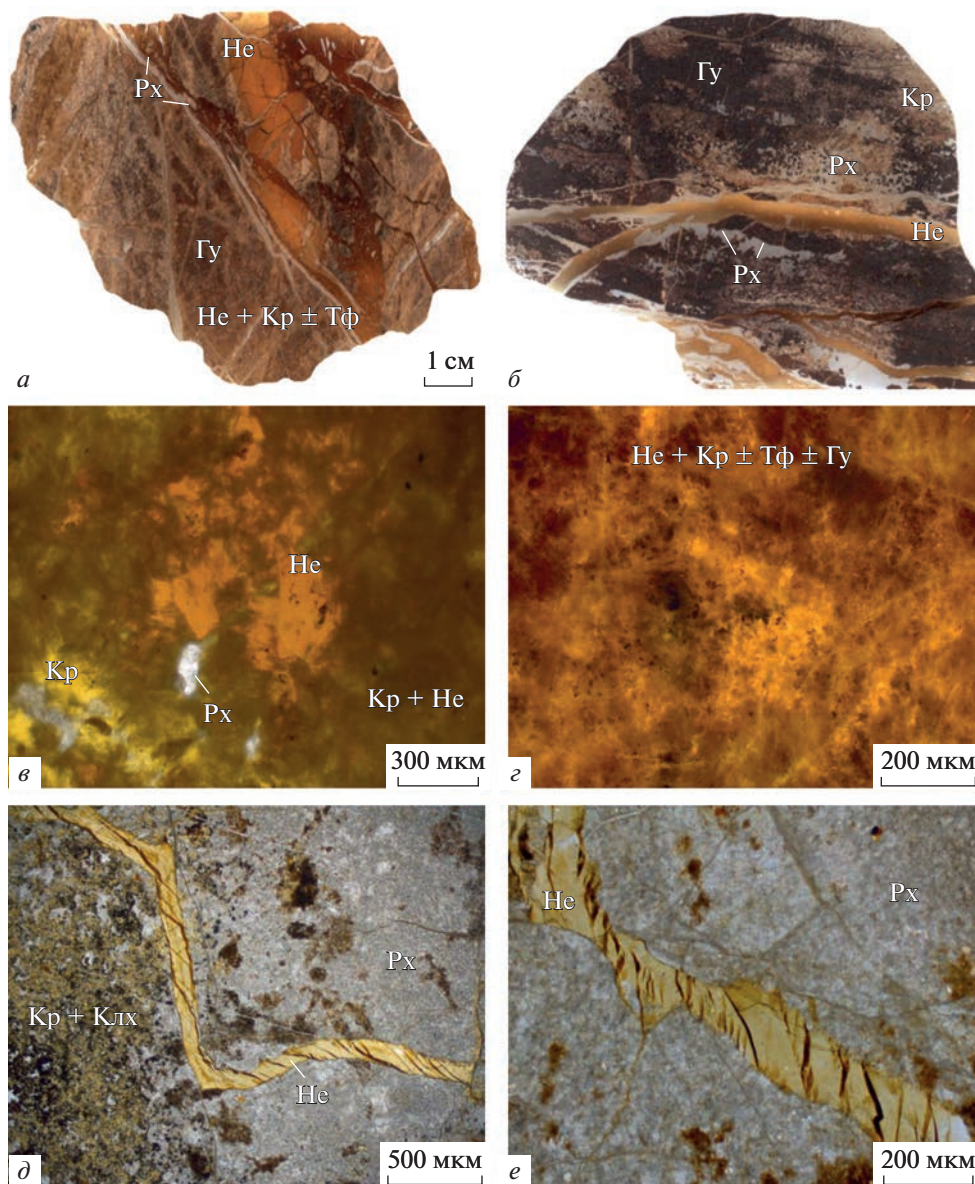


Рис. 2. Морфология выделений неотокиита в обогащенных этим минералом разновидностях гаусманнитовых рудах.

Фотографии: *a* и *б* – образцов в одном масштабе; *в–е* – шлифов без анализатора. *a–г* – разновидности гаусманнитовых руд с высокими содержаниями неотокиита. *a* – основная масса породы сложена неотокиитом и карипилитом с включениями тефроита и гаусманнита, в правой верхней части кадра видно линзовидно-жилльное обособление однородного неотокиита; *б* – прожилки неотокиита в гаусманнитовой руде; *в* и *г* – стекловато-скрытокристаллическая основная масса породы, сложенная преимущественно неотокиитом и карипилитом; *д* и *е* – неотокиитовые прожилки в родохрозитовой массе. *Минералы*: Гу – гаусманнит, Тф – тефрит, Кр – карипилит, Клх – клинохлор, Не – неотокиит, Рх – родохрозит.

Fig. 2. Morphology of neotocite segregations in hausmannite ores with high contents of this mineral.

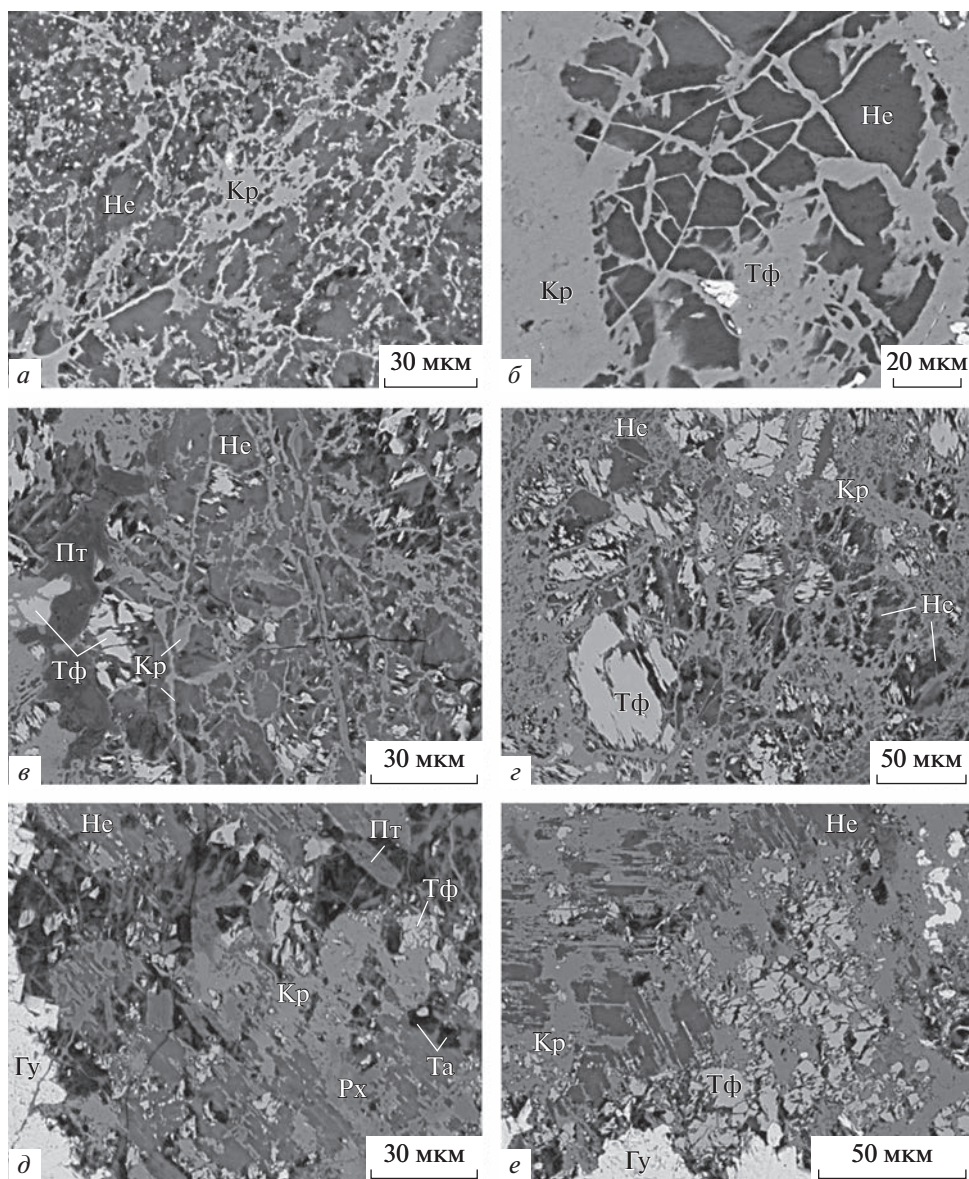


Рис. 3. Взаимоотношения между минералами в обогащенных неотокитом разновидностях гаусманнитовых руд.

Фотографии аншлифов в отраженных электронах. Представлены разновидности руд с высокими содержаниями неотокита (см. образцы и шлифы на рис. 2, *a–г*). *a* и *б* – паутинообразные (*a*) и сетчатые (*б*) выделения кариопилита (светлый) в неотоките (темный); *в–е* – основная масса породы, сложенная неотокитом, кариопилитом, тейфроитом, гаусманнитом, пеннантитом и тальком. На фотографиях *a–в* создается впечатление, что сетчатые выделения кариопилита развивается по неотокиту, но на фотографиях *г–е* такие взаимоотношения между этими минералами не очевидны. *Минералы*: Гц – гаусманнит, Тф – тейфроит, Кр – кариопилит, Пт – пеннантит, Та – тальк, Нц – неотокит, Рх – родохрозит.

Fig. 3. Mutual relations between minerals in neotokite-enriched varieties of hausmannite ores.

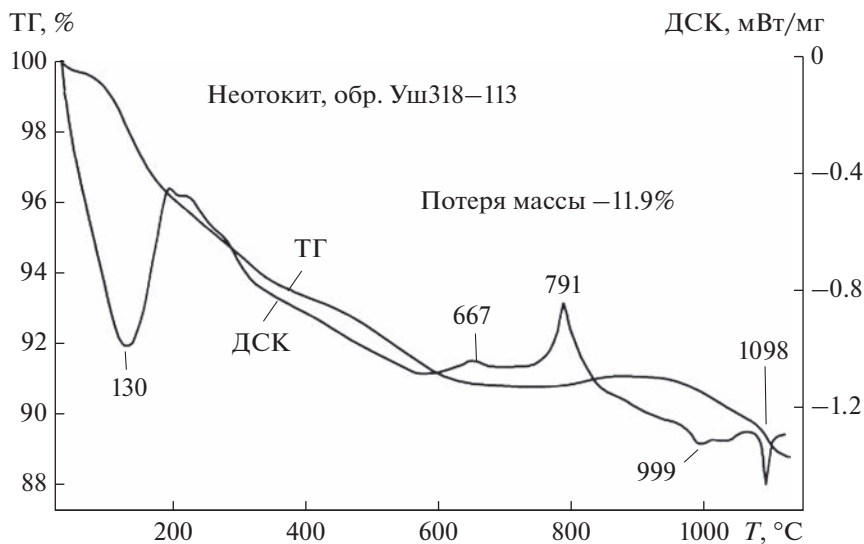


Рис. 4. Результаты термического анализа неотокита: ДСК и ТГ кривые.

Fig. 4. Results of thermal analysis of neotocite: DSC and TG curves.

ной воды (в этом же интервале температур на кривой ДСК фиксируется отчетливый пологий наклон). Общее снижение массы пробы при ее нагреве от 20 до 1020 °C составила 11.90 мас. %.

Инфракрасная спектроскопия. В ИК-спектре неотокита присутствуют несколько полос поглощения различной интенсивности (рис. 5). Положение основной, наиболее интенсивной полосы поглощения при 1018 см^{-1} (валентные колебания Si—O связей) соответствует стехиометрии анионного радикала слоистых силикатов $\text{O} : \text{Si} = 2.6 \pm 0.1$ (Чуканов, 1995; Chukanov, 2014). Полосы при 3450 и 1637 см^{-1} свидетельствуют о наличии в минерале слабосвязанной кристаллизационной (или цеолитной) воды, а полоса при 3636 см^{-1} — ОН-групп. Полосы поглощения воды широкие и асимметричные, что может свидетельствовать о многообразии позиций и форм ее нахождения в неотоките. Близкие к полученным нами ИК-спектры характерны и для неотокита из других месторождений, а также для серии слоистых силикатов, в частности карриопилита, парсеттенсита, стильпноелана, смектитов (сапонита, сауконита), шамозита и некоторых других. Подобное большое сходство ИК-спектров неотокита и слоистых силикатов отмечалось и предыдущими исследователями (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992; Povondra, 1996; Брусницын, 2000; Chukanov, 2014).

Рентгенографические характеристики. Дифрактограмма ушкатынского неотокита содержит пять широких диффузных пиков с максимумами в областях 4.3 , 3.7 , 2.76 , 2.56 и 1.61 Å (рис. 6). На рентгенограммах неотокита из других месторождений также отмечалось наличие от трех до шести плохо выраженных максимумов, интенсивность которых обозначалась как “низкая” или “очень низкая”, а межплоскостные расстояния трех наиболее интенсивных равны 3.5 , 2.6 и 1.6 Å (Wheland, Goldich, 1961; Clark et al., 1978; Минералы, 1992). Наряду с данными ИК спектроскопии это указывает на то, что атомарная структура неотокита не является полностью аморфной, а содержит фрагменты молекулярных пакетов. Дифракционные картины подобного типа наблюдают-



Рис. 5. ИК-спектры неонокита (а–г) и кариопилита (д).

Источники информации: а–г и д – наши данные (настоящая работа; Брусницын, 2000, 2013; Брусницын и др. 2000), г – данные Н.В. Чуканова (Chukanov, 2014).

Fig. 5. IR spectra of neotocite (a–d) and caryopilite (e).

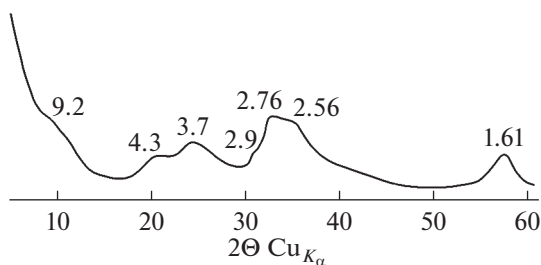


Рис. 6. Порошковая рентгенограмма неотокита.

Приведены данные для обр. Уш318-113. Цифрами над пиками отмечены межплоскостные расстояния в Å.

Fig. 6. Power X-ray diffraction data of a neotocite.

ся у неупорядоченных минералов из группы асболана и у некоторых других гидроксидов марганца (Чухров и др., 1989).

Благодаря крутому горбообразному поднятию уровня рентгеновского фона в интервалах углов $2\theta = 20^\circ\text{--}28^\circ$ и, особенно, $30^\circ\text{--}38^\circ$ присутствие неотокита удастся зафиксировать даже в полиминеральных образцах.

Химический состав изученного неотокита достаточно стабилен и характеризуется высокими содержаниями кремния и марганца и низкими — алюминия, магния, кальция и натрия (табл. 1). Сумма $\text{SiO}_2 + \text{MnO}^{\text{общ}}$ составляет около 85 мас. %, а общее количество остальных компонентов — менее 3 мас. %. Среди элементов-примесей преобладают магний (до 1.5 мас. % MgO) и кальций (до 1.1 мас. % CaO). Во всех анализах концентрация железа оказалась ниже порога чувствительности энергодисперсионного детектора. Существенных различий между неотокитом основной массы пород и прожилков не установлено. Интересно, что при практически одинаковых соотношениях катионов, изображения неотокита основной массы породы в обратно-рассеянных электронах часто имеют “облачный” рисунок с неравномерным распределением неправильных по форме участков, отличающихся насыщенностью серого цвета. Скорее всего, такие участки различаются содержанием воды и/или имеют разную плотность, что вполне возможно в стекловатых фазах.

Как наиболее представительный следует принять состав наиболее полно изученного неотокита, слагающего крупный прожилок в образце Уш318-113. С учетом данных термического и химического анализов этот неотокит характеризуется следующим содержанием компонентов (среднее из 4 анализов № 4—7 в табл. 1, мас. %): SiO_2 — 43.13, Al_2O_3 — 0.32, $\text{MnO}^{\text{общ}}$ — 41.54, MgO — 1.39, CaO — 0.90, Na_2O — 0.27, H_2O — 11.90, сумма — 99.45.

Марганец в минерале, скорее всего, находится преимущественно (или даже полностью) в двухвалентном состоянии. Об этом свидетельствуют несколько независимо полученных фактов: 1) близкая к 100 мас. % сумма содержаний оксидов элементов (включая H_2O) в приведенном выше химическом составе минерала; 2) наблюдаемое изменение окраски неотокита на воздухе, которое очевидно вызвано окислением изначально двухвалентного марганца; 3) нахождение неотокита исключительно в гаусманнитовых рудах в ассоциации с минералами, устойчивыми в восстановительных условиях при низкой фугитивности кислорода — с кариопилитом, родохрозитом, тефроитом и гаусманнитом; в восстановительных средах марганец входит в состав силикатов практически всегда в двухвалентной форме; 4) замещение неотокита родохрозитом, что возможно только в восстановительных обстановках при отсутствии в среде

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и коэффициенты в эмпирических формулах неотокита
Table 1. Chemical composition (wt %) and coefficients of the crystal empirical formulae of neotocite

Компо- ненты	Обр. Уш318-113							Обр. Уш318-116						
	Основная масса породы			Прожилок				Основная масса породы				Прожилок		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	42.84	43.22	43.35	43.36	43.49	42.97	42.69	43.52	42.81	42.40	44.4	43.61	43.14	43.51
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.33	0.40	0.30	0.24	0.57	0.45	0.32	0.27	0.50	0.44	0.45
MnO*	41.65	41.90	42.69	41.69	41.8	41.18	41.50	43.07	43.04	42.4	43.02	41.45	41.2	41.31
MgO	1.46	1.32	1.35	1.29	1.40	1.39	1.49	1.18	0.82	0.88	0.87	0.97	0.97	1.06
CaO	0.80	0.73	0.82	0.94	0.85	0.94	0.86	0.93	0.8	0.93	1.07	1.12	1.01	1.03
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.30	0.29	0.31	0.18	0.00	0.14	0.14	0.26	0.33	0.27	0.32
Сумма	86.75	87.17	88.21	87.91	88.23	87.09	86.96	89.27	88.06	87.07	89.89	87.98	87.03	87.68
Коэффициенты в формулах (рассчитаны на 46 зарядов)														
Si	7.95	7.98	7.93	7.93	7.92	7.93	7.91	7.87	7.88	7.89	7.96	7.95	7.96	7.96
Al	0.00	0.00	0.00	0.07	0.09	0.07	0.05	0.12	0.10	0.07	0.06	0.11	0.10	0.10
Сумма IV**	7.95	7.98	7.93	8.00	8.01	7.99	7.96	7.99	7.97	7.96	8.01	8.06	8.05	8.06
Mn	6.53	6.54	6.60	6.44	6.43	6.42	6.49	6.58	6.69	6.67	6.52	6.39	6.42	6.39
Mg	0.41	0.37	0.37	0.35	0.38	0.38	0.41	0.32	0.23	0.25	0.23	0.27	0.27	0.29
Сумма VI**	6.94	6.90	6.97	6.80	6.82	6.81	6.91	6.90	6.92	6.91	6.75	6.65	6.69	6.68
Ca	0.16	0.14	0.16	0.18	0.17	0.19	0.17	0.18	0.16	0.19	0.21	0.22	0.20	0.20
Na	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10	0.11	0.06	0.00	0.05	0.05	0.09	0.12	0.10	0.11
Сумма	0.16	0.14	0.16	0.29	0.27	0.30	0.24	0.18	0.21	0.24	0.30	0.34	0.30	0.32

Примечание. Приведены анализы неотокита из тех разновидностей гаусманнитовых руд, где этот минерал является главным. * — весь марганец принят как двухвалентный. ** — суммы компонентов, для которых предполагается тетраэдрическая и октаэдрическая координация соответственно.

свободного кислорода. В насыщенной кислородом среде (например, в зоне окисления руд) родохрозит и неотокит неустойчивы и быстро замещаются оксидами Mn^{3+}/Mn^{4+} .

Несмотря на стекловатое строение неотокита, соотношение кремния и марганца в нем в большинстве случаев в пересчете на атомные количества близко к Si : Mn $\approx$ 1 : 1. Это нашло отражение в написании идеальных формул неотокита, для которых ранее было предложено два варианта: $Mn^{2+}(SiO_3)_n \cdot nH_2O$ (Clark et al., 1978; Минералы, 1992) и $Mn_4^{3+}(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot nH_2O$ (Strunz, Nickel, 2001; Кривовичев 2018, 2021). Согласно последней формуле, в составе неотокита преобладает трехвалентный марганец, что, как было отмечено выше, маловероятно. Более корректный вариант данной формулы должен иметь следующий вид: $Mn_4^{2+}(Si_4O_{10})(OH)_4 \cdot nH_2O$. Но, в любом случае представленные выше формулы отражают равные атомные количества кремния и марганца в неотоките. Однако, в действительности это не так: кремния в неотоките всегда немного больше, чем марганца. На данное обстоятельство обращали внимание практически все исследователи неотокита (Clark et al., 1978; Eggleton et al., 1983; Брусницын, 2013), но соответствующие уточнения формулы минерала до сих пор не были сделаны.

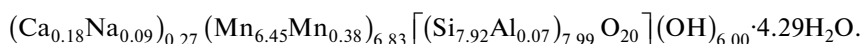
Полученные нами данные показывают, что величина отношения (Si + Al) : (Mn + Mg) в неотоките имеет близкое к нормальному распределение и варьирует от 0.95 до 1.40 (рис. 6). При этом большая часть составов (71%) попадает в намного более узкий ин-

тервал — от 1.10 до 1.25, а средняя величина составляет 1.18. Последние три цифры очень близки к значениям отношения Si : Mn равным 20 : 18, 20 : 16 и 20 : 17 соответственно. Преобразуя эти значения в кристаллохимические формулы, учитывая присущее слоистым силикатам атомное отношение O : Si = 2.5, равенство положительных зарядов катионов и отрицательных зарядов анионов, а также наличие в неотоките по меньшей мере двух форм водородсодержащих групп, получаем:

Атомные соотношения Si : Mn	Идеализированные формулы	
	полный вариант	сокращенный вариант
20 : 18	$\text{Mn}_{18}(\text{Si}_{20}\text{O}_{50})(\text{OH})_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_9(\text{Si}_{10}\text{O}_{25})(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
20 : 17	$\text{Mn}_{17}(\text{Si}_{20}\text{O}_{50})(\text{OH})_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_{8.5}(\text{Si}_{10}\text{O}_{25})(\text{OH})_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
20 : 16	$\text{Mn}_{16}(\text{Si}_{20}\text{O}_{50})(\text{OH})_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_8(\text{Si}_{10}\text{O}_{25})(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Различия в этих формулах очень невелики, а их ряд от первой к третьей отражает вариации соотношений видообразующих элементов в большей части реальных анализов неотокита. Как усредненный вариант целесообразно принять формулу $\text{Mn}_{17}(\text{Si}_{20}\text{O}_{50})(\text{OH})_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Сокращая в ней все коэффициенты на 2.5, получаем $\text{Mn}_{6.8}(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_{5.6} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или с округлением до целых значений — $\text{Mn}_7(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Это немного более простой и удобный вариант идеальной формулы неотокита по сравнению с показанными выше. Он в целом адекватно характеризует основные черты конституции неотокита, а именно отношение Si : Mn близкое к 1 : 1, но с небольшим преобладанием кремния (усредненная величина Si : Mn = 1.14), наличие в минерале пакетов слоистой структуры и, как минимум, двух разных водородсодержащих группировок: (OH)-групп и молекул H_2O .

Приведенный выше усредненный анализ неотокита (обр. Уш318-113) хорошо рассчитывается как на предложенную полную $\text{Mn}_{17}(\text{Si}_{20}\text{O}_{50})(\text{OH})_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так и на сокращенную $\text{Mn}_7(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формулы минерала. В последнем случае с учетом реальных содержаний в неотоките воды эмпирическая формула минерала имеет вид (расчет на 46 зарядов):



Небольшой дефицит Mn и Mg (предположительно октаэдрически координированных катионов) компенсируется вхождением в состав неотокита кальция и натрия, как это имеет место, например, в смектитах.

Таким образом, для неотокита можно принять следующий вариант идеализированной формулы: $\text{Mn}_7(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интересен и пока окончательно не решен вопрос о генезисе неотокита в изученных рудах. Очевидно следующее. 1. Неотокит образуется в восстановительной обстановке в условиях низких температур. В окислительных обстановках неотокит неустойчив, поэтому он не встречается в ассоциации с браунитом. 2. Неотокит образуется путем раскристаллизации гелеобразной марганец-силикатной массы. Об этом свидетельствуют стекловидное, местами пятнисто-комковатое строение неотокитовых обособлений, которые разбиваются характерными трещинами синерезиса. 3. Судя по минеральному составу и структурам марганцевых руд, условия появления неотокита (рентгеноаморфной фазы) явно отличаются от условий образования тесно ассоциирующих с ним минералов (гаусманнита, тефроита, кариопилита, родохрозита и др.), обладающих совершенными кристаллическими структурами. Для подобных случаев Ф.В. Чух-

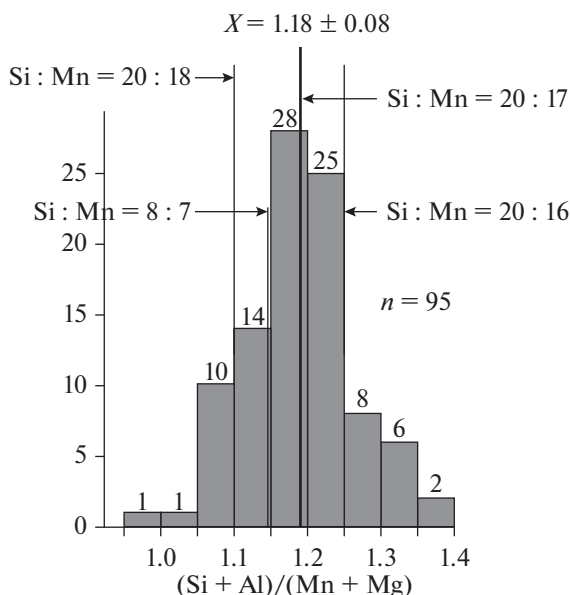


Рис. 7. Соотношение содержаний главных элементов в составе неотокита.

n (и цифры над столбиками) — количество анализов. X — среднее значение $\pm$ стандартное отклонение.

Fig. 7. The ratio of the contents of the main elements in the composition neotocite.

ров (1973) использовал определение “минерал-эфемер”, как обозначающее неустойчивую метастабильную фазу, наблюдаемую в термодинамически несвойственных ей обстановках. Ушкатынский неотокит — типичный “минерал-эфемер”. 4. Неотокит присутствует как в основной массе руд, так и в поздних прожилках, что должно быть учтено при генетических реконструкциях. 5. Неотокит не является минералом зоны окисления. Он образуется в рудоносных отложениях вне доступа свободного кислорода. Отмечаемые же иногда в литературе (Минералы, 1992) находки неотокита в составе окисленных марганцевых руд сомнительны. Скорее всего, авторы этих работ принимали за неотокит тонкодисперсную смесь оксидов кремния (кварца, опала) и трех-, четырехвалентного марганца. Не исключено, что в ряде случаев агрегаты этих минералов развиваются по неотокиту, наследуя его изначально стекловидный облик, что и приводит к неточностям при диагностике минералов.

Наибольшие трудности вызывает объяснение происхождения больших скоплений неотокита в основной массе изученных руд. Возможны, как минимум, два не исключаящих один другого варианта.

Вариант 1. Неотокит представляет собой реликты присутствовавшей в исходных металлоносных осадках $Mn-Si-H_2O$ фазы (геля?), которая на стадии диагенеза коагулировала с образованием марганцево-силикатного стекла. Неотокит такого происхождения известен в неметаморфизованных отложениях. Он служит ярким подтверждением возможности первичного накопления марганца не только в оксидной (как это чаще всего бывает), но также и в силикатной форме (Алексиев, 1960; Clark et al., 1978; Андрущенко и др., 1985; Рой, 1986; Минералы, 1992; Брусницын, 2013). Осадочно-диагенетический неотокит возможен и для месторождения Ушкатын-III. Широкое развитие в гаусманнитовых рудах водосодержащих силикатов марганца, прежде всего, пороодообразующих кариопилита и фриделита, определенно указывает на при-

существование марганцево-силикатной фазы в исходных осадках. Проблема не в том, была ли $Mn-Si-H_2O$ фаза изначально, а в том, является ли наблюдаемый в реальных породах неотоцит ее реликтом или же это более позднее образование. Для месторождения Ушкатын-III удивительно то, что достаточно большие количества предположительно диагенетического неотокита (марганцево-силикатного стекла) сохранились в отложениях, основная часть которых преобразована в ходе ката- и метазенеза. Возможно, отдельные участки рудных залежей располагались среди пород, изначально насыщенных слабо проницаемыми глинистыми слоями. Последние служили экранами-протекторами, препятствующими удалению воды и тем самым предохраняющими неотоцит от неизбежной в условиях роста температуры и давления дегидратации, разрушения и замещения минералами с хорошо сформированными кристаллическими структурами.

Вариант 2. Неотоцит является одним из поздних гидротермальных минералов, образующихся за счет быстрой “разгрузки” поровых растворов, как в основной массе руд (заполняя поры, межзерновое пространство и отчасти замещая окружающие минералы), так и по сети секущих их трещин. Этот сценарий вполне вероятен для преобладающих на месторождении гаусманнитовых руд с небольшим содержанием неотокита. Но, для обогащенных неотоцитом руд он предполагает интенсивное замещение стекловатой фазой ранее сформированных минералов, то есть существенное преобразование пород с переводом кристаллических силикатов в аморфное состояние. Вместе с тем, минералогические наблюдения показывают, что, по крайней мере, в некоторых участках руд неотоцит скорее замещается кариопилитом, а не наоборот. В рудах нет четких признаков коррозии неотоцитом гаусманнита, тефроита, пеннантита, талька и родохрозита. Если неотоцит и замещает силикаты, то почему-то развивается почти исключительно по кариопилиту. Причины такой избирательности не ясны. Кроме того, до конца не ясны источники и механизмы поступления больших количеств воды (необходимой для массового образования неотокита) в узко локализованные участки рудоносных отложений. В принципе обводнение металлоносных отложений могло происходить при поступлении грунтовых вод из смежных участков осадочной толщи, насыщенной глинистыми слоями. Как известно, уплотнение глинистых осадков, а также фазовые трансформации глинистых минералов сопровождаются высвобождением больших количеств воды. По оценкам В.Н. Холодова (2006) один только переход монтмориллонита в иллит на стадии катагенеза высвобождает до 350 кг воды на 1 м³ глины. При благоприятном сочетании водоупоров и пластов-коллекторов эта вода может скапливаться в определенных горизонтах и даже создавать зоны с избыточным гидростатическим давлением. Не исключено, что именно такого генезиса грунтовые воды дренировали отдельные участки рудоносной толщи месторождения Ушкатын-III, что и приводило к низкотемпературному гидротермальному изменению марганцевых отложений, ранее уже испытавших преобразования в условиях ката- и метазенеза. Нельзя также полностью исключать возможность образования неотокита в результате просачивания в глубокие горизонты рудоносных отложений грунтовых вод метеорного генезиса, которые потеряли растворенный в них кислород при окислении марганца в приповерхностных частях месторождения. То есть, неотоцит мог являться и продуктом процессов протекающих в самых нижних зонах коры выветривания.

Наконец, не исключен и промежуточный “компромиссный” вариант, когда развитие позднего гидротермального неотокита наиболее эффективно происходит в породах, сохранивших реликты раннего диагенетического неотокита, и крайне слабо реализуется в других разновидностях руд.

Формирование неотокита в поздних прожилках более понятно — это продукт сегрегации вещества из вмещающей породы, то есть своеобразный генетический аналог “жил альпийского типа”. Развитие сети прожилков могло быть связано с тектоническими деформациями пород или же вызвано изменением их объема (разуплотнением)

в ходе постседиментационной кристаллизации минералов. Быстрое заполнение открытого пространства пересыщенными марганцем и кремнием поровыми растворами и осаждение вещества приводило к появлению неотокита. Причем весьма вероятно, что образование минералов жил и основной массы пород в данном случае является результатом развития единого непрерывного процесса, а неотоцит из собственно руд и поздних прожилков генетически связаны и различаются лишь формой выделений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неотоцит является характерным минералом слабометаморфизованных осадочных руд марганца месторождения Ушкатын-III. Он встречается как в основной массе руд, где ассоциирует с гаусманнитом, тефроитом, кариопилитом, фриделитом, пеннантитом, родохрозитом, кутногоритом и другими минералами, так и в составе секущих руд прожилков. Предполагается, что марганец в составе неотокита присутствует преимущественно (или даже полностью) в двухвалентной форме. Стехиометрия минерала соответствует идеальной формуле $Mn_7(Si_8O_{20})(OH)_6 \cdot nH_2O$. Образование неотокита происходит при низких температурах в восстановительной обстановке. Такие условия реализуются либо при захоронении металлоносных отложений, содержащих в своем составе $Mn-Si-H_2O$ вещество (гель?), либо позднее при гидротермальном изменении уже сформировавшихся марганцевых руд.

Исследования выполнены с использованием аналитических возможностей ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Микроскопии и микроанализа” и “Геомодель”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексиев Б. Неотоцит из олигоценового марганцеворудного горизонта Варненского района // Минер. сб. Львов. геол. об-ва., **1960**. № 14. С. 208–214.
- Андрущенко П.Ф., Суслов А.Т., Гавашвили Н.В. Марганцевые месторождения Тетрицкарской рудной области Грузии // Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения (Центральный Казахстан, Малый Кавказ, Енисейский край) / отв. ред. Витовская И.В. М.: Наука, **1985**. С. 115–172.
- Брусницын А.И. Родонитовые месторождения Среднего Урала (минералогия и генезис). СПб.: Из-во С.-Петерб. ун-та, **2000**. 200 с.
- Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных метасадков Южного Урала. СПб.: СПбГУ, ООО “ИПК КОСТА”, **2013**. 160 с.
- Брусницын А.И., Чуканов Н.В. Условия образования и характер метаморфогенных трансформаций неотокита // Некристаллическое состояние твердого минерального вещества / отв. ред. Н.П. Юшкин. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми науч. центра Урал. отд. РАН; Геопринт, **2001**. С. 106–110.
- Брусницын А.И., Белогуб Е.В., Платонова Н.В., Шиловских В.В., Жуков И.Г. Аллювий-магнетитовая разновидность кариопилита из гетит-неотоцит-родохрозитовых руд Мазульского марганцевого месторождения (Красноярский край) // ЗРМО. **2018**. № 6. С. 90–103.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав ($\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$) и генезис марганцевых отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. **2020**. № 6. С. 522–548.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. **2021a**. № 1. С. 1–29.
- Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганцевых отложений комплексного (Fe–Mn и $BaSO_4-Pb$) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. **2021b**. Т. 66. № 7. С. 818–850.
- Бузмаков Е.И., Шибрик В.И., Рожнов А.А., Середа В.Я., Радченко Н.М. Стратиформные железно-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторожд. **1975**. № 1. С. 32–46.
- Калинин В.В. Комплексные железо-марганцевые и цинк-свинцово-баритовые руды месторождений Ушкатынской группы (Центральный Казахстан) / Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения. Отв. ред. Витовская И.В. М.: Наука, **1985**. С. 5–64.

- Каюпова М.М. Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан). Алма-Ата: Наука, **1974**. 232 с.
- Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, **2018**. 556 с.
- Кривовичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПбГУ, **2021**. 600 с.
- Минералы: справочник / под ред. Смоляниновой Н.Н.. М.: Наука, **1992**. Т. IV. Вып. 2. 662 с.
- Рой С. Месторождения марганца М.: Мир, **1986**. 520 с.
- Рожнов А.А. Сравнительная характеристика марганцевых месторождений Атасуйского и Никопольско-чиатурского типов / Геология и геохимия марганца. Отв. ред. Варенцов И.М. М.: Наука, **1982**. С. 116–121.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. М.: ГЕОС, **2006**. 608 с.
- Чухров Ф.В. Минералы-эфимеры // Природа. **1973**. № 9. С. 126–133.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, **1989**. 208 с.

Neotocite from Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan

A. I. Brusnitsyn^{a,*} and G. S. Egorov^a

^aSaint Petersburg State University, Department of Mineralogy,
Dekabristov lane, 16, Saint Petersburg, 199115 Russia

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

Neotocite, an X-ray amorphous hydrous manganese silicate is the mineral characteristic for low-grade metamorphosed sedimentary manganese ores of Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. It occurs both in the groundmass of ores, with hausmannite, tephroite, caryopillite, friedelite, pennantite, rhodochrosite, kutnogorite, and in veinlets crossing these ores. In veinlets, segregations of homogeneous neotocite reach several cubic centimeters. The study of such large segregations allows to characterize optical, mechanical and thermal properties, IR spectra, and chemical composition of neotocite using modern analytical methods. It is assumed that manganese in neotocite is mainly (or even completely) divalent. The stoichiometry of the mineral, taking into account chemical, thermal analyzes and IR spectroscopy data, corresponds to the ideal formula $\text{Mn}_7(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. This formula reflects correctly the ratio of silicon and manganese in the mineral, its layered crystal structure and at least two different forms of H-bearing: in (OH)-groups and H_2O molecules. The above given formula of neotocite could be accepted as the idealized one. Neotocite was formed at low temperatures and in reducing conditions during the sedimentary burial of metal-bearing deposits containing a Mn–Si– H_2O substance (gel?), or later – due to hydrothermal alteration of already formed manganese ores.

Keywords: neotocite, minerals of manganese ores, sedimentary manganese deposits, Ushkatyn-III deposit

REFERENCES

- Aleksiev B. Neotocite from the Oligocene manganese ore horizon of the Varna region. *Miner. Misc. Lvon Geol. Soc.*, **1960**. N 14. P. 208–214 (in Russian).
- Andrushchenko P.F., Suslov A.T., Gavashvili N.V. Manganese deposits of the Tetrtskaro ore region of Georgia. In: *Volcanic-sedimentary and hydrothermal manganese deposits (Central Kazakhstan, the Lesser Caucasus, the Yenisei Ridge)*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 115–172 (in Russian).
- Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N., Sadykov S.A., Perova E.N., Vereshchagin O.S. Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) and genesis of Mn-bearing sediments in the Ushkatyn-III deposit, Central Kazakhstan. *Lithol. Miner. Res.* **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskikh V.V. The mineralogy of iron and manganese ores of the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2021a**. N 1. P. 1–29 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2021a**. Vol. 63. N 8. P. 1–21).
- Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical features and accumulation conditions of Mn-bearing sediments in the complex (Fe–Mn and BaSO_4 –Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021b**. Vol. 59. N 9. P. 858–888.
- Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). *Geol. Ore Deposits*. **1975**. N 1. P. 32–46 (in Russian).

- Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Springer Dordrecht: Heidelberg New York London, **2014**. 1726 p.
- Chukhrov F.V. Ephemeral minerals. *Priroda*. **1973**. N 9. P. 126–133 (*in Russian*).
- Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Drits V.A. Hypergene oxides of manganese. Moscow: Nauka, **1989**. 208 p. (*in Russian*).
- Clark A.M., Easton A.J., Jones G.C. A study of the neotocite group. *Miner. Mag.* **1978**. Vol. 42. P. M26–M30.
- Eggleton R.A., Pennington J.H., Freeman R.S., Threadgold I.M. Structural aspect of the hisingerite-neotocite series. *Clay. Miner.* **1983**. Vol. 18. N 1. P. 21–31.
- Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: *Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits*. Ed. Vitovskaya I.V. Moscow: Nauka, **1985**. P. 5–6 (*in Russian*).
- Kayupova M.M. Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (*in Russian*).
- Kholodov V.N. Geochemistry of the sedimentary process. Moscow: GEOS, **2006**. 608 p. (*in Russian*).
- Krivovichev V.G. Mineralogical glossary. St.Petersburg: St.Petersburg Univ. Publ. House, **2009**. 556 p. (*in Russian*).
- Krivovichev V.G. Mineral species. Saint Petersburg: Saint Petersburg Univ. Publ. House, **2021**. 600 p. (*in Russian*).
- Nordenskiöld N. Ueber das Atomistisch-Chemische Mineral System und das Examinations-System der Mineralien. Helsingfors, **1849**. S. 1–157.
- Povondra P. Minerals of the hisingerite-neotocite series from Chvalatice Zelezne hory Mts., eastern Bohemia, Czech Republic. *J.Czech Geol. Soc.* **1992**. Vol. 41/1–2. P. 7–14.
- Roy S. Manganese Deposits. London: Academic Press, **1981**. 520 p.
- Rozhnov A.A. Comparative characteristics of manganese deposits of the Atasuysky and Nikopol-chiatursky types. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. Ed. Varentsov I.M. Moscow: Nauka, **1982**. P. 116–121 (*in Russian*).
- Strunz H., Nickel E.H. Strunz mineralogical tables. Stuttgart: Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2001**. 870 p.
- Wheland J.A., Goldich S.S. New data for hisingerite and neotocite. *Amer. Miner.* **1961**. Vol. 46. P. 1412–1423.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**ГЛАВНЫЕ ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ПАРАЛАВ
ПИРОМЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МОНГОЛИИ**

© 2023 г. В. Е. Глушкова^{1, *}, И. С. Перетяжко¹, Е. А. Савина¹, Е. А. Хромова²

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

²Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6а, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: glushkova@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

Приведена характеристика состава породообразующих минералов (плагиоклазов, клинопироксенов, мелилитов) паралав пирометаморфических комплексов Монголии, которые образовались в процессе высокотемпературных трансформаций карбонатно-терригенных пород осадочных толщ во время полистадийных природных угольных пожаров. Мелилит-нефелиновые паралавы содержат фенокристы железистого акерманита-алюмоакерманита, диоксида-геденбергита, содержащего до 49 мол. % минерала кушироита CaAlAlSiO_6 , и основного плагиоклаза. Энстатит-ферросилит является породообразующим минералом плагиоклаз–пироксен $\pm$ индиалитовых паралав. В паралавах часто находятся ксенолиты термически измененных осадочных пород. Минеральные ассоциации в реликтах ксенолитов мергелистого известняка, сложенные геленитом, монтичеллитом-кирштейнитом, перовскитом, обогащенным Al клинопироксеном, шпинелью и другими минералами, формировались на стадии высокотемпературного метаморфизма осадочного протолита, предшествовавшей плавлению карбонатно-силикатных пород, и в результате реакционного взаимодействия ксенолитов с пирогенными силикатными расплавами разного состава.

Ключевые слова: клинопироксен, мелилит, плагиоклаз, паралава, пирометаморфические комплексы, Нилгинский и Хамарин-Хурал-Хид, Монголия

DOI: 10.31857/S0869605523040056, **EDN:** WSSJXM

На территории Центральной и Восточной Монголии в период 2016–2018 гг. были изучены и впервые описаны породы пирометаморфических комплексов – Нилгинского и Хамарин-Хурал-Хид (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020). Комплексы содержат пирогенные породы, которые сформировались во время многостадийных природных пожаров прослоев бурого угля в осадочных толщах. В результате частичного или полного плавления терригенных пород (аргиллитов, алевролитов и песчаников) образовались клинкеры, а из карбонатно-силикатных осадочных пород – паралавы с различными минеральными ассоциациями и значительными вариациями валового состава.

В наиболее распространенных паралавах мелилиты, клинопироксены и плагиоклазы являются породообразующими минералами. Ранее было дано описание минералов группы оливина из этих пород – Ca-содержащего фаялита и кирштейнита (продуктов распада твердого раствора Ca-Fe оливина), промежуточных членов ряда фаялит–форстерит и монтичеллита (Глушкова и др., 2023). В настоящей работе приводятся данные

о составах плагиоклазов, минералов групп мелилита и клинопироксена из мелилит-нефелиновых паралав, ненасыщенных по кремнезему и обогащенных Са, а также плагиоклазов и ортопироксенов (энстатита-ферросилита) из плагиоклаз-пироксен $\pm$ индиалитовых паралав, имеющих валовые составы близкие к базальтам и андезибазальтам. Обсуждаются особенности состава минералов групп мелилита и пироксена из пород пирометаморфических комплексов Монголии в сравнении с таковыми из различных природных и техногенных объектов.

Изучение особенностей минерального состава пирогенных пород и содержащихся в них ксенолитов дает новую информацию о процессах термических преобразований и локального плавления осадочных протолитов пирометаморфических комплексов в условиях высокой температуры и близкого к атмосферному давления.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Пирометаморфические комплексы Нилгинский и Хамарин-Хурал-Хид, расположенные на удалении около 300 км друг от друга, сформировались при подземном горении прослоев бурого угля в терригенно-карбонатных осадочных толщах раннемеловой дзунбаинской свиты (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020).

Нилгинский комплекс относится к Чоир-Нилгинской угленосной провинции Центральной Монголии (Erdenetsogt et al., 2009). На площади комплекса обнаружены три останца высотой до 40 м (Корона, Верблюд и Малыш), сложенные в разной степени плавленными пирогенными породами, которые сохранились после эрозии меловой осадочной толщи (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018). Породы представлены термически измененными аргиллитами-алевролитами и продуктами их частичного плавления — стекловатым клинкером разного состава. Обожженные аргиллиты-алевролиты и клинкер на останце Верблюд часто пронизаны сетью тонких прожилков паралавы. На останцах и эродированной поверхности вблизи них площадью $\sim 20 \text{ км}^2$ встречаются развалы и единичные глыбы мелилит-нефелиновых паралав. Клинкеры и паралавы часто содержат ксенолиты размером от долей мм до нескольких см термически измененных (обоженных) осадочных пород. В 4–5 км к юго-востоку от останцов расположен буроугольный карьер Тугруг, на стенках которого вскрыта осадочная толща, участками измененная пирогенными процессами. Вблизи карьера обнаружены единичные глыбы массивных раскристаллизованных плагиоклаз-пироксеновых и плагиоклаз-пироксен-индиалитовых паралав без мелилита и нефелина, которые отличаются по геохимическим характеристикам от мелилит-нефелиновых паралав на останцах.

Комплекс Хамарин-Хурал-Хид расположен в Восточной Монголии. Пирогенные породы здесь образуют характерный для современных пирометаморфических комплексов ландшафт “горельников” с протяженными грядами, многочисленными оврагами и небольшими пещерами (Савина и др., 2020). С учетом того, что вскрытые эрозией пирогенные породы на площади последнего угольного пожара 1932–1947 гг. (Покровский и др., 1949) в настоящее время имеют повышенную температуру, процесс подземного медленного горения (тления) угольных пластов продолжается. На отдельных участках комплекса были опробованы разрезы пирогенных пород мощностью до 15 м, основание которых сложено термически измененными аргиллитами, алевролитами и песчаниками с реликтами прослоев сгоревшего угля. В верхней части некоторых разрезов вскрыт брекчированный слой мощностью до 3–5 м, состоящий из спекшихся обломков обоженных аргиллитов-алевролитов, стекловатого клинкера и мелилит-нефелиновой паралавы разных размеров и форм (Савина и др., 2020).

В обоих комплексах среди паралав преобладают раскристаллизованные мелилит-нефелиновые разновидности, сложенные фенокристами плагиоклазов, клинопирок-

сенов и мелилитов, интерстиции между которыми заполнены нефелином и кислым, обогащенным калием, алюмосиликатным стеклом с включениями минералов групп оливина, К-Ва полевых шпатов (цельзиана, гиалофана, Ва-содержащего ортоклаза), шпинели, ренита—куратита, пирротина и других более редких минералов. Реже встречаются паралавы плаггиоклаз-пироксенового $\pm$ индиалитового и силикатно-железистого составов, а также частично плавленные породы осадочной толщи, содержащие алюмосиликатное стекло, реликтовые зерна кварца, полевых шпатов, Fe-Ti оксидов (Ti-магнетита, ильменита, рутила), циркона, ксенотима, а также вкрапленники новообразованных и вторичных (гипергенных) минералов: группы кордиерита, полиморфов кремнезема (кристобалита, тридимита), муллита, энстатита-ферросилита, цельзиана, плаггиоклазов, группы шпинели, фаялита, фторапатита, гётита, гематита, барита-целестина, сульфатов, каолинита, карбонатов и др.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Валовый состав пирогенных пород определялся в ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН (г. Иркутск) рентгенофлуоресцентным методом на многоканальном X-Ray спектрометре CPM-25. Минералы анализировали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ ЭДС) на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO-1430VP (LEO Electron Microscopy Ltd.) с системой микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd.) в Аналитическом центре ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ). Матричные эффекты учитывали по методу ХРР, реализованному в программном обеспечении INCA Energy. Анализы минералов проводили в режиме сканирования участков площадью от 1 до 10 мкм² при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 0.5 нА и длительности накопления спектров 50 с. Кристаллохимические формулы и миалы минералов рассчитывали в программном комплексе CRYSTAL (Перетяжко, 1996).

ВАЛОВЫЙ СОСТАВ ПАРАЛАВ

Определены составы мелилит-нефелиновых паралав пирометаморфических комплексов, а также плаггиоклаз-пироксен $\pm$ индиалитовых паралав вблизи буроугольного карьера Тугруг (Нилгинский комплекс). Детальная геохимическая характеристика этих пирогенных пород была дана ранее (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020).

Мелилит-нефелиновые паралавы Хамарин-Хурал-Хида имеют недосыщенный по кремнезему состав (SiO_2 39.7–45.4 мас. %) и значительное преобладание Na_2O (4.5–6.5 мас. %) над K_2O (0.3–0.7 мас. %). На TAS диаграмме точки составов паралав попадают в поля фойдита и базанита (рис. 1). Для паралав характерны близкие концентрации Al_2O_3 (17.5–21.1 мас. %), CaO (17.5–23.5 мас. %), FeO (2.2–4.1 мас. %) и MgO (3.5–5.3 мас. %). В виде примесей постоянно присутствуют (мас. %): TiO_2 0.7–0.9, MnO 0.2–0.3, P_2O_5 0.2–1.3, $S_{\text{общ}}$ до 0.4. Содержание H_2O^+ варьирует от 0.2 до 0.6 мас. %, H_2O^- не превышает 0.3 мас. %.

Нилгинские мелилит-нефелиновые паралавы содержат SiO_2 36.7–44.4 мас. %, и большинство точек их состава находятся в поле фойдита при вариациях суммы Na_2O и K_2O от 0.8 до 2.3 мас. %. Содержание оксидов породообразующих элементов в паралавах равно (мас. %): Al_2O_3 13.7–16.0, FeO 7.0–10.0, MgO 7.0–8.9, CaO 22.6–23.9. Содержания примесей TiO_2 и Fe_2O_3 не превышают 1.9 мас. %, MnO – 0.5 мас. %, P_2O_5 – 0.1 мас. %. Во всех пробах паралав обнаружена сера ($S_{\text{общ}}$ < 0.25 мас. %). Содержание H_2O^+ составляет 0.3–0.8 мас. %, а H_2O^- – менее 0.5 мас. %.

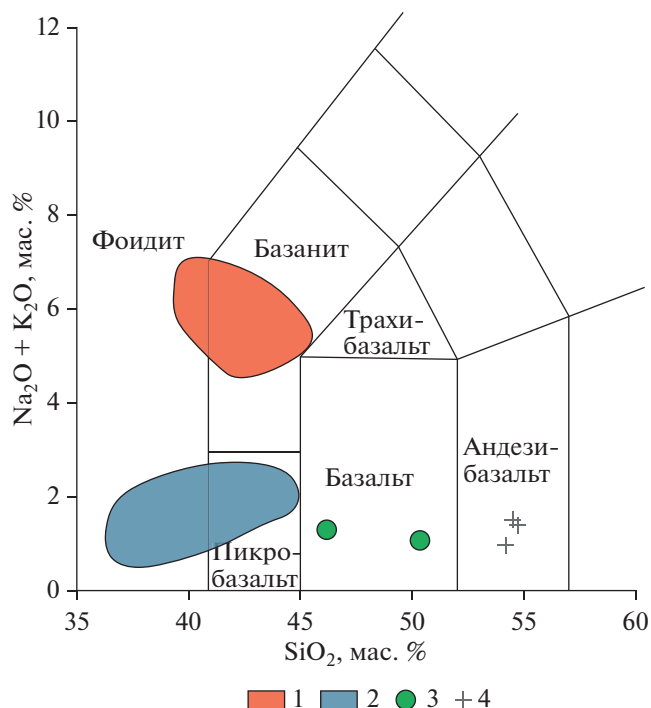


Рис. 1. Фрагмент TAS-диаграммы для паралав пирометаморфических комплексов Монголии. 1 – мелилит-нефелиновые паралавы комплекса Хамарин-Хурал-Хид; 2 – мелилит-нефелиновые паралавы Нилгинского комплекса; 3 – плагиоклаз-пироксеновые паралавы вблизи карьера Тугруг, 4 – плагиоклаз-пироксен-индиалитовые паралавы вблизи карьера Тугруг.

Fig. 1. Fragment of TAS-diagram for paralavas of Mongolian combustion metamorphic complexes. 1 – melilite-nepheline paralavas, Khamaryn-Khural-Khiid; 2 – melilite-nepheline paralavas, Nyalga complex; 3 – plagioclase-pyroxene paralavas near the Tugrug quarry; 4 – plagioclase-pyroxene-indialite paralavas near the Tugrug quarry.

Вблизи карьера Тугруг были отобраны два образца плагиоклаз-пироксеновой паралавы (MN-1310 и MN-1317), точки состава которых на TAS диаграмме находятся в поле базальта. Содержания кремнезема и суммы щелочных компонентов в них составляют (мас. %): SiO_2 46.1–50.4, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1.2–1.4 (рис. 1). Паралава отличается высоким содержанием глинозема (Al_2O_3 21.4–23.1 мас. %) и следующими вариациями содержаний оксидов (мас. %): CaO 11.9–15.3, FeO 5.2–5.8, Fe_2O_3 0.2–2.2, MgO 4.8–5.3. Содержания примесей TiO_2 , MnO, P_2O_5 не превышают 1 мас. %, а потери при прокаливании – 1.5 мас. %. Точки состава плагиоклаз-пироксен-индиалитовой паралавы (обр. MN-1275, MN-1276 и MN-1277), отобранной вблизи карьера Тугруг, попадают на TAS диаграмме в поле базальтового андезита (SiO_2 54–55 мас. %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0.9–1.7 мас. %). Эта порода отличается от плагиоклаз-пироксеновой паралавы более высокой концентрацией Al_2O_3 (до 26 мас. %) и низкой – CaO (<6.3 мас. %). Паралава также содержит (мас. %): FeO 6.1–7.9, Fe_2O_3 0.2–3.8, MgO 2.8–3.1, TiO_2 < 1.0, MnO < 0.1, P_2O_5 < 0.2, H_2O^+ 0.7–0.9, H_2O^- 0.2–0.3. Плагиоклаз-пироксен ± индиалитовые паралавы имеют промежуточные составы между мелилит-нефелиновыми паралавами и клинкерами.

Для плагиоклаз-пироксеновой паралавы Хамарин-Хурал-Хида (обр. MN-1406) и прожилковых плагиоклаз-пироксеновых (обр. MN-1129, MN-1177, MN-1310) и обогащенных пироксеном (обр. MN-1136, MN-1137) паралав Нилгинского комплекса был определен только минеральный состав.

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ ПИРОГЕННЫХ ПОРОД

Минеральная ассоциация мелилит-нефелиновых паралав представлена минералами групп плагиоклаза, клинопироксена и мелилита. Интерстиции между фенокристами этих минералов заполняет нефелин (Нилгинский комплекс) или Са-содержащий минерал группы нефелина — давидсмитит (Хамарин-Хурал-Хид) с включениями других минералов ± алюмосиликатное стекло (Peretyazhko et al., 2017; Перетяжко и др., 2018; Савина и др., 2020). Кроме мелилит-нефелиновых паралав, встречаются также плагиоклаз-пироксеновые разновидности, в которых между фенокристами плагиоклаза и энстатита-ферросилита (диагностика по данным рамановской спектроскопии) находится алюмосиликатное стекло (обр. MN-1406, Хамарин-Хурал-Хид) а в обр. MN-1310 (Нилгинский комплекс) интерстиции между плагиоклазом и клинопироксеном заполнены силикатно-железистой обогащенной водой фазой переменного состава. Прожилки паралав в образцах Нилгинских клинкеров (MN-1129, MN-1177, MN-1136 и MN-1137) сложены алюмосиликатным стеклом, энстатитом-ферросилитом ± ± плагиоклазами. Паралавы вблизи карьера Тугруг (обр. MN-1275, MN-1276 и MN-1277), кроме плагиоклазов и энстатита-ферросилита, содержат минералы ряда индиалит—ферроиндиалит в микролитах и срастаниях зерен разной морфологии (Перетяжко и др., 2018).

Плагиоклазы образуют игольчатые микролиты и редкие фенокристы размером до 0.5 мм в матриксе паралав (рис. 2, а). Редкие включения плагиоклазов встречаются также в фенокристах клинопироксена и мелилита. В мелилит-нефелиновых паралавах Хамарин-Хурал-Хида преобладают лабрадор и битовнит, содержащие (мас. %): $K_2O < 1.8$, $FeO < 3$, $BaO < 2.8$, $SrO < 3.4$ (табл. 1, ан. 1). Для фенокристов плагиоклазов характерно зональное строение: центральная их часть сложена битовнитом-анортитом An_{70-100} , краевая — андезином-лабрадором An_{48-70} (табл. 1, ан. 2, 3). Плагиоклаз-пироксеновая паралава (обр. MN-1406) содержит плагиоклаз с большими вариациями состава An_{40-95} (табл. 1, ан. 4, 5).

Плагиоклазы мелилит-нефелиновых паралав Нилгинского комплекса соответствуют анортиту и анортиту-битовниту с содержанием примесей Na_2O и FeO до 2.5 мас. % (табл. 1, ан. 6, рис. 3). Количество ортоклазового минала в них, как правило, не превышает 5 мол. %. Некоторые фенокристы содержат в сумме до 6 мас. % BaO и SrO . Зональность в пределах фенокристов не обнаружена. Плагиоклаз-пироксеновые прожилки в клинкере (обр. MN-1136 и MN-1137) сложены андезином An_{30-43} , а паралавы вблизи карьера Тугруг (обр. MN-1310, MN-1275, MN-1276 и MN-1277) — битовнитом-анортитом An_{73-100} (табл. 1, ан. 7–9).

Пироксены встречаются во всех разновидностях паралав в виде идиоморфных фенокристов и микролитов размером до 0.5 мм, реже — в виде удлинённых дендритовых кристаллов и зерен разной морфологии. Для фенокристов клинопироксенов из мелилит-нефелиновых паралав и плагиоклаз-пироксеной паралавы (обр. MN-1310) характерно зональное строение: от центра к краю снижается содержание Al, Mg и возрастает Fe. Центральные зоны обогащены магнием ($Mg\# = Mg/(Mg + Fe^{2+} + Fe^{3+})$ 0.5–0.8) и Al^{VI} (до 0.25 к. ф.), что приводит к расположению точек составов на классификационной диаграмме пироксенов Wo — En — Fs выше полей диопсида и геденбергита (рис. 4, а). Поэтому для дальнейшего описания состава клинопироксенов рассчитывалось коли-

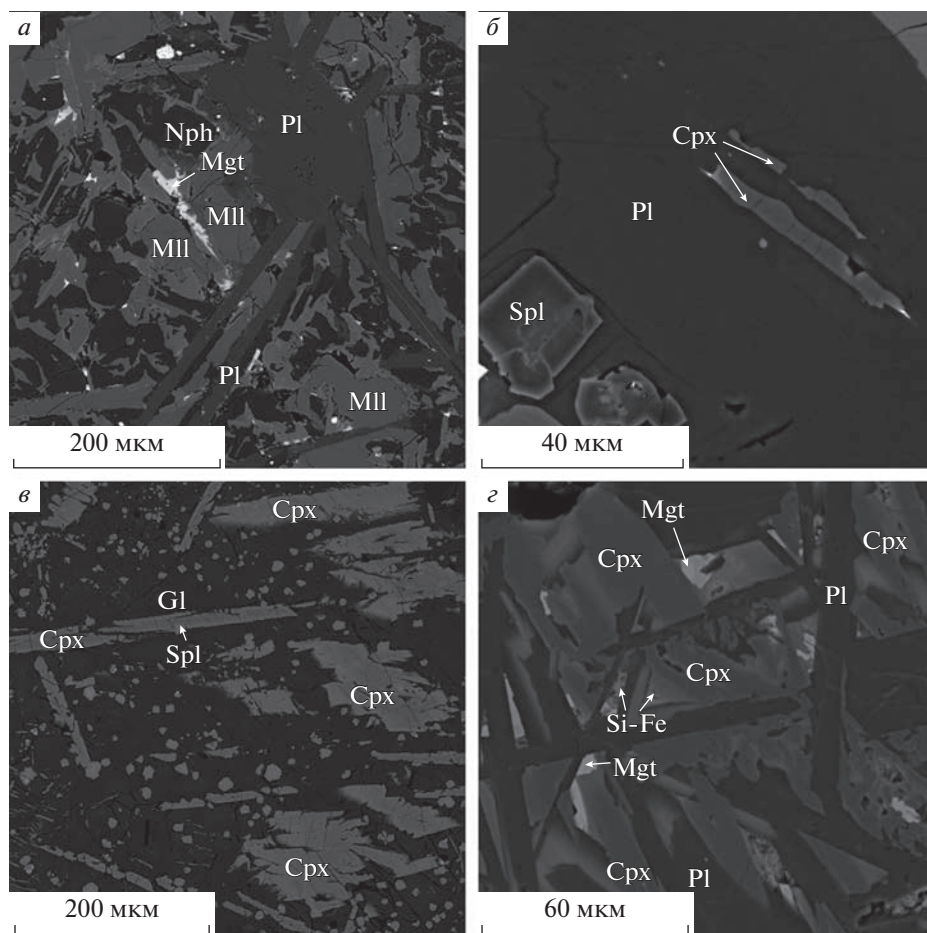


Рис. 2. Фрагменты матрикса паралав. *а* – фенокрист плагиоклаза в ассоциации с мелилитом, давидсмититом и магнетитом, обр. MN-1412 (Хамарин-Хурал-Хид); *б* – микролиты обогащенного Al клинопироксена в плагиоклазе, обр. MN-1127 (Нилгинский комплекс); *в* – фенокристы Mn-содержащего энстатита-ферросилита в стекле прожилка паралавы в клинкере, обр. MN-1136 (Нилгинский комплекс); *з* – фенокристы клинопироксена и плагиоклаза, интерстиции между которыми заполнены силикатно-железистой фазой и магнетитом, обр. MN-1310 (вблизи карьера Тугруг, Нилгинский комплекс). Изображения в обратно-рассеянных электронах. Cpx – обогащенный Al клинопироксен, En-Fs – энстатит-ферросилит, Gl – стекло, Nph – нефелин (давидсмитит), Mgt – магнетит, Spl – минералы группы шпинели, Pl – плагиоклаз, Si-Fe – силикатно-железистая фаза.

Fig. 2. Matrix fragments of paralavas. *a* – plagioclase phenocryst in association with melilite, davidsonite and magnetite, sample MN-1412 (Khamaryn-Khural-Khiid); *b* – Al-rich clinopyroxene microliths in plagioclase, sample MN-1127 (Nyalga complex); *v* – mn-containing enstatite-ferrosilite phenocrysts in glass vein of paralava in clinker, sample MN-1136 (Nyalga complex); *z* – Al-rich clinopyroxene and plagioclase phenocrysts interstitials between which are filled in silicate-ferruginous phase and magnetite, sample MN-1310 (near the Tugrug quarry, Nyalga complex). BSE images. Cpx – Al-rich clinopyroxene, En-Fs – enstatite-ferrosilite, Gl – glass, Nph – nepheline (david-smithite), Mgt – magnetite, Spl – minerals of the spinel group, Pl – plagioclase, Si-Fe – silicate-ferruginous phase.

Таблица 1. Составы минералов группы плагиоклаза (мас. %)

Table 1. Composition of plagioclase group minerals (wt %)

	Комплекс Хамарин-Хурал-Хид					Нилгинский комплекс			
	1420	1410		1406		1193	1136	1310	1275
	1 (8)	2 (4)	3 (2)	4 (14)	5 (6)	6 (14)	7 (5)	8 (20)	9 (17)
SiO ₂	46.52	48.91	52.68	48.27	54.87	43.35	62.93	45.69	47.32
Al ₂ O ₃	32.01	31.06	27.68	31.4	26.73	34.72	22.19	33.4	34.32
Fe ₂ O ₃	0.23	0.14	0.19	0.37	0.40	0.46	0.60	0.37	0.87
CaO	17.25	15.75	12.95	16.26	10.54	19.22	5.98	17.79	17.02
Na ₂ O	1.91	2.85	4.27	2.46	5.18	0.43	5.93	1.42	1.02
K ₂ O	—	—	0.17	—	0.24	0.02	1.38	0.22	0.15
BaO	—	—	—	—	—	0.48	—	—	—
SrO	1.19	—	—	—	—	0.50	—	—	—
Сумма	99.11	98.71	97.94	98.76	97.96	99.17	99.01	98.89	100.70
Коэффициенты в формулах (O = 8)									
Ca	0.87	0.78	0.64	0.81	0.52	0.97	0.29	0.89	0.83
Na	0.17	0.26	0.38	0.22	0.46	0.04	0.51	0.13	0.09
K			0.01		0.01		0.08	0.01	0.01
Ba						0.01			
Sr	0.03					0.01			
Fe ³⁺	0.01		0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03
Сумма	1.08	1.04	1.04	1.04	1.01	1.05	0.90	1.04	0.96
Si	2.19	2.27	2.44	2.24	2.52	2.04	2.82	2.13	2.16
Al ^{IV}	1.78	1.70	1.51	1.72	1.45	1.92	1.17	1.84	1.84
Сумма	5.05	5.01	5.00	5.00	4.98	5.01	4.89	5.01	4.96
An	83.41	75.33	62.02	78.51	52.18	96.03	32.58	86.27	89.37
Ab	16.59	24.67	37.01	21.49	46.40	3.86	58.46	12.46	9.69
Or	0.00	0.00	0.97	0.00	1.42	0.11	8.96	1.27	0.94

Примечание. Здесь и далее номера образцов имеют префикс “MN-”. После порядкового номера в скобках — количество СЭМ ЭДС анализов, по которым рассчитаны средние значения. Содержания минералов даны в мол. %. Прочерк — содержание компонента ниже предела обнаружения. 1, 7, 8 — битовнит; 2, 3 — зональные кристаллы с ядром битовнита и краевой зоной лабрадора; 4, 6 — андезин; 5 — анортит.

чество минала кушироита CaAlAlSiO₆ (Ks) и учитывалось положение точек составов на диаграмме (Si + Ti)⁴⁺ — Al³⁺ (рис. 4, в).

Клинопироксены в мелилит-нефелиновых паралавах Хамарин-Хурал-Хида соответствуют обогащенным Al диопсиду-геденбергиту с примесью минала кушироита до 42 мол. % при следующих вариациях минералов (мол. %): Wo 22–45, En 3–38, Fs 3–33, Ks 9–42 (рис. 4). В клинопироксенах содержание TiO₂ меньше 6 мас. %; только в обр. MN-1420 количество этого компонента достигает 12 мас. % (табл. 2, ан. 1). Концентрация Na₂O в клинопироксенах из всех разновидностей паралав меньше 2.8 мас. %. В обр. MN-1367 встречаются единичные зерна авгита CaNa(R²⁺Al)(SiAl)₂O₆ и пижонита CaR²⁺Si₂O₆, где R = Mg²⁺, Fe²⁺ (табл. 2, ан. 2). В краевой зоне фенокристов возрастает содержание FeO (до 20 мас. %), MnO (до 1.6 мас. %), снижается — MgO (Mg# от 0.47–0.81 до 0.13–0.4) и Al₂O₃ (табл. 2, ан. 3, 4). При этом точки составов клинопироксенов находятся преимущественно в поле геденбергита (рис. 4, а), а на диаграмме (Si + Ti)⁴⁺ — Al³⁺ располагаются в области (Si + Ti)⁴⁺ > 1.7 к. ф. (рис. 4, в). В энстатите-ферросилите (En_{42–61}) из плагиоклаз-пироксеновой паралавы (обр. MN-1406) количество минералов Wo и Ks не превышает 8 мол. % (табл. 2, ан. 5, рис. 4).

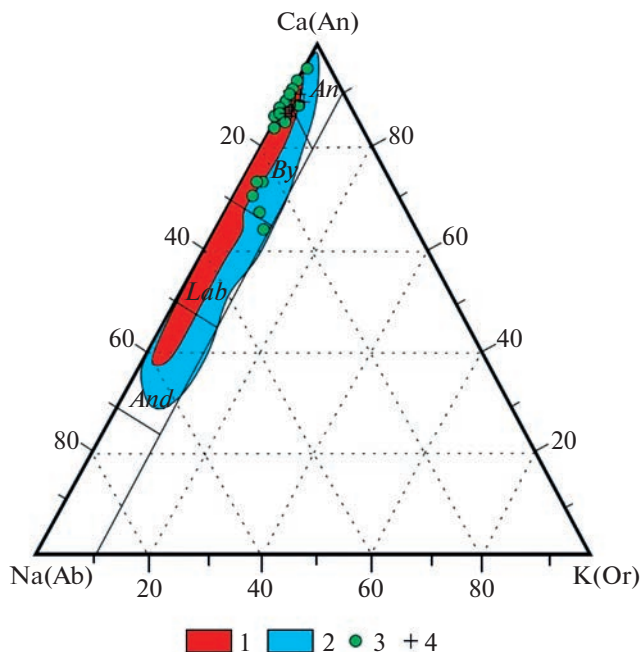


Рис. 3. Ca–K–Na диаграмма состава плагиоклаза. 1 – паралавы Хамарин-Хурал-Хида; 2 – паралавы Нилгинского комплекса; 3 – плагиоклаз-пироксеновая (обр. MN-1310) паралава вблизи карьера Тугруг; 4 – плагиоклаз-пироксен-индиалитовые (обр. MN-1275, MN-1276, MN-1277) паралавы вблизи карьера Тугруг. An – анортит, By – битовнит, Lab – лабрадор, And – андезин.

Fig. 3. Ca–K–Na diagram of plagioclase composition. 1 – paralavas of the Khamaryn-Khural-Khiid complex; 2 – paralavas of the Nyalga complex; 3 – plagioclase-pyroxene (sample MN-1310) paralava near the Tugrug quarry; 4 – plagioclase-pyroxene-indialite (samples MN-1275, MN-1276, MN-1277) paralavas near the Tugrug quarry. An – anortite, By – bytownite, Lab – labrador, And – andesine.

Клинопироксены в паралавах Нилгинского комплекса встречаются в виде фенокристов размером до 0.5 мм и микролитов (рис. 2, б). Большинство составов клинопироксенов из мелилит-нефелиновых паралав соответствует обогащенным Al диопсиду-геденбергиту при следующих вариациях миналов (мол. %): Wo 23–41, En 0–49, Fs 0–55, Ks 4–49 (рис. 4, а). Содержание TiO_2 редко превышает 2–3 мас. %. Для фенокристов клинопироксенов характерно зональное строение: их центральные части обогащены магнием ($\text{Mg\#}$ 0.7–0.75) и глиноземом (Al_2O_3 до 15–17 мас. %), краевые – обеднены магнием ($\text{Mg\#}$ 0.19–0.5) и глиноземом (7–13 мас. % Al_2O_3 , табл. 2, ан. 6, 7). Точки состава зональных фенокристов клинопироксена на диаграмме Wo–En–Fs так же, как и для комплекса Хамарин-Хурал-Хид, образуют тренд от диопсида с высоким содержанием минала Ks до геденбергита (рис. 4). Клинопироксен из паралав Нилгинского комплекса содержит 1.4 – 2 к. ф. $(\text{Si} + \text{Ti})^{4+}$ и 0.8 – 0.03 к. ф. Al (рис. 4, в).

Пироксены из плагиоклаз-пироксеновых прожилков в клинкере (обр. MN-1129 и MN-1177) характеризуются большими вариациями состава. Матрикс прожилков содержит зональные фенокристы обогащенного Al диоспида-геденбергита, единичные зерна пижонита и авгита, а вблизи обособлений кислого алюмосиликатного стекла с реликтами оплавленных зерен детритового кварца и микролитов новообразованного индиалита встречаются тонкоигольчатые кристаллы энстатита-ферросилита, содер-

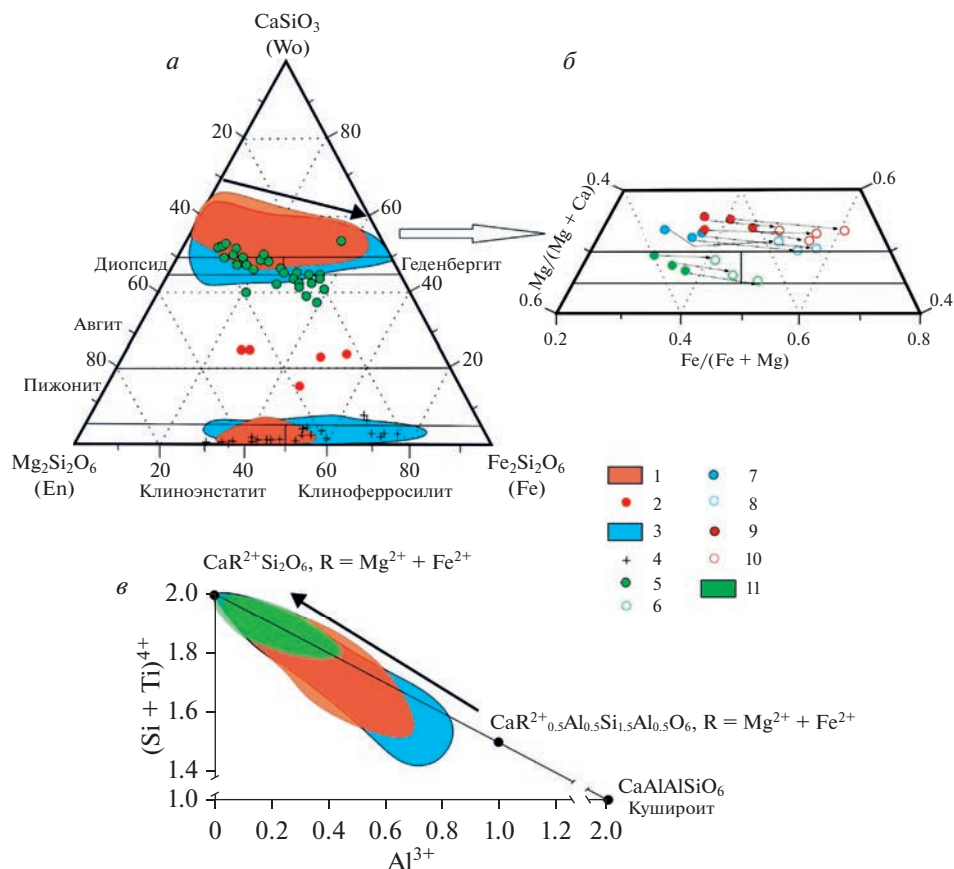


Рис. 4. Эволюция состава клинопироксена: (а) классификационная диаграмма Wo—En—Fs, (б) вариации состава зональных фенокристов обогащенного Al клинопироксена, (в) эволюция состава клинопироксена на диаграмме $(\text{Si} + \text{Ti})^{4+} - \text{Al}^{3+}$. 1, 2 – паралавы Хамарин-Хурал-Хида; 3 – паралавы Нилгинского комплекса; 4, 5, 6, 11 – плагиоклаз-пироксен-индиалитовая и плагиоклаз-пироксеновая паралавы вблизи карьера Тугруг; 7, 8 – Нилгинский комплекс; 9, 10 – Хамарин-Хурал-Хид. Стрелками на диаграммах показано изменение состава от центральной к краевой зонам фенокристов.

Fig. 4. Composition evolution of clinopyroxene: (a) classification diagram Wo—En—Fs, (b) composition variations of Al-rich clinopyroxene zonal phenocrysts in paralavas, (c) clinopyroxene composition fields on the diagram $(\text{Si} + \text{Ti})^{4+} - \text{Al}^{3+}$. 1, 2 – paralavas of the Khamaryn-Khural-Khiid; 3 – paralavas of the Nyalga complex; 4, 5, 6, 11 – plagioclase-pyroxene-indialite paralavas near the Tugrug quarry; 7, 8 – the Nyalga complex; 9, 10 – the Khamaryn-Khural-Khiid. Arrows show evolution from central to external phenocryst zones.

жащих до 3.2 мас. % CaO (табл. 2, ан. 8). Энстатит-ферросилит в прожилках обогащенной пироксеном паралавы (обр. MN-1136, MN-1137) характеризуется высокой концентрацией MnO (4.5–24 мас. %, табл. 2, ан. 9, рис. 2, в).

В плагиоклаз-пироксеновой паралаве (обр. MN-1310) клинопироксены образуют зерна неправильной формы размером до 100 мкм и представлены Al-содержащими диопсидом-геденбергитом со следующими вариациями миналов (мол. %): Wo 31–43, En 8.5–38, Fs 7–49, Ks 3.5–20. Хорошо проявлена зональность от центра к краю зерен:

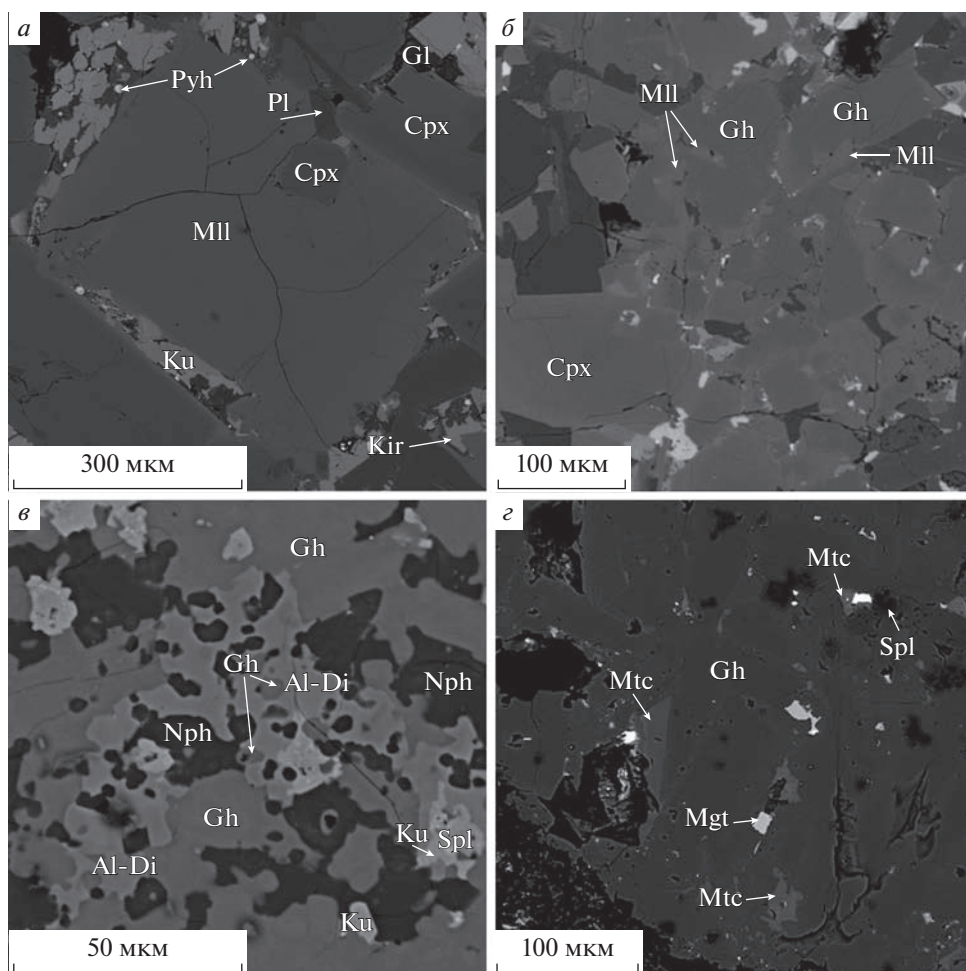
содержание FeO увеличивается от 5–11 до 22 мас. % на фоне уменьшения содержаний Al_2O_3 и MgO (табл. 2, ан. 10, 11, рис. 4, б). Энстатит-ферросилит в плагиоклаз-пироксен-индиалитовой паралаве (обр. MN-1275, MN-1276 и MN-1277) образуют тонкоигольчатые кристаллы следующего состава (мол. %): Wo < 1, En 13–55, Fs 24–71, Ks 9–19 (рис. 4, а). Клинопироксены содержат примеси (мас. %): K_2O < 1.1, Cr_2O_3 < 0.3, V_2O_3 < 0.4, P_2O_5 < 0.8, SO_3 < 0.7 (табл. 2, ан. 12), а на диаграмме $(\text{Si} + \text{Ti})^{4+} - \text{Al}^{3+}$ точки их составов при сумме $(\text{Si} + \text{Ti})^{4+} > 1.8$ к. ф. находятся вблизи минала $\text{CaR}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$.

Минералы группы мелилита образуют фенокристы размером до 0.5 мм (рис. 5, а). В паралавах комплекса Хамарин-Хурал-Хид они характеризуются значительными вариациями состава (мас. %): SiO_2 21–44, CaO 22–43, Na_2O < 5.7, TiO_2 < 1.8, MnO < 1.2. В программном комплексе CRYSTAL (Перетяжко, 1996) масс-балансовым методом с минимальными невязками по формульным коэффициентам были рассчитаны составы мелилита на пять миналов: акерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Ak), алюмоакерманит $\text{CaNaAlSi}_2\text{O}_7$ (Aåk), геленит $\text{Ca}_2\text{AlAlSiO}_7$ (Gh), $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fe2-Ak) и $\text{CaNaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7$ (Fe3-Ak) (табл. 3). Диапазон концентраций миналов в изученных минералах следующий (мол. %): Gh 4–92, Ak 13–58, Aåk 0–54, Fe2-Ak 0–34, Fe3-Ak 0–21 (рис. 6, а, 7). Преобладают миналы Ak, Aåk и Gh, сумма которых в большинстве анализов превышает 90 мол. % (табл. 3, ан. 1) при магнезиальности $\text{Mg\#}$ 0.3–1.0 (в среднем 0.7–0.8).

В образцах паралав MN-1367, MN-1411, MN-1419 и MN-1425 фенокристы минералов группы мелилита от центра к краю становятся более железистыми, менее глиноземистыми (рис. 6, б; 7, б) и содержат (мол. %): в центральной зоне 19–40 Gh и 4–9 Fe2-Ak, в краевой – 9–15 Gh и 17–29 Fe2-Ak (табл. 3, ан. 2, 3). В образцах мелилит-нефелиновой паралавы MN-1410, MN-1411, MN-1420 и MN-1425, наряду с породообразующими железистыми акерманитом и алюмоакерманитом, в реликтах ксенолитов мергелистого известняка находятся геленит (Gh 43–92 мол. %, табл. 3, ан. 4), промежуточные члены ряда монтичеллит–кирштейнит, перовскит, обогащенная Al шпинель (обр.

Рис. 5. Фрагменты матрикса мелилит-нефелиновых паралав и реликтов ксенолитов мергелистого известняка. а – фенокристы мелилита, клинопироксена и плагиоклаза, интерстиции между которыми заполнены стеклом с включениями куратита, кирштейнита, пирротина, обр. MN-1127 (Нилгинский комплекс); б – фенокристы с геленитом в центральной зоне и каймой железистого акерманита-алюмоакерманита, обр. MN-1425 (Хамарин-Хурал-Хид); в – фрагмент реликта ксенолита осадочной породы, сложенного геленитом и обогащенным Al диопсидом, обр. MN-1411 (Хамарин-Хурал-Хид); г – фрагмент реликта ксенолита мергелистого известняка, сложенного геленитом с включениями монтичеллита-кирштейнита, магнетита и шпинели, обр. MN-1133 (Нилгинский комплекс). Al-Di – обогащенный Al диопсид, Gh – геленит, Gl – стекло, Mll – железистый акерманит-алюмоакерманит, Kir – кирштейнит, Mtc – минералы ряда монтичеллит–кирштейнит, Ku – куратит, Pyh – пирротин. Остальные обозначения см. на рис. 3. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 5. Matrix fragments of melilite-nepheline paralavas and remnant xenoliths of marly limestone. а – phenocrysts of melilite, clinopyroxene and plagioclase interstitials between which are filled by glass with inclusions of kuratite, kirschsteinite, pyrrhotite, sample MN-1127 (Nyalga complex); б – phenocrysts with gehlenite in the central zone and Fe-rich akermanite-alumoakermanite in the rim, sample MN-1425 (Khamaryn-Khural-Khiid); в – fragment of remnant xenolith of marly limestone consisting of gehlenite and Al-rich diopside, sample MN-1411 (Khamaryn-Khural-Khiid); г – fragment of remnant of marly limestone containing of gehlenite with inclusions of minerals of the monticellite–kirschsteinite series, magnetite and spinel, sample MN-1133 (Nyalga complex). Al-Di – Al-rich diopside, Gh – gehlenite, Gl – glass, Mll – Fe-rich akermanite-alumoakermanite, Kir – kirschsteinite, Mtc – minerals of the monticellite–kirschsteinite series, Ku – kuratite, Pyh – pyrrhotite. Other designations see on the Fig. 3. BSE images.



MN-1410, MN-1420 и MN-1425), диопсид (обр. MN-1411, рис. 5, в), содержащий до 42 мол. % Ks.

Минералы группы мелилита Нилгинских паралав имеют следующие вариации состава (мол. %): Gh 0–80, Ak 10–83, Aak 0–45, Fe2-Ak 0–44, Fe3-Ak 0–23 (табл. 3, ан. 5; рис. 6, а, 7). Преобладают магнезиальные разновидности (Mg# 0.7–0.8). В качестве примесей иногда отмечаются MnO (до 3.1 мас. %) и K₂O (до 1.4 мас. %). В обр. MN-1133 встречаются фенокристы мелилитов, содержащие до 1.4 мас. % BaO и до 1.4 мас. % SrO (табл. 3, ан. 6). Зональные фенокристы мелилитов, в которых от центра к краю повышается содержание Fe и снижается – Al, встречаются во всех паралавах Нилгинского комплекса (рис. 6, б). Такие мелилиты содержат (мол. %): Fe2-Ak 4–20, Gh 15–47 в центральной и Fe2-Ak 24–36, Gh 8–11 в краевой зонах (табл. 3, ан. 7, 8). В образцах паралав MN-1133, MN-1176, MN-1193, MN-1279, MN-1234 и MN-1185 также встречаются реликты ксенолитов мергелистого известняка, сложенные геленитом, содержащим до 80 мол. % Gh (табл. 3, ан. 9), перовскитом, шпинелью, промежуточными членами ряда монтichelлит–кирштейнит и кальцитом (рис. 5, з).

Таблица 2. Составы минералов группы пироксена (мас. %)
Table 2. Compositions of pyroxene group minerals (wt %)

	Комплекс Хамарин-Хурал-Хид					Нилгинский комплекс						
	1420	1367	1425		1406	1128		1177	1136	1310		1275
	1 (5)	2(3)	3(4)	4(4)	5(43)	6(16)	7(19)	8(6)	9(35)	10 (8)	11 (4)	12(24)
SiO ₂	42.23	49.05	42.49	43.64	50.05	42.34	42.42	50.10	45.33	48.99	48.46	47.80
TiO ₂	9.66	0.84	2.64	2.40	1.20	1.78	1.64	1.31	0.05	1.69	1.64	1.69
Al ₂ O ₃	9.89	3.41	10.34	6.90	2.08	13.27	12.37	2.50	4.78	5.30	3.56	7.03
FeO	0.00	19.81	2.31	10.86	25.28	4.72	8.33	25.89	24.73	8.57	15.40	25.24
Fe ₂ O ₃	1.84	2.61	9.61	10.01	3.11	3.91	4.09	1.42	3.44	0.30	0.65	0.00
MnO	0.99	0.54	0.20	0.58	0.62	0.00	0.27	0.47	13.98	0.24	0.66	0.56
MgO	10.72	13.37	7.96	3.67	17.37	9.19	7.21	17.61	8.10	12.31	9.55	16.03
CaO	22.76	11.88	23.62	22.93	1.19	24.20	23.85	1.86	0.54	22.65	20.50	0.84
K ₂ O												0.30
Cr ₂ O ₃												0.13
V ₂ O ₃												0.21
Сумма	98.09	101.50	99.15	100.99	100.90	99.41	100.16	101.14	100.95	100.05	100.41	99.84
Формульные коэффициенты (O = 6)												
Ca	0.92	0.48	0.97	0.96	0.05	0.98	0.97	0.08	0.02	0.91	0.84	0.03
Fe ²⁺	0.00	0.63	0.07	0.35	0.80	0.15	0.27	0.82	0.84	0.27	0.50	0.80
Fe ³⁺	0.05	0.07	0.28	0.29	0.09	0.11	0.12	0.04	0.10	0.01	0.02	0.00
Mn	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.48	0.01	0.02	0.02
Mg	0.60	0.76	0.45	0.21	0.98	0.52	0.41	0.99	0.49	0.69	0.55	0.91
Al _{VI}	0.02	0.02	0.09	0.02		0.19	0.17	0.01	0.06	0.07	0.02	0.14
Ti	0.27	0.02	0.08	0.07	0.03	0.05	0.05	0.04	0.00	0.05	0.05	0.05
K												0.014
Cr												0.004
V												0.007
Сумма	1.90	2.00	1.93	1.92	1.98	2.00	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	1.98
Si	1.59	1.86	1.62	1.70	1.90	1.60	1.62	1.90	1.83	1.83	1.86	1.82
Al _{IV}	0.41	0.14	0.38	0.30	0.09	0.40	0.38	0.10	0.17	0.17	0.14	0.18
Сумма	3.90	4.02	3.93	3.92	3.97	4.00	4.00	3.99	4.00	4.00	4.00	3.98
Wo	35.08	19.34	34.81	38.47	0.00	32.24	32.97	0.57	0.22	39.11	37.66	0.00
En	32.73	37.33	22.18	10.59	49.43	24.73	19.46	49.79	31.02	34.38	27.40	45.58
Fs	5.32	34.68	17.01	32.29	44.85	11.86	18.11	43.08	53.69	13.85	25.74	40.28
Ks	26.88	8.65	26.00	18.64	5.72	31.17	29.46	6.55	15.07	12.66	9.20	14.14
Mg#	0.92	0.52	0.56	0.25	0.52	0.67	0.52	0.54	0.34	0.71	0.52	0.53

Примечание. 1 — обогащенный титаном диопсид; 2 — авгит; 3, 4, 6, 7, 10, 11 — зональные зерна с ядром диопсида и краевой зоной геденбергита; 5, 8, 9, 12 — энстатит-ферросилит.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Клинопироксены и основные плагиоклазы являются наиболее распространенными породообразующими минералами паралав во многих пирометаморфических комплексах. Например, наряду с фаялитом и Ti-магнетитом, они слагают минеральные

Таблица 3. Составы минералов группы мелилита (мас. %)

Table 3. Compositions of melilite group minerals (wt %)

	Комплекс Хамарин-Хурал-Хид				Нилгинский комплекс				
	1410	1419		1410	1193	1133	1127		1234
	1 (7)	2 (12)	3 (9)	4 (10)	5 (9)	6 (2)	7 (8)	8 (4)	9 (4)
SiO ₂	42.81	39.17	41.78	25.75	40.84	41.41	39.76	40.94	30.84
Al ₂ O ₃	8.59	14.41	9.60	27.61	6.66	3.24	9.09	7.62	20.64
FeO	1.92	1.28	5.12	1.13	2.87	1.32	4.37	8.31	0.85
Fe ₂ O ₃	0.71	1.48	2.16	1.83	0.26	1.53	0.41	0.26	2.20
MnO	0.06	—	0.35	0.17	—	—	—	—	0.13
MgO	6.98	5.33	4.25	2.40	9.22	11.00	7.16	5.26	5.31
CaO	34.90	35.97	33.80	38.06	39.15	37.37	36.56	35.02	40.37
Na ₂ O	3.94	3.61	4.30	0.46	1.22	1.03	2.00	2.49	0.39
BaO	—	—	—	—	—	1.31	—	—	—
SrO	—	—	—	—	—	1.25	—	—	—
Сумма	99.82	101.11	101.17	97.42	100.07	99.44	99.31	99.86	100.49

Формульные коэффициенты (O = 7)

Ca	1.69	1.72	1.64	1.92	1.92	1.87	1.81	1.75	1.98
Na	0.35	0.31	0.38	0.04	0.11	0.09	0.18	0.23	0.03
Fe ²⁺	0.07	0.05	0.19	0.05	0.11	0.05	0.17	0.32	0.03
Fe ³⁺	0.02	0.05	0.07	0.07	0.01	0.05	0.01	0.01	0.08
Mn			0.01	0.01					0.01
Mg	0.47	0.36	0.29	0.17	0.63	0.77	0.49	0.37	0.36
Al _{VI}	0.39	0.51	0.41	0.75	0.23	0.11	0.33	0.32	0.52
Ba						0.02			
Sr						0.03			
Сумма	2.99	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.99	3.01
Si	1.94	1.75	1.90	1.22	1.87	1.93	1.84	1.91	1.41
Al _{IV}	0.06	0.25	0.10	0.79	0.13	0.07	0.16	0.09	0.59
Сумма	4.99	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	4.99	4.99	5.01
Ak	49.20	37.37	30.41	14.63	64.09	76.89	48.93	35.65	36.13
Aak	30.73	24.78	29.49	0.00	8.72	5.46	17.00	23.06	0.00
Gh	7.75	25.81	11.16	71.70	13.76	6.37	16.17	9.21	56.29
Fe2-Ak	9.44	6.62	21.09	6.78	12.21	5.54	16.53	31.50	3.21
Fe3-Ak	2.89	5.42	7.85	6.89	1.22	5.74	1.30	0.58	4.36
Mg#	0.83	0.78	0.52	0.61	0.84	0.88	0.73	0.52	0.77

Примечание. 1, 5, 6 — акерманит; 2, 3, 7, 8 — зональные зерна акерманита с ядром существенно глиноземистого состава (2, 7) и краевой более железистой зоной (3, 8); 4, 9 — геленит.

ассоциации парабазальтов (железистых паралав) Челябинского угольного бассейна (Пирогенный..., 2005), паралав угольной провинции Шанхи (Shanxi) в Китае (Grapes, 2009) и Кендерлыкской впадины в Казахстане (Калугин и др., 1991).

Паралавы монгольских пирометаморфических комплексов схожи по минеральному составу и особенностям эволюции состава породообразующих минералов. Соглас-

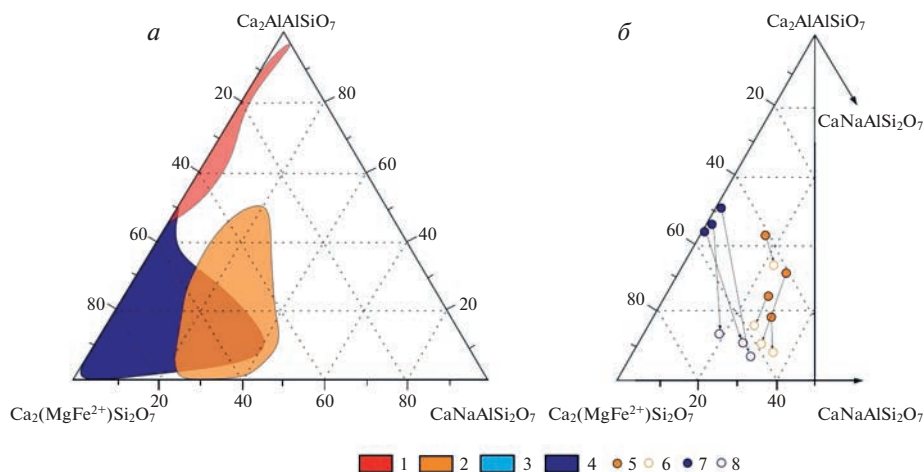


Рис. 6. Вариации состава минералов группы мелилита: *a* — мелилит из паралав и реликтов ксенолитов осадочных карбонатно-силикатных пород; *б* — вариации состава зональных фенокристов. 1, 2 — Хамарин-Хурал-Хид; 3, 4 — Нилгинский комплекс; 5, 6 — Хамарин-Хурал-Хид; 7, 8 — Нилгинский комплекс. Стрелками на диаграмме (*б*) показано изменение состава от центральной к краевой зонам фенокристов.

Fig. 6. Composition variations of melilite group minerals: *a* — melilite from paralava matrix and remnant xenoliths of carbonate-silicate sedimentary rocks; *б* — composition variations of zonal phenocrysts. 1, 2 — Khamaryn-Khural-Khiid; 3, 4 — Nyalga complex; 5, 6 — Khamaryn-Khural-Khiid; 7, 8 — Nyalga complex. Arrows on the diagram (*б*) show evolution from the central to the external phenocryst zones.

но петрографическим наблюдениям и данным СЭМ ЭДС, первыми при формировании мелилит-нефелиновых паралав кристаллизовались зерна (микролиты) минералов группы шпинели с большими вариациями содержаний Fe, Al и Mg (Нилгинский комплекс, Перетяжко и др., 2018), а также фосфиды Fe (Хамарин-Хурал-Хид, Савина и др., 2020). После этого образовалась ассоциация фенокристов основных плагиоклазов, минералов группы мелилита и обогащенных Al клинопироксенов (диопсида-геденбергита). Кроме преобладающих мелилит-нефелиновых паралав, встречаются плагиоклаз-пироксен ± индиалитовые паралавы с породообразующим ортопироксеном (энстатитом-ферросилитом), промежуточные по валовому составу между мелилит-нефелиновыми паралавами и клинкерами. Разнообразие минеральных ассоциаций пирогенных пород, сформированных в результате высокотемпературных и низкотемпературных преобразований карбонатно-силикатных осадочных протолитов, является следствием больших вариаций состава осадочных толщ, а также локальных различий условий плавления и кристаллизации пирогенных силикатных расплавов (Peretyazhko et al., 2021).

Плагиоклазы мелилит-нефелиновых паралав представлены, в основном, анортитом и лабрадором. Редкие обособления андезина обнаружены только в ксенолитах клинкера, захваченных расплавом паралав.

Клинопироксены по составу отвечают промежуточным членам ряда диопсид—геденбергит со значительной примесью минала кушироита. Большинство их фенокристов имеет зональное строение: центральные зоны более магнезиальные и глиноземистые по сравнению с краевыми, обогащенными Fe и Mn. Ранее клинопироксен близкого состава с общей формулой $(Ca,Na)(Mg,Fe^{2+},Al,Fe^{3+},Ti)(Si,Al)_2O_6$ назывался фассаитом. Этот минерал дискредитирован IMA (Morimoto, 1989) и теперь должен называться Al-содержащим (обогащенным Al) диопсидом или авгитом. Такой клинопи-

роксен часто встречается в метеоритах (Blander, Fuchs, 1975; Hazen, Finger, 1977), зонах контактового метаморфизма (Owen, 2000; Пушкарев и др., 2004; Pascal et al., 2005), в ксенолитах пироксенитов (Калашникова и др., 2015) и эклогитов из кимберлитов (Agashev et al., 2018), в карбонатитах (Cundari, 1982) и пирогенных породах. К редким, богатым алюминием разновидностям кальциевого клинопироксена, имеющим статус самостоятельного минерала или минала, относятся эссениит $\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ (Cosca, Peacor, 1987), гроссманит $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$ (Ma, Rossman, 2009) и кушироит CaAlAlSiO_6 . Первая и пока единственная находка кушироита, содержащего 40–42 мас. % Al_2O_3 , была описана в хондрите ALH 85085 CH (Kimura et al., 2009). Обогащенный Al клинопироксен в мелилит-нефелиновых паралавах близок по составу к таковому в парабазальтах (Пирогенный..., 2005), битуминозных (Kruszewski et al., 2018) и пирометаллургических шлаках (Warchulski et al., 2016), но имеет отличительную особенность для пирогенных пород — в среднем более высокую глиноземистость при содержании минала кушироита до 49 мол. % ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 20$ мас. %).

Энстатит-ферросилит слагает матрикс плагиоклаз-пироксеновой (Хамарин-Хурал-Хид) и плагиоклаз-пироксен-индиалитовой (Нилгинский комплекс) паралав, а также является главным минералом обогащенной пироксеном паралавы (обр. MN-1136, MN-1137) в прожилках из клинкеров Нилгинского комплекса. Содержание MnO в энстатите-ферросилите из такой паралавы достигает 24 мас. % (обр. MN-1136, табл. 2, ан. 9). Марганцевые пироксены встречаются крайне редко. Единственная находка ромбического донпикорита $(\text{MnMg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$ описана в мраморах (Petersen et al., 1984), а моноклинный каноит $\text{Mn}(\text{MgMn})\text{Si}_2\text{O}_6$ обнаружен только в метаморфических породах (Kobayashi, 1977; Gnos et al., 1996; Saldgo et al., 2019).

Минералы группы мелилита разнообразны по составу. Минералы ряда геленит–акерманит кристаллизуются в мелитолитах (Stoppa, Sharygin, 2009), но более всего характерны для карбонатно-силикатных осадочных пород, метаморфизованных в условиях спуррит-мервинитовой фации, например, в зоне контакта мергелистых известняков и траппов базальтов (Сокол и др., 2019; Десятярова, 2022). Акерманит и железистый акерманит являются породообразующими в ультраосновных вулканических породах (Melluso et al., 2010; Николаева, 2014; Lustrino et al., 2020) и в пирометаллургических шлаках (Warchulski et al., 2016). Алюмоакерманит обнаружен в мелилит-нефелиновых туфах вулкана Олдоиньо Ленгаи (Wiedenmann et al., 2009). Минерал группы мелилита, содержащий более 40 мас. % Fe_2O_3 , встречается в породах пирометаморфического комплекса Баффало (Foit et al., 1987), а бариевый мелилит — беннешерит $\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ недавно открыт в пирогенных породах комплекса Хатрурим (Krzatała et al., 2022).

Минералы группы мелилита из монгольских паралав близки по составу и особенностям эволюции. Паралавы содержат железистый акерманит-алюмоакерманит с небольшой примесью минала геленита ($\text{Si} > 1.5\text{--}1.6$ к. ф., Gh 3–18 мол. %, рис. 7). Иногда встречаются зональные фенокристы, в центральном (реликтовом) ядре которых содержится до 40–47 мол. % Gh. Геленит (Gh > 70 мол. %) в ассоциации с обогащенным Al диопсидом, промежуточными членами ряда монтичеллит–кирштейнит, перовскитом, кальцитом и другими минералами обнаружен только в реликтах ксенолитов мергелистого известняка. Большое разнообразие состава минералов группы мелилита пирометаморфического и контактово-метаморфического генезиса отличает их от таковых в магматических и техногенных породах. Мелилиты из вулканических пород и пирометаллургических шлаков обычно содержат Si в количестве ~ 2 к. ф. и точки их составов на диаграмме $\text{Si}^{4+}\text{--Al}^{3+}$ располагаются между миналами $(\text{CaNa})\text{RSi}_2\text{O}_7$ и алюмоакерманита (рис. 7). Для мелилитов пирометаморфических и контактово-метаморфических пород характерна эволюция состава от геленита до железистого акерманита-алюмоакерманита (рис. 7). Только в образце паралавы MN-1133 (Нилгинский

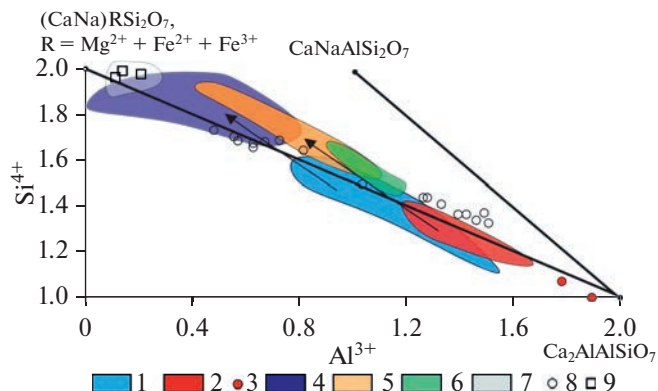


Рис. 7. Эволюция состава мелилита на диаграмме Si^{4+} – Al^{3+} . 1, 2 – геленит из центральной зоны фенокристов в паралавах Нилгинского комплекса (1) и Хамарин-Хурал-Хида (2); 3 – геленит, содержащий 88–92 мол. % Gh, из реликта ксенолита мергелистого известняка, обр. MN-1410 (Хамарин-Хурал-Хид); 4, 5 – фенокристы мелилита из паралав Нилгинского комплекса (4) и Хамарин-Хурал-Хида (5); 6 – мелилит из вулканических пород (по: Николаева, 2014; Lustrino et al., 2020); 7 – мелилит из мелитолитов (по: Stoppa, Sharygin, 2009); 8 – мелилит из мраморизованных мергелистых известняков в зоне контакта с базальтами (по: Девятиyarova, 2022); 9 – мелилит из пирометаллургических шлаков (по: Warchulski et al., 2016). $(\text{CaNa})\text{RSi}_2\text{O}_7$ – сумма миналов $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ и $\text{CaNaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7$.

Fig. 7. Evolution of melilite composition on the diagram Si^{4+} – Al^{3+} . 1, 2 – gehlenite from central zone of phenocrysts in paralavas of the Nyalga complex (1) and Khamaryn-Khural-Khiid (2); 3 – gehlenite containing 88–92 mol. % of Gh end-member from the remnant xenolith of marly limestone, sample MN-1410 (Khamaryn-Khural-Khiid); 4, 5 – melilite phenocrysts from paralavas of the Nyalga complex (4) and Khamaryn-Khural-Khiid (5); 6 – melilite from volcanic rocks (after Nikolaeva, 2014; Lustrino et al., 2020); 7 – melilite from melitilites (after Stoppa, Sharygin, 2009); 8 – melilite from marbled marl limestones in the contact zone with basalts (after Deviatyayrova, 2022); 9 – melilite from pyrometallurgical slags (after Warchulski et al., 2016). $(\text{CaNa})\text{RSi}_2\text{O}_7$ – sum of end-members $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$, and $\text{CaNaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7$.

комплекс) встречаются фенокристы мелилита с примесью Ba и Sr (табл. 3, ан. 6), состав которых относится, вероятно, к изоморфному ряду между железистым акерманитом и Sr-содержащим беннешеритом.

Хорошо проявленные тренды изменения составов мелилитов и клинопироксенов ряда диопсид–геденбергита, содержащих до 49 мол. % Ks, направленные от центра к краевым зонам фенокристов при значительном снижении их глиноземистости (рис. 4, б, 6, б, 7), а также наличие реликтов ксенолитов мергелистого известняка с геленитом, содержащим до 92 мол. % Gh, отличают породообразующие минеральные ассоциации монгольских паралав от таковых из других пирометаморфических комплексов.

Большое разнообразие паралав и плавленных пород связаны с литологией (составом) осадочных протолитов и локальными условиями полистадийных процессов формирования пирометаморфических комплексов Монголии. Минеральная ассоциация геленита и обогащенных Al диопсида–геденбергита в мергелистых известняках образовалась на стадии высокотемпературного и низкобарического метаморфизма осадочного протолита (Савина и др., 2020; Peretyazhko et al., 2021). Повышение температуры осадочной толщи, вызванное подземными угольными пожарами, происходило при относительно высоком парциальном давлении CO_2 в P - T условиях, препятствующих разложению кальцита. Предполагается, что в результате инконгруэнтного плавления

термически метаморфизованного мергелистого известняка при $T > 1100$ °C плавился К-Na полевой шпат, а при $T > 1250$ °C – кальцит, минералы групп мелилита и клинопироксена, другие тугоплавкие минералы, что привело к образованию несмесимых расплавов – карбонатного ($\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$) и нескольких силикатных с большими вариациями состава (Peretyazhko et al., 2021). После слияния (коалесценции) силикатных расплавов образовался недосыщенный по кремнезему и обогащенный Са расплав, из которого формировались мелилит-нефелиновые паралавы. В локальных областях таких пород сохранились зерна геленита, которые обрастали железистым акерманитом-алюмоакерманитом, формируя зональные фенокристы (рис. 5, б), а также реликты ксенолитов мергелистого известняка, содержащие геленит (рис. 5, в, 5, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пирометаморфических комплексах Монголии среди паралав преобладают разновидности, сложенные основными плагиоклазами, клинопироксенами ряда диопсид-геденберgit, содержащими до 49 мол. % Ks, железистым акерманитом-алюмоакерманитом, нефелином. Реже встречаются плагиоклаз-пироксеновая и плагиоклаз-пироксен-индиалитовая паралавы с породообразующими энстатитом-ферросилитом. Большое разнообразие пирогенных пород и слагающих их минеральных ассоциаций является следствием значительных вариаций состава протолитов пирометаморфических комплексов Монголии, локальных условий термических трансформаций и частично-го плавления осадочных пород, а также кинетики кристаллизации пирогенных силикатных расплавов. Минеральные ассоциации в реликтах ксенолитов мергелистого известняка, сложенные геленитом, обогащенным Al диопсидом-геденберgitом, минералами ряда монтцеллит-кирштейнит, перовскитом, шпинелью и другими более редкими минералами, формировались в результате высокотемпературного метаморфизма карбонатно-силикатных пород осадочных толщ и последующего реакционного взаимодействия ксенолитов с пирогенными силикатными расплавами разного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-27-00031.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глушкова В.Е., Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А. Минералы группы оливина в мелилит-нефелиновых паралавах пирометаморфических комплексов Монголии // ЗРМО. **2023**. № 1. С. 61–77.
- Девятярова А.С. Кочумдекский контактовый ореол спуррит-мервинитового метаморфизма: минералогия, геохимические особенности, история становления. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Новосибирск, **2022**. 22 с.
- Калашникова Т.В., Соловьева Л.В., Костровицкий С.И. Сравнительная характеристика состава минералов из ксенолитов кимберлитовых трубок “Обнаженная” и “Удачная” // Изв. СО Секции наук о Земле РАЕН. Геол., поиски и разведка рудн. месторождений. **2015**. Т. 53. № 4. С. 7–20.
- Калугин И.А., Третьяков Г.А., Бобров В.А. Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана. Новосибирск: Наука, **1991**. 80 с.
- Николаева А.Т. Петрология мелилитсодержащих пород вулканов Купаэлло и Колле Фаббри (Центральная Италия). Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Новосибирск, **2014**. 23 с.
- Перетяжко И.С. CRYSTAL – прикладное программное обеспечение для минералогов, петрологов, геохимиков // ЗРМО. **1996**. № 3. С. 141–148.
- Перетяжко И.С., Савина Е.А., Хромова Е.А., Карманов Н.С., Иванов А.В. Уникальные клинкеры и паралавы нового Нилгинского пирометаморфического комплекса в Центральной Монголии: минералого-геохимические особенности, условия формирования // Петрология. **2018**. Т. 26. № 2. С. 178–210.
- Пирогенный метаморфизм / Ред. Э.В. Сокол, Н.В. Максимова, Е.Н. Нигматулина, В.В. Шарыгин, В.М. Калугин. Новосибирск: СО РАН, **2005**. 284 с.
- Покровский П.В. Нашатырь из месторождения бурых углей Хамарин-Хурал-Хид в Монгольской Народной Республике // ЗВМО. **1949**. № 3. С. 38–45.
- Пушкарёв Е.В., Бирюзова А.П., Гуляева Т.Я. Фассаит из метаморфических пород Хабаровинского габбро-ультрамафитового массива на Южном Урале // Вестник Уральского отделения РМО. **2004**. № 3. С. 89–97.

Савина Е.А., Перetyazhko И.С., Хромова Е.А., Глушкова В.Е. Плавненные породы (клинкеры и паралавы) пирометаморфического комплекса Хамарин-Хурал-Хил, Восточная Монголия: минералогия, геохимия, процессы образования // Петрология. 2020. Т. 28. № 5. С. 482–510.

Сокол Э.В., Полянский О.П., Семенов А.Н., Ревердатто В.В., Кох С.Н., Девятярова А.С., Колотов В.Ю., Хворов П.В., Бабищев А.В. Контактный метаморфизм на р. Кочумдек (бассейн р. Подкаменная Тунгуска, Восточная Сибирь): свидетельства режима течения расплава // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 4. С. 456–471.

Major Rock-Forming Minerals of Paralava in Mongolian Combustion Metamorphic Complexes

V. E. Glushkova^{a, *}, I. S. Peretyazhko^a, E. A. Savina^a, and E. A. Khromova^b

^aVinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

^bDobretsov Geological Institute, Siberian Branch RAS, Ulan-Ude, Russia

*e-mail: glushkova@igc.irk.ru

Paralavas of combustion metamorphic complexes in Mongolia were formed in high-temperature conditions from carbonate-terrigenous rocks of sedimentary formations due to multistage spontaneous underground coal fires. Melilite-nepheline paralavas contain phenocrysts of Fe-rich åkermanite-alumoåkermanite, clinopyroxene of the diopside-hedenbergite series containing up to 49 mol. % of kushiorite end-member, and basic plagioclase. Enstatite-ferrosilite is the rock-forming mineral in paralavas of the plagioclase-pyroxene $\pm$ $\pm$ indialite composition. Paralavas often contain xenoliths of thermally altered sedimentary rocks. Mineral associations in remnant xenoliths of marly limestone are composed of gehlenite, minerals of the monticellite-kirschsteinite series, perovskite, Al-rich clinopyroxene, spinel, and other minerals. They were formed both at the stage of the high-temperature metamorphism of sedimentary protolite, preceding the melting of carbonate-silicate rocks, and as a result of the reactionary interaction between xenoliths and pyrogenic silicate melts of different composition.

Keywords: plagioclase, clinopyroxene, melilite, paralava, Nyalga and Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complexes, Mongolia

REFERENCES

- Agashev A.M., Pokhilenko L.N., Pokhilenko N.P., Shchukina E.V. Geochemistry of eclogite xenoliths from the Udachnaya Kimberlite Pipe. *Lithos*. 2018. Vol. 314–315. P. 187–200.
- Blander M., Fuchs I. Calcium–aluminium-rich inclusions in the Allende meteorite: evidence for a liquid origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1975. Vol. 39. P. 1605–1619.
- Cundari A. Petrology of clinopyroxenite ejecta from Somma–Vesuvius and their genetic implications. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1982. Vol. 30. P. 17–35.
- Combustion metamorphism. Ed. by Sokol E.V., Maksimova N.V., Nigmatulina E.N., Sharygin V.V., Kalugin V.M. Novosibirsk: Siberian Branch RAS. 2005. 284 p. (in Russian).
- Deviatyarova A.S. Kochumdek contact halo of spurrite-merwinite metamorphism: mineralogy, geochemical features, history of formation. Ph. D. thesis syn. Novosibirsk: IGM SB RAS, 2022. 22 p. (in Russian).
- Cosca M.A., Peacor D.R. Chemistry and structure of esseneite (CaFeAlSiO₆), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 148–156.
- Erdenetsogt B., Lee I., Bat-Erdene D., Jargal L. Mongolian coal-bearing basins: geological settings, coal characteristics, distribution, and resources. *Int. J. Coal. Geol.* 2009. Vol. 80. P. 87–104.
- Foit F.F., Hooper R.L., Rosenberg P.E. An unusual pyroxene, melilite, and iron oxide mineral assemblage in a coal-fire buchite from Buffalo, Wyoming. *Amer. Miner.* 1987. Vol. 72. P. 137–147.
- Glushkova V.E., Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of olivine group from melilite–nepheline paralavas of combustion metamorphic complexes of Mongolia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2023. Vol. 152. N 1. P. 61–77 (in Russian).
- Gnos E., Armbruster T., Nyfeler D. Kanoite, donpeacorite and tirodite: Mn–Mg–silicates from a manganeseiferous quartzite in the United Arab Emirates. *Eur. J. Miner.* 1996. Vol. 8. P. 251–262.
- Grapes R., Zhang K., Peng Z. Paralava and clinker products of coal combustion, Yellow River, Shanxi Province, China. *Lithos*. 2009. Vol. 113. P. 831–843.
- Hazen R., Finger I. Crystal structure and compositional variation of Angra Dos Reis fassaite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. Vol. 35. P. 357–362.
- Kalugin I.A., Tretyakov G.A., Bobrov V.A. Iron ore basalts in burned rocks of Eastern Kazakhstan. Novosibirsk: Nauka, 1991. 80 p. (in Russian).

- Kimura M., Mikouchi T., Suzuki A., Miyahara M., Ohtani E., El Goresy A. Kushiroite, CaAlAlSiO_6 : A new mineral of the pyroxene group from the ALH 85085 CH chondrite, and its genetic significance in refractory inclusions. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1479–1482.
- Kobayashi H. Kanoite, $(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, a new clinopyroxene in the metamorphic rock from Tatehira, Oshima Peninsula, Hokkaido, Japan. *J. Geol. Japan*. **1977**. Vol. 83. N 8. P. 537–542.
- Kalashnikova T.V., Solovyova L.V., Kostrovitsky S.I. Comparative characteristics of mineral composition from xenoliths of kimberlite pipes “Obnazhennaya” and “Udachnaya”. *News SB Earth Sci. Section RANS. Geol., searches and explor. ore deposits*. **2015**. Vol. 53. N 4. P. 7–20 (in Russian).
- Kruszewski L., Gatel P., Thiéry V., Moszumańska I., Kusy D. Crystallochemical behavior of slag minerals and the occurrence of potentially new mineral species from Lapanouse-de-Séverac, France. In: *Coal and Peat Fires. A Global Perspective*. Amsterdam: Elsevier, **2018**. Vol. 5. P. 241–300.
- Krzatka A., Krüger B., Galuskina I., Vapnik E., Galuskin E. Bennesherite, $\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$: A new melilite group mineral from the Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel. *Amer. Miner.* **2022**. Vol. 107. N 3. P. 138–146.
- Lustrino M., Ronca S., Caracausic A., Bordenca C.V., Agostinie S., Faraone D.B. Strongly SiO_2 -undersaturated, CaO -rich kamafugitic Pleistocene magmatism in Central Italy (San Venanzo volcanic complex) and the role of shallow depth limestone assimilation. *Earth Sci. Rev.* **2020**. Vol. 208. 103256.
- Ma C., Rossman R. Grossmanite, $\text{CaTi}^{3+}\text{AlSiO}_6$, a new pyroxene from the Allende meteorite. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1491–1494.
- Melluso L., Conticelli S., D'Antonio M.P., Mirco N., Saccani E. Petrology and mineralogy of wollastonite- and melilite-bearing paralavas from the Central Apennines, Italy. *Amer. Miner.* **2003**. Vol. 88. P. 1287–1299.
- Melluso L., Conticelli S., de'Gennaro R. Kirschsteinite in the Capo di Bove melilite leucite lava (cecilite), Alban Hills, Italy. *Miner. Mag.* **2010**. Vol. 74. P. 887–902.
- Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. P. 143–156.
- Nikolaeva A.T. Petrology of melilite containing rocks of volcanoes Cupaello and Colle Fabbri (Central Italy). Ph. D. thesis syn. Novosibirsk: IGM SB RAS, **2014**. 23 p. (in Russian).
- Owens B. High-temperature contact metamorphism of calc-silicate xenoliths in the Kiglapait Intrusion, Labrador. *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. P. 1595–1605.
- Pascal M.-L., Katona I., Fontelles M., Verkaeren J. Relics of high-temperature clinopyroxene on the join $\text{Di}-\text{CaTs}$ with up to 72 mol % $\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{AlSiO}_6$ in the skarns of Ciclova and Magureaua Văței, Carpathians, Romania. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 857–881.
- Peretyazhko I.S. CRYSTAL – applied software for mineralogist, petrologist, and geochemists. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 3. P. 141–148 (in Russian).
- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Minerals of the rhönite-kuratite series in paralavas from a new combustion metamorphic complex of Choir-Nyalga Basin (Central Mongolia): chemistry, mineral assemblages, and formation conditions. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. N 4. P. 949–974.
- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A., Karmanov N.S., Ivanov A.V. Unique clinkers and paralavas from a new Nyalga combustion metamorphic complex in central Mongolia: mineralogy, geochemistry, and genesis. *Petrology*. **2018**. Vol. 26. N 2. P. 181–211 (in Russian).
- Peretyazhko I.S., Savina E.A., Khromova E.A. Low-pressure (>4 MPa) and high-temperature (>1250 °C) incongruent melting of marl limestone: formation of carbonate melt and melilite–nepheline paralava in the Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex, East Mongolia. *Contrib. Miner. Petrol.* **2021**. Vol. 176. P. 38.
- Petersen E.U., Anovitz L.M., Essene E.J. Donpeacorite, $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{MgSi}_2\text{O}_6$, a new orthopyroxene and its proposed phase relations in the system MnSiO_3 – MgSiO_3 – FeSiO_3 . *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. P. 472–480.
- Pokrovskii P.V. Ammonium chloride from the Khamaryn-Khyral-Khiid brown coal field in Mongolia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1949**. N 3. P. 38–45 (in Russian).
- Pushkarev E.V., Biryuzova A.P., Gulyaeva T.Ya. Fassaite from metamorphic rocks of the Khabarninsky gabbro-ultramafic massif. *Bull. Ural Branch Russian Miner. Soc.* **2004**. N 3. P. 89–97 (in Russian).
- Salgado S.S., Caxito F.A., Queiroga G.N., Castro M.P. Stratigraphy, petrography and tectonics of the manganese-bearing Buritirama Formation, Northern Carajás Domain, Amazon Craton. *Brazil. J. Geol.* **2019**. Vol. 49. N 1. P. 1–15.
- Savina E.A., Peretyazhko I.S., Khromova E.A., Glushkova V.E. Melted rocks (clinkers and paralavas) of Khamaryn-Khural-Khiid combustion metamorphic complex in Eastern Mongolia: mineralogy, geochemistry and genesis. *Petrology*. **2020**. Vol. 28. N 5. P. 431–457.
- Sokol E.V., Polyansky O.P., Semenov A.N., Reverdatto V.V., Kokh S.N., Deviatyarova A.S., Kolobov V.Yu., Khvorov P.V., Babichev A.V. High-grade contact metamorphism in the Kochumdek river valley (Podkamennaya Tunguska basin, East Siberia): evidence for magma flow. *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 4. P. 456–471 (in Russian).
- Stoppa F., Sharygin V.V. Melilitolite intrusion and pelite digestion by high temperature kamafugitic magma at Colle Fabbri, Spoleto, Italy. *Lithos*. **2009**. Vol. 112. P. 306–320.
- Warchulski R., Gawęda A., Janeczek J., Kądziołka-Gawęł M. Mineralogy and origin of coarse-grained segregations in the pyrometallurgical Zn–Pb slags from Katowice–Wełnowiec (Poland). *Miner. Petrol.* **2016**. Vol. 110. P. 681–692.
- Wiedenmann D., Zaitsev A.N., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Keller J. Alumoåkermanite, $(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7)$, a new mineral from the active carbonatite-nepheline-phonolite volcano Oldoinyo Lengai, northern Tanzania. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73. N 3. P. 373–384.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**КРАНДАЛЛИТ И ФЛОРЕНСИТ-(Ce) ИЗ КВАРЦЕВОЙ ЖИЛЫ РАЙОНА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛАННОЕ (ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)****© 2023 г. С. А. Репина****Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
территория Ильменского заповедника, Миасс, 456317 Россия***e-mail: repina@mineralogy.ru*

Поступила в редакцию 20.02.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В статье рассматриваются минералы из группы плюмбогуммита—крандаллит и флоренсит-(Ce). Минералы найдены на обломке гематитового агрегата, извлеченного из нижнего выклинивания кварцевой жилы проявления Зона 25. Проявление находится в непосредственной близости от месторождений жильного кварца горного хрусталя Желанное и Au-Pd-REE Чудное. Выделения крандаллита представлены двумя формами: ромбоэдрическими кристаллами и сферолитами. Выделяется три генерации этого минерала: первая — ромбоэдрические кристаллы, вторая — корочки на гранях ромбоэдров, третья — сферолиты крандаллита на поверхности ромбоэдров. Корочки толщиной 150 мкм, состоят из четырех слоев: REE-содержащего крандаллита, симплектитовых сростаний крандаллита с флоренситом-(Ce), сферолитов и кристаллов-присыпок крандаллита. Первая и вторая генерация минералов кристаллизовались из растворов, третья была переотложена. Генерации крандаллита отличаются содержанием примесей Sr, Ba, REE, U, Fe, S, Si.

Ключевые слова: крандаллит, флоренсит, аугелит, группа плюмбогуммита, сферолиты, симплектит, кварцевые жилы, месторождение Желанное, Приполярный Урал

DOI: 10.31857/S086960552304007X, **EDN:** GOZQQO

Флоренсит $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ и крандаллит $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ входят в состав надгруппы алунита. Надгруппа содержит более 40 минеральных видов с общей формулой $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{F})_6$. В А-позицию входят крупные катионы (K^+ , Na^+ , NH^+ , H_3O^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} , $\text{PZ}\Theta^{3+}$) с координационным числом больше или равным 9. В-позиция занята Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} или Zn^{2+} в октаэдрической координации. В позиции X преобладают S^{6+} , P^{5+} , Si^{4+} , As^{5+} в тетраэдрической координации. Надгруппа состоит из четырех групп: сульфаты объединяет группа алунита; арсенаты — группа дюссертита; фосфат-сульфаты и арсенат-сульфаты — группа бедантита; фосфаты группа — плюмбогуммита (Fleischer, 1995). Минералы надгруппы имеют тригональную симметрию и кристаллизуются в виде ромбоэдрических или тригонально-призматических кристаллов; некоторые из них встречаются в виде сферолитов, волокнистых, почковидных и тонкозернистых масс. С появлением электронно-зондовых микроанализаторов количество находок этих минералов значительно увеличилось.

Флоренсит и сванбергит отмечаются как спутники алмазов в алмазоносных россыпях Урала и Бразилии (Лабунцов, 1950; Чайковский, 2003). Ассоциация крандаллита,

флоренсита и гояцита описана в карбонатитовых месторождениях Африки, Восточного Саяна и на Кольском полуострове, на месторождении Ковдор (McKie, 1962; Сомина, Булах, 1966; Лиферович, 2000). Широко распространены минералы группы плюмбогуммита в силлиманитсодержащих сланцах среди гнейсов Западного Забайкалья и в ассоциации с фтор-бериллиевой минерализацией на месторождении молибдена Жарчихинское (Избродин и др., 2008; Савченко и др., 2018). Встречается флоренсит и крандаллит в бокситах Среднего Тимана и аргиллизитах эпитермальных Cu-Au месторождений Болгарии (Mordberg, 1999; Georgieva, Velinova, 2014).

На территории рудоносного района Приполярного Урала (рис. 1) широко проявлена фосфатная, алюмофосфат-сульфатная и алюмоарсенатная минерализация, ведущими элементами которой являются REE, Sr, Ba, Ca, Fe, Mg, Al. В пределах кварцево-жилыного поля месторождения Желанное первыми были найдены сферолиты крандаллита, чуть позже — ромбоэдры сванбергита (Попова, Попов и др., 1993; Никулова и др., 2003). Тогда же в турмалинитах месторождения горного хрусталя Пирамида были обнаружены кристаллы гояцита, содержащие ядра-затравки флоренсита (Репина и др., 2005). Открытие и изучение месторождения Au-Pd-REE Чудное сопровождалось многочисленными находками редких минералов, среди которых впервые были описаны минералы из серий флоренсита и арсенофлоренсита (Моралев и др., 2005; Репина, Юзеева и др., 2005; Mills et al., 2010; Репина и др., 2010, 2011).

Позднее в обзорной статье по алюмофосфатной минерализации Желаннинского кварцево-жилыного поля подробно были охарактеризованы проявления на горе Черной и горе Старик, проявления Лазулитовое и Зона 25 (Репина, Попова, 2015). Совместно с крандаллитом и сванбергитом были описаны минералы парагенезиса: апатит, лазулит, скорцалит, аугелит и бирюза. В данной публикации крандаллит упоминался впервые, но при этом не обсуждались разновидности минерала и вторичные изменения.

Крандаллит и флоренсит являются представителями группы плюмбогуммита, их отличает высокая изоморфная емкость как в катионной, так и в анионной позициях. Вхождение разного вида примесей в структуру минералов делает их чувствительными к изменениям условий кристаллизации: меняются форма кристаллов и агрегатов, состав, устойчивость к внешней среде и т.д. Данная работа направлена на выделение разновидностей и генераций крандаллита, на определение их места в процессе формирования кварцевой минерализации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Составы минералов определялись в плоскополированных препаратах на электроннозондовом микроанализаторе Camebax-microBeam 733 с энергодисперсионным спектрометром Inca-200 (аналитик В.А. Муфтахов, Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН). Анализы выполнялись при ускоряющем напряжении $U = 20$ кВ, токе зонда $I = 20\text{--}30$ нА и диаметре пучка электронов 2 мкм. В качестве эталонов использовались дипсид (Ca), жадеит (Al), пироп (Si), магнетит (Fe), микроклин (K) и синтетические MPO_4 , где М — элементы от La до Sm; а также AlPO_4 (P), SrTiO_3 (Sr), BaSO_4 (S), BaSi_2O_5 (Ba), UO_2 , ThO_2 , SrTiO_3 , PtAs_2 .

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИИ

Район с редкоземельно-золоторудной и хрусталеносной минерализацией на Приполярном Урале приурочен к зоне контакта байкальского фундамента с каледоногерцинским чехлом уралид. Минералы группы плюмбогуммита встречаются на территории двух сближенных рудных полей — кварцево-жилыном Желаннинском и золото-редкоземельном Малдинском, размещенных на противоположных крыльях Балба-

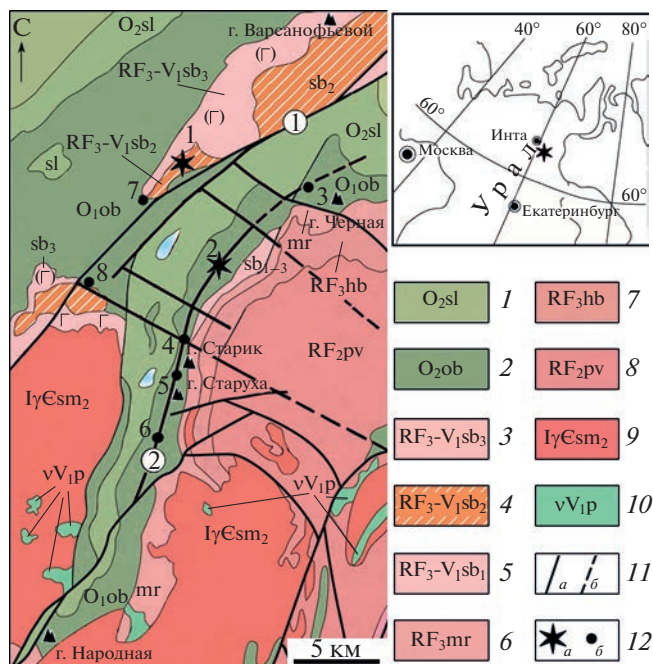


Рис. 1. Геологическая схема размещения алюмофосфатной минерализации в районе месторождений Желанное и Чудное на Приполярном Урале (по: В.Н. Иванову, 2002, с дополнениями). Свиты и комплексы: 1 – салецкая: алевролиты, алевроглинистые сланцы; 2 – обеизская: конгломераты, кварцитопесчаники с прослоями алевролитов; 3–5 – саблегорская: туфобазальты, туфосланцы (3), кварцевые порфиры, фельзиты (4), базальтовые порфиры (5); 6 – мороинская: филлитовидные сланцы, линзы мраморов; 7 – хобеинская: сланцы слюдяно-хлорит-альбит-кварцевые, кварциты; 8 – пуйвинская: сланцы аповулканогенные, прослои кварцитов и мраморизованных доломитов; 9 – сальнерско-маньхамбовский: лейкограниты; 10 – парнукский: диориты и габбро; 11 – разломы: установленные (а) и предполагаемые (б): Малдинский (1), Желаннинский (2); 12 – месторождения (а) и проявления (б). Месторождения и проявления в метасоматитах и кварцевых жилах: 1 – Au-Pd-REE Чудное; 2 – жильного кварца и горного хрусталя Желанное; 3 – сванбергита, лазулита, аугелита, апатита на г. Черной; 4 – лазулита, турмалинитов на г. Старик; 5 – крандаллита, лазулита, сванбергита, бирюзы на Лазулитовом; 6 – крандаллита, флоренсита, лазулита, аугелита, бирюзы на проявлении Зона 25; 7, 8 – флоренсита на Каровом и Сводовом.

Fig. 1. Geological layout of aluminophosphate mineralization in the area of the Zhelannoye and Chudnoye deposits in the Subpolar Urals (after V.N. Ivanov, 2002, with additions). Formations and complexes: 1 – Saledskaya: siltstones, silty shale; 2 – Obeizskaya: conglomerates, quartzite sandstones with interlayers of siltstones; 3–5 – Sablegorsk: tuff basalt, tuff schists (3), quartz porphyry, felsite (4), porphyry basalt (5); 6 – Moroi: phyllite-like schists, lenses of marbles; 7 – Khibinskaya: mica-chlorite-albite-quartz schists, quartzites; 8 – Puiva: apovolcanic shales, interlayers of quartzites and marmorized dolomites; 9 – Salner-Mankhambovsky: leucogranites; 10 – Parnukian: diorites and gabbro; 11 – faults: established (a) and assumed (b): Maldinsky (1), Zhelanninsky (2); 12 – deposits (a) and manifestations (b). Deposits and manifestations in metasomatites and quartz veins: 1 – Au-Pd-REE Chudnoye; 2 – veined quartz and rock crystal Zhelannoe; 3 – svanbergite, lazulite, augelite, apatite at Chernaya Mountain; 4 – lazulite, tourmalinites at Starik Mountain; 5 – crandallite, lazulite, svanbergite, turquoise at Lazulitovoye; 6 – crandallite, florensine, lazulite, augelite, turquoise at the occurrence Zone 25; 7, 8 – florensine on Karovoe and Svodovoe.

нинской грабен-синклинали. В пределах восточного крыла локализовано месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное (рис. 1). В 5 км к северо-западу от него, в системе разрывов Малдинского разлома, находится месторождение Au-Pd-REE Чудное. Рудные поля обоих месторождений прослеживаются согласно уральским структурам на 10–15 км, на их площади по зонам разломов развиты гидротермально-метасоматические породы и размещены кварцевожилые проявления.

Верхняя часть фундамента сложена вулканогенными породами саблегорской свиты R_3sb_{1-3} : метабазальтами, риолитами, туфами. С угловым несогласием они перекрываются базальными толщами уралид: локально развитой грубообломочно-филитовой алькесвожской (C_3-O_{1al}) и конгломерато-песчаниковой обеизской (O_{1ob}) свитами. Все породы района испытали зеленосланцевое метаморфическое перерождение. Для пород в пределах Малдинского поля характерны процессы изменения грейзенового типа, сопровождаемые геохимическими аномалиями REE, Pb, Zn, Ag и летучих элементов — F, As, Sn, Ge, Bi, Be, B (Юдович и др., 1998). С минерализацией Желаннинского поля связаны аномалии REE, Sr, Ba, Mg, B, F, S, Ge, Bi, Be (Репина, 1916).

Ассоциации минералов в пределах полей имеют различия. На проявлениях золоторудного поля распространены минералы из серий флоренсита и арсенофлоренсита, встречающиеся в жильном кварце и в серицитовых сланцах с гематитом, пиррофилином, диаспором, хлоритоидом, кианитом; вместе с ними находили ксенотим-(Y), черновит-(Y), монацит-(Ce), барит и др.

В пределах кварцевожильного поля месторождения Желанное на сегодня известно только два минерала из группы плюмбогуммита и один из группы бедантита: крандаллит, флоренсит-(Ce) и сванбергит. Они найдены в жильном кварце и в рассланцованных породах вблизи жил. Вместе с ними отмечаются гематит, хлоритоид и минералы из класса фосфатов: лазулит, аугелит, апатит, бирюза и другие. На самом месторождении этих минералов нет, только лишь на флангах находили лазулит в жильном кварце.

Кристаллы крандаллита и его агрегаты обнаружены на двух проявлениях — Лазулитовом и Зона 25, расположенных на западном склоне горы Старуха в 4 км друг от друга. Оба проявления, представленные серией кварцевых жил, находятся в одной толще, контролируются одним разломом и имеют однотипный минеральный состав кварцевых жил и околожильных метасоматитов.

Первыми выделения крандаллита были найдены на проявлении Лазулитовом в виде сферолитов размером 3–6 мм в агрегатных псевдоморфозах по лазулиту, а также в полостях лазулит-кварцевых жил совместно со сванбергитом, лазулитом и аугелитом. (Попова и др., 1993). Сферолиты состоят из бесцветных, беловатых или чуть буроватых копьевидных, часто sdвойникованных кристаллов величиной 0.5–2 мм. Состав сферолитов крандаллита соответствует формуле $(Ca_{0.77}Na_{0.13})_{0.9}(Al_{2.93}Fe_{0.12})_{3.05}(P_{1.02}O_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$.

Изученное нами *кварцевожильное проявление Зона 25* находится на крутом склоне горы Старуха в 10 км к югу от месторождения Желанное. Проявление размещено в мономинеральных кварцитопесчаниках обеизской свиты (O_{1ob_4}). Кварцевые жилы образуют линейную зону, вытянутую в меридиональном направлении на 1200 м. Контролирует минерализацию крутопадающий Желаннинский разлом, на всем протяжении прослеживающийся по нижнему контакту толщи. Мощность жил около 1–2 м, многие из них на крутом склоне разрушены, иногда до самого основания.

Кварц в жилах молочно-белый трещиноватый, с редкими мелкими хрусталеносными пустотами. Жильный кварц содержит включения гематита, голубого турмалин-асбеста, игольчатого шерла, реже лазулита, бирюзы, хлоритоида, кианита, серицита и др. Общее количество минеральных включений в жильном кварце не превышает 1–3 об. %.

В 1967 г. на проявлении проводились поисковые работы на горный хрусталь, тогда же проявлению был присвоен номер в реестре учета минерализованных участков. Наиболее перспективные кварцевые жилы в нижнем выклинивании были вскрыты



Рис. 2. Щетки кристаллов крандаллита в пустотах гематитового агрегата.

Fig. 2. Brushes of crandallite crystals in the voids of a hematite aggregate.

канавами. Спустя десятки лет в полотно одной из выработок был найден обломок, сложенный агрегатом тесно сросшихся кристалликов гематита. Диаметр обломка составил около 0.5 м. Снаружи и на сколах гематит практически не изменен и имеет сербристо-серую окраску. На поверхности гематитового агрегата много ямок и углублений, выполненных щетками из коричневых ромбоэдров крандаллита величиной до 2 мм (рис. 2). В микроскопе на гранях ромбоэдров едва различимы почки кремового цвета, промежутки между кристаллами нередко заполнены халцедоновидными агрегатами крандаллита кремового и бурого оттенков. Именно эти образцы явились предметом наших исследований.

КРИСТАЛЛЫ И АГРЕГАТЫ КРАНДАЛЛИТА

Всего анализировалось около двух десятков кристаллов крандаллита и их сростков, наиболее интересные из них обсуждаются в данной работе. По внешнему виду кристаллы разделены на две группы. Одна группа имеет относительно простой облик — это ромбоэдры и их сростки со сферолитами на гранях; другая группа представляет собой ромбоэдры, поверхность которых покрыта тонкими корочками.

Ромбоэдры крандаллита со сферолитами на гранях составляют большую часть выборки. Ромбоэдры сложены формой $\{10\bar{1}2\}$, их поверхность заселена сферолитами микронных размеров (рис. 3).

В основании ромбоэдров, нарастающих на поверхность гематита, содержатся включения пластинок гематита и зерна кварца шестигранной формы (рис. 4, в, г); на поверхности кристаллов нередко вросли аугелита (рис. 5, а). По данным многочисленных анализов ромбоэдры крандаллита имеют однородное внутреннее строение; иногда у них имеется каемка толщиной 15–20 мкм (рис. 4, а). Многие кристаллы крандаллита подвергались гидротермальным изменениям.

Ромбоэдры крандаллита содержат небольшое количество примесей Sr, Fe, S, Si (табл. 1, ан. 1, 2, 7, 10, 12); в каемке немного повышено содержание Si (табл. 1, ан. 3). В пересчете на миалы ромбоэдры состоят из крандаллита 94–95 мол. % и сванбергита 5–6 мол. %.

Гидротермальные изменения в кристаллах имеют вид осветленных участков, наблюдаемых на границах срастания индивидов, вдоль каймы и на гранях под сферолитами (рис. 4, а–в, 5, а). В измененном крандаллите больше Sr и меньше S, появляются

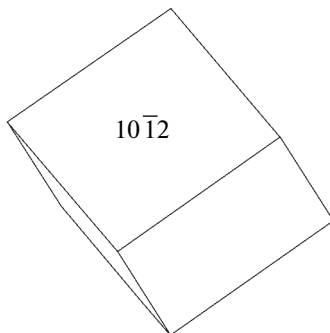


Рис. 3. Ромбоэдры крандаллита на проявлении Зона 25.

Fig. 3. Rhombohedrons of crandallite at the Zone 25 occurrence.

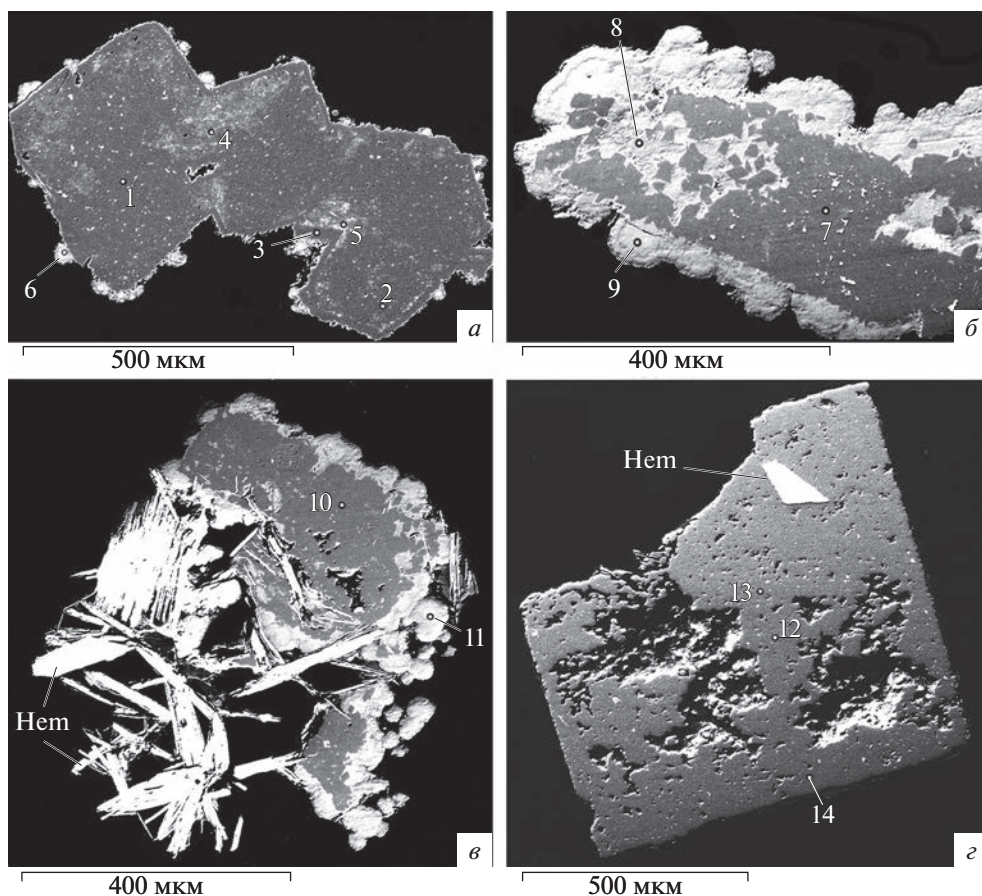


Рис. 4. Ромбоэдры крандаллита со сферулитами на гранях и включениями пластинок гематита (Hem). Изображения в обратно отраженных электронах. Данные анализов см. табл. 1.

Fig. 4. Crandallite rhombohedra with spherulites on the faces and inclusions of hematite plates (Hem). BSE images. Data analyses see Table 1.

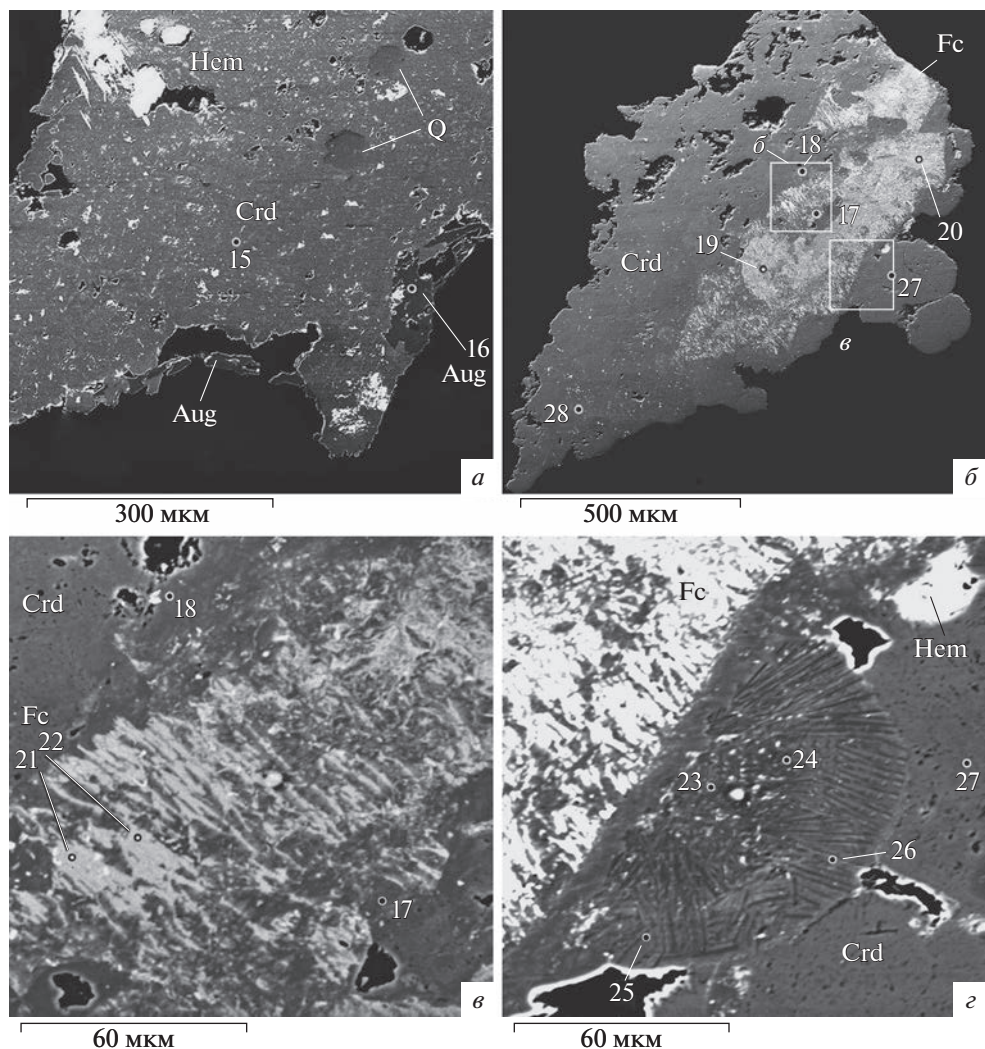


Рис. 5. Включения гематита, аугелита и кварца в кристалле крандаллита (*а*); многослойные корочки на ребре ромбоэдра в срезе (*б–д*). Изображения в обратно отраженных электронах. Crd – крандаллит, Hem – гематит, Aug – аугелит, Q – кварц, Fc – флоренсит. Данные анализов см. табл. 2.

Fig. 5. Inclusions of hematite, augelite, and quartz in a crandallite crystal (*a*); multilayer crusts on the edge of the rhombohedron in section (*б–д*). BSE images. Crd – crandallite, Hem – hematite, Aug – augelite, Q – quartz, Fc – florencite. Data analyses see Table 1.

Ва и U. Минеральный состав (мол. %): крандаллит 64–91, сванбергит 1–11, гоацит 0–25, горсейскит 0–12 (табл. 1, 2, ан. 4, 5, 8, 13–15).

Сферолиты заселяют преимущественно ребра и вершины ромбоэдров, размер сферолитов около 60 мкм в диаметре (рис. 4, *а*). При густом заселении сферолитами граней, последние нацело изменены и сливаются с лучистыми агрегатами в единое целое. В одном из ромбоэдров ребро срезано на небольшую глубину, что позволило увидеть границу изменений в продольной и поперечной плоскости (рис. 4, *б*). В первом случае

Таблица 1. Химический состав крандаллита, мас. %**Table 1.** Chemical composition of crandallite, wt %

Анализ	Зерно 1						Зерно 2			Зерно 3		Зерно 4		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
CaO	12.10	11.99	12.29	10.03	8.39	6.86	12.48	7.71	7.23	12.30	7.76	11.84	9.26	10.43
SrO	1.21	1.27	1.26	4.46	4.80	5.66	1.26	6.01	5.29	1.53	5.73	1.41	2.11	2.66
BaO	—	—	—	1.30	4.01	4.52	0.20	3.18	5.88	—	3.51	—	0.78	0.22
K ₂ O	0.07	0.07	0.27	0.14	—	—	0.10	—	—	0.19	—	0.11	0.26	0.07
Fe ₂ O ₃	0.59	0.57	1.00	0.40	0.57	1.79	0.42	1.55	2.18	0.91	2.57	0.81	14.19	8.54
Al ₂ O ₃	34.86	34.18	34.34	33.05	32.95	31.57	34.57	30.28	30.29	35.27	30.04	33.58	31.05	33.32
P ₂ O ₅	32.08	31.91	31.04	31.62	31.29	30.99	31.84	30.99	30.37	32.57	30.58	31.37	27.23	30.40
SO ₃	1.43	0.95	1.29	0.58	0.48	0.21	1.32	0.19	0.23	1.57	0.42	1.62	0.81	1.01
SiO ₂	0.59	0.62	1.41	0.37	0.26	0.70	0.31	0.60	0.34	0.38	0.16	0.97	0.95	0.52
As ₂ O ₅	—	0.66	—	—	—	—	—	—	—	0.24	—	0.38	0.28	0.38
UO ₂	—	—	—	—	—	1.79	—	0.84	1.31	—	1.60	—	—	—
Сумма	82.93	82.22	82.90	81.95	82.75	84.09	82.50	81.35	83.12	84.96	82.35	82.09	86.92	87.55
H ₂ O	17.07	17.78	17.10	18.05	17.25	15.91	17.50	18.65	16.18	15.04	17.65	17.91	13.08	12.45
Коэффициенты в формулах (рассчитаны на 6 катионов)														
Ca ²⁺	0.92	0.93	0.93	0.80	0.68	0.56	0.95	0.64	0.60	0.92	0.64	0.92	0.71	0.77
Sr ²⁺	0.05	0.05	0.05	0.19	0.21	0.25	0.05	0.27	0.24	0.06	0.26	0.06	0.09	0.11
Ba ²⁺				0.04	0.12	0.14	0.01	0.10	0.18	—	0.11		0.02	0.01
K ⁺	0.01	0.01	0.02	0.01						0.02		0.01	0.02	0.01
Fe ³⁺	0.03	0.03	0.05	0.02	0.03	0.10	0.02	0.09	0.14	0.05	0.17	0.05	0.76	0.49
Al ³⁺	2.92	2.91	2.87	2.88	2.92	2.84	2.91	2.78	2.77	2.91	2.74	2.86	2.62	2.72
P ⁵⁺	1.93	1.95	1.87	1.98	1.99	2.00	1.92	2.04	2.00	1.93	2.01	1.92	1.65	1.78
S ⁶⁺	0.11	0.05	0.10	0.05	0.04	0.02	0.10	0.01	0.02	0.08	0.03	0.13	0.04	0.07
Si ⁴⁺	0.04	0.04	0.10	0.03	0.02	0.05	0.02	0.05	0.03	0.03	0.01	0.07	0.07	0.04
As ⁵⁺		0.02								0.01		0.01	0.01	0.01
U ⁴⁺						0.03		0.01	0.02		0.03			
Миналы, мол. %														
Крандаллит	95	95	95	78	67	60	95	64	60	94	64	94	91	89
Сванбергит	5	5	5	5	5	2	5	1	2	6	3	6	7	11
Гояцит				13	16	24		25	23		22			
Горсейсит				4	12	14		10	15		11		2	

Примечание. Содержание H₂O рассчитано путем приведения суммы анализа к 100%. Прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения. Точки анализов см. рис. 4.

контур границы зубчатый, во втором – в форме ромбов в центре сечения. Изменения под сферолитами развиты на глубину до 30 мкм.

По сравнению с измененными гранями в сферолитах больше примесей Ba, Sr, U и меньше Si, S. Минальный состав сферолитов (мол. %): крандаллит 60–64, гояцит 22–24, горсейсит 11–15 и сванбергит 2–3 (табл. 1, ан. 6, 9, 11).

Таблица 2. Химический состав (мас. %) крандаллита, аугелита (ан. 16) и флоренсита (ан. 21, 22)
Table 2. Chemical composition (wt %) of crandallite, augelite (an. 16), and florencite (an. 21, 22)

Анализ	Зерно 5		Зерно 6											
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
CaO	11.14	—	9.68	10.85	7.54	6.39	1.47	1.17	10.90	10.89	11.11	11.01	11.16	10.12
SrO	2.53	0.64	0.90	0.68	3.92	5.29	5.36	5.66	2.24	1.91	2.25	2.44	0.97	3.29
BaO	—	—	—	0.13	1.10	1.67	—	—	—	—	—	—	—	0.28
K ₂ O	0.23	—	—	—	0.03	0.07	—	—	0.05	0.15	0.18	0.20	—	0.08
Fe ₂ O ₃	0.99	0.37	8.67	5.71	7.39	1.27	1.19	0.27	2.20	3.59	1.46	1.99	5.51	0.40
Al ₂ O ₃	32.37	45.70	31.45	33.62	28.95	29.54	30.29	30.51	31.31	31.37	31.73	32.73	30.74	32.77
P ₂ O ₅	30.39	33.97	36.31	35.63	26.94	28.58	27.56	26.78	25.88	24.99	27.87	28.59	33.27	30.80
SO ₃	0.89	—	—	—	0.87	1.18	2.93	3.18	0.66	0.65	1.00	1.20	0.14	0.65
SiO ₂	1.06	1.18	0.47	0.37	0.71	0.28	0.29	0.42	7.71	9.97	4.49	3.44	0.31	0.65
UO ₂	—	—	—	—	0.27	0.19	—	—	—	—	—	—	—	0.28
La ₂ O ₃	—	—	—	—	0.44	0.44	1.94	1.89	—	—	—	—	—	—
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	0.81	1.50	7.69	7.99	—	—	—	—	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	0.28	0.19	1.21	1.59	—	—	—	—	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	0.79	1.39	6.91	8.65	—	—	—	—	—	—
Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.50	1.92	2.58	—	—	—	—	—	—
Gd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.61	0.59	—	—	—	—	—	—
Сумма	80.10	82.66	88.44	86.99	82.60	82.94	89.37	91.28	80.95	83.52	80.09	81.60	82.10	79.32
H ₂ O	19.90	17.34	11.56	13.01	17.40	17.06	10.63	8.72	19.05	16.48	19.91	18.40	17.90	20.68
Коэффициенты в формулах														
Ca ²⁺	0.89	—	0.71	0.81	0.64	0.56	0.13	0.10	0.85	0.83	0.88	0.86	0.88	0.82
Sr ²⁺	0.11	0.01	0.04	0.03	0.18	0.25	0.25	0.26	0.09	0.08	0.10	0.10	0.04	0.14
Ba ²⁺	—	—	—	—	0.03	0.05	—	—	—	—	—	—	—	0.01
K ⁺	0.02	—	—	—	—	0.01	—	—	—	0.01	0.02	0.02	—	0.01
Fe ³⁺	0.06	0.01	0.45	0.30	0.44	0.08	0.07	0.02	0.13	0.21	0.09	0.12	0.34	0.02
Al ³⁺	2.85	1.90	2.54	2.75	2.70	2.84	2.84	2.85	2.70	2.62	2.76	2.80	2.65	2.92
P ⁵⁺	1.92	1.02	2.11	2.09	1.80	1.97	1.86	1.80	1.60	1.50	1.74	1.76	2.06	1.97
S ⁶⁺	0.07	—	—	—	0.05	0.07	0.25	0.27	0.05	0.05	0.08	0.09	0.01	0.05
Si ⁴⁺	0.08	0.04	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.03	0.56	0.71	0.33	0.25	0.02	0.05
La ³⁺	—	—	—	—	0.01	0.01	0.06	0.06	—	—	—	—	—	—
Ce ³⁺	—	—	—	—	0.02	0.04	0.22	0.23	—	—	—	—	—	—
Pr ³⁺	—	—	—	—	0.01	0.01	0.04	0.05	—	—	—	—	—	—
Nd ³⁺	—	—	—	—	0.02	0.04	0.20	0.25	—	—	—	—	—	—
Sm ³⁺	—	—	—	—	—	0.01	0.05	0.07	—	—	—	—	—	—
Gd ³⁺	—	—	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—	—	—	—
Миналы, мол. %														
Кран-даллит	89	—	96	97	58	57	14	10	90	90	90	90	96	85
Сванбергит	11	—	—	—	5	7	22	25	6	6	7	8	—	9
Гояцит	—	—	4	3	11	19	4	—	4	4	3	2	4	5
Горсейксит	—	—	—	—	3	5	—	—	—	—	—	—	—	1
Флоренсит	—	—	—	—	5	11	60	65	—	—	—	—	—	—

Примечание. Содержание As₂O₅ (мас. %): ан. 15 — 0.50 (0.02 к. ф.); ан. 16 — 0.80 (0.02 к. ф.); 19. 20 — 0.26 (0.01 к. ф.). Содержание Na₂O (мас. %): ан. 17 — 0.96 (0.13 к. ф.). Содержание H₂O рассчитано путем приведения суммы анализа к 100%. Формулы рассчитаны на 6 катионов для крандаллита и флоренсита, на 3 катиона для аугелита. Точки анализов см. рис. 5.

Аугелит $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ по данным нескольких анализов имеет состав, соответствующий формуле (табл. 2, ан. 16). В нем содержатся примерно такие же элементы-примеси (Sr, Fe, S, Si, As), что и в ромбоэдрах крандаллита, но с меньшими концентрациями.

Ромбоэдры крандаллита, покрытые тонкими корочками толщиной порядка 150 мкм, установлены при расшифровке сложных по рисунку электронных изображений. Задача оказалась нетривиальной и потребовала проведения онтогенического анализа по снимкам в отраженных электронах.

Сечение кристалла имеет вид вытянутого треугольника, оно было получено при продольном стачивании ребра ромбоэдра (рис. 5, б). В плоскости сечения выделяется ярко-белый пятнистый рисунок, повторяющий контуры среза и тем самым напоминающий зональность в кристалле. Но зональностью этот рисунок не может быть, так как ширина и глубина выделяемых зон не выдержаны, а их границы резко прерывистые. Чтобы расшифровать изображение, необходимо выяснить: как ориентировано сечение относительно граней кристалла и что за элементы отражены в плоскости.

Контур сечения образован торцами трех граней, разделяющими поверхность на три сектора: правый, левый и верхний. Ярко-белый рисунок в сечении имеет симметричное строение, плоскостью симметрии которого является плоскость срезанного ребра. Вершина ромбоэдра и плоскости двух других ребер на снимке не проявлены. Судя по ассиметричному положению плоскости ребра в срезе, сектор слева рассечен вдоль на слоения, сектора сверху и справа — поперек. Торцы граней справа и слева имеют сильно неровную поверхность и поэтому не могут быть плоскими гранями.

Справа от плоскости ребра дешифрируется еще одна линия — вероятно, это торец захороненной грани, рассеченной поперек. Грань последовательно перекрывается несколькими слоями крандаллита: кристаллами-зародышами, зоной симплектитовых сростков, сферолитами и кристаллами-присыпками. Все вместе эти наросты образуют единую корочку на поверхности ромбоэдра.

В правом верхнем углу выделяются два ярко-белых прямоугольника величиной по 100 мкм каждый. Судя по размеру, форме и составу — это мельчайшие ромбоэдры крандаллита; обозначим их как кристаллы-зародыши. На увеличенном изображении можно увидеть, что кристаллы-зародыши состоят из двух зон — внутренней и внешней. Внутренняя зона является крандаллитом с примесями легких лантаноидов (LREE), Sr, Ba (табл. 2, ан. 20). В пересчете на миналы зародыши состоят из (мол. %): крандаллита (57), гоацита (19), флоренсита-(Се) (11), горсейскита (5).

Внешняя зона в кристаллах-зародышах имеет характер оторочки, ее толщина около 50 мкм. Зона состоит из чередующихся белых и серых пластинок, ориентированных по нормали к подстилающей поверхности. Толщина пластинок 1–2 мкм. Белые пластинки по составу соответствуют флоренситу-(Се), серые — крандаллиту. Подробная характеристика пластинок приведена ниже. С кристаллов-зародышей зона плавного перехода в сектор правой грани, где на поверхности захороненной грани принимает форму пирамидальных выступов. Подобную форму зона-оторочка могла унаследовать от кристаллов-зародышей, находящихся под ее покровом.

Поверхность зоны-оторочки заселяют сферолиты крандаллита; один из них размером 120 мкм показан на увеличенном снимке (рис. 5, г). Сферолит имеет ядро и внешнюю зону. Структура ядра неразличима, в его составе существенно больше примесей: SiO_2 8–10 мас. % и FeO 2.2–3.6 мас. % (табл. 2, ан. 23, 24). Во внешней радиально-лучистой зоне концентрация этих же примесей снижена вдвое: SiO_2 3.5–4.5 мас. %, FeO 1.5–2.0 мас. % (табл. 2, ан. 25, 26).

Сферолиты полностью перекрываются кристаллами-присыпками крандаллита. Их состав почти ничем не отличается от состава ромбоэдров: им также свойственны высокие концентрации FeO (5.1–7.8 мас. %) и низкие — Sr, S, Si (табл. 2, ан. 27).

Общая толщина корочек, состоящих из четырех слоев, порядка 150 мкм.

Рассмотрим, как эти же корочки выглядят в секторе левой грани. Здесь в продольном срезе корочек выделяется три слоя. Первый слой развит фрагментарно, он также имеет однородное строение и представлен REE-содержащим крандаллитом (табл. 2, ан. 22). Выше этот слой перекрывается зоной-оторочкой, симметрично обрамляющей плоскость ребра. В данном случае агрегат чередующихся пластинок вскрыт поперек. Белые пластинки толщиной около 1 мкм имеют прямолинейную или слабоизогнутую форму; соприкасаясь, они сливаются в пучки, что позволило выполнить их анализ (рис. 5, б, в). Белые пластинки сложены флоренситом-(Ce), в котором редкие земли соотносятся как $Ce \geq Nd \gg La$ (табл. 2, ан. 21, 22). Флоренсит содержит примеси (мас. %): SrO 5.4–5.7, CaO 1.2–1.5, SO_3 2.9–3.2. Серые пластинки, разделяющие белые, являются обычным крандаллитом (табл. 2, ан. 17, 18). Границы между пластинками неровные, возможно, индукционные. Совместный рост флоренсита и крандаллита, одинаковая ориентировка и взаимное прорастание, дают основание для отнесения пластинчатых сростков к симплектитам.

Из разреза корочек выпадает слой со сферолитами, которые в данной плоскости либо отсутствуют, либо срезаны. Верхний слой образован крандаллитом обычного состава, с чуть большим количеством примесей Sr, Ba и U (табл. 2, ан. 28). Повышенное количество примесей, а также развитие каверн у поверхности могут быть результатом гидротермального изменения, которому подвергался кристалл.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хрусталеносные кварцевые жилы формировались в несколько стадий — кварцево-жильную, хрусталеносную и постхрусталеносную. Выполнение кварцем трещинных структур происходило в условиях существования длительных напряжений, когда одни и те же трещины многократно приоткрывались и выполнялись шестоватыми агрегатами кварца. Одновременно с отложением кварца в основании жил на участке пересечения раствороподводящих и жилоконтролирующих структур под воздействием кремнещелочных растворов формировались серицитолиты — плотные породы, состоящие из серицита, турмалина, гематита, рутила, циркона, монацита и других минералов (Репина, 2016). Начало кварцеобразующего процесса маркируется в серицитолитах отложением турмалина, завершение — гематитом.

В процессе затухания тектоно-гидротермальной активности на участках наибольших тектонических напряжений возникали хрусталеносные полости, чаще всего приуроченные к нижнему выклиниванию жил. Деформации не прекращались и после образования кварцевых жил, но притока флюидов уже не было. В результате приоткрывания трещин и падения давления в системе остаточные резко недосыщенные растворы растворяли вмещающие породы и метасоматиты, и переотлагали минеральное вещество во вновь появившиеся трещинные пустоты — обычно в зальбанды хрусталеносных гнезд. Формировались гетитовые порошки внутри полостей, а также пленки по трещинам; монацит образовывал скопления в зальбандах гнезд.

Наиболее распространенным минералом кварцевожильного поля, наряду с кварцем и турмалином, является гематит, но настолько крупные и плотные агрегаты гематита как на Зоне 25 ранее не находили. Гематитовый агрегат не затронут вторичными изменениями, что может быть результатом слабо проявленных хрусталеносных и постхрусталеносных процессов. Красновато-бурую окраску ему придают щетки ромбоэдров и тонкозернистые корочки крандаллита на стенках углублений. До сих пор считалось, что отложением гематита и монацита в серицитолитах завершалось образование кварцевых жил. Крандаллит и флоренсит дополняют установленный перечень, а вместе с тем пополняют его другими минералами парагенезиса: лазулитом, аугелитом, бирюзой, апатитом и другими включениями в жильном кварце на периферии месторождения Желанное. Ранее время отложения этих минералов было неопределенным.

Возможно, существует две генерации гематита: ранний гематит отлагался совместно с монацитом, поздний — с глиноземсодержащими фосфатами.

По способу отложения разновидности крандаллита разделяются на две группы: первые кристаллизовались из растворов в пограничном интервале кварцевожильной и хрусталеносной стадий, вторые были переотложены в постхрусталеносную стадию.

В первой группе минералов выделяется пять типов крандаллита, образующих две генерации. *Первая генерация* представлена ромбоэдрическими кристаллами, на их долю приходится около 80% от всей крандаллитовой минерализации. Им свойственно однородное строение и низкое содержание примесей.

Вторая генерация крандаллита представлена корочками толщиной около 150 мкм на ребрах и гранях ромбоэдров. Корочки неоднородные и состоят из четырех слоев. Первый слой образуют кристаллы-зародыши REE-содержащего крандаллита с примесями Sr, Ba, U.

Второй слой в виде зоны-оторочки покрывает кристаллы-зародыши и поверхность основного ромбоэдра. Зона состоит из тонких чередующихся пластинок крандаллита и флоренсита-(Ce), по нормали ориентированных к поверхности наложения. Флоренсит-(Ce) обогащен Nd, Sm, Sr и S, что является характерной особенностью флоренситов на Малдинской золоторудной площади. На проявлениях Желаннинского кварцевожильного поля флоренсит-(Ce) установлен впервые.

К моменту отложения второго слоя растворы достигали насыщения не только по крандаллитовой, но и по флоренситовой молекуле, что стало причиной одновременной кристаллизации двух минералов. Агрегат флоренсита и крандаллита, с учетом микронного размера пластинок, тесного срастания двух минералов и спутанно-волокнистой структуры, является симплектитом. Термин симплектит является общим для целого ряда микроструктур, имеющих различный генезис: распад твердых растворов, эвтектическая кристаллизация остаточных расплавов, метасоматоз, твердофазные метаморфические реакции и т.д.

Третий слой представлен сферолитами, погребенными внутри корочек. В этих сферолитах в несколько раз выше содержание примеси кремния (мас. %): в ядре SiO_2 8–10, в оболочке — 3.5–4.5. Большое содержание примеси кремния вследствие гетерометрии могло привести к расщеплению кристаллов крандаллита и образованию сферолитов. Размеры эффективных радиусов ионов P^{5+} (0.17 Å) и Si^{4+} (0.26 Å) существенно различаются.

Четвертый слой является последним в структуре корочек. Он состоит из кристалликов крандаллита, полностью покрывающих сферолиты и поверхность ромбоэдров. В верхнем слое широко развиты каверны, отмечаются примеси Sr, Ba и U, что вероятно является следствием гидротермального изменения поверхности корочек. Если поверхность не изменена, то ее состав не отличается от состава ромбоэдрических кристаллов.

В некоторых друзьях пространство между ромбоэдрами заполняют халцедоновидные массы, подобные корочкам крандаллита, но их количество невелико.

Изменение химического состава в последовательно образованных разновидностях крандаллита указывает на эволюцию состава растворов в системе кристаллизации — по мере высаживания одних компонентов, другие накапливались. Так, в первом слое корочек редкие земли были только примесью в крандаллите, а во втором они активно участвуют в кристаллизации флоренсита. Отложение слоев, обогащенных REE и S, сопровождалось накоплением Si в растворах. В последующем слое избыточный Si вошел в состав сферолитов.

Третью генерацию представляют сферолиты, нарастающие ребра ромбоэдров и зоны наложенных изменений внутри кристаллов. Данные разновидности являются результатом переотложения ранних генераций крандаллита в постхрусталеносную стадию. Одновременность образования сферолитов и метасоматитов подтверждается

совместным нахождением и примерно одинаковым содержанием примесей Sr, Ba, U. Такие же примеси содержат редкоземельный крандаллит и флоренсит, а также халцедоновидные массы крандаллита, заполняющие промежутки в друзах. Возможно, что именно эти разновидности крандаллита, содержащие в своем составе REE, Sr, Ba, U, подвергались растворению и переотложению вещества в виде сферолитов. Причиной неустойчивости минералов могли стать повышенные концентрации стронция и бария, крупные катионы которых при селективной концентрации способны приводить к дефектности структуры. В 12-кратной координации катионы имеют эффективные радиусы (Å): Ba^{2+} 1.61, Sr^{2+} 1.44, Ca^{2+} 1.34. В сферолитах второго типа довольно много примесей SrO (4–6 мас. %) и BaO (3.5–6 мас. %); они также могли привести к ростовым напряжениям и расщеплению в сферолитах.

Минералы группы плюмбогуммита образуются в условиях высокой активности ионов PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , относительно высокого кислородного потенциала и широкого диапазона pH (3–8) флюида (Рипп и др., 1998). Предполагается, что крандаллит и флоренсит-(Ce) из кварцевых жил проявления Зона 25 кристаллизуются в сходных условиях. Присутствие в жильном кварце хлоритоида, пиррофиллита, кианита, свидетельствует о том, что образование минеральной ассоциации осуществляется в ограниченном интервале pH равном 3–5 (Сорока, 1998). После обеднения растворов Ca и PO_4^{3-} и обогащения LREE, Sr и SO_4^{2-} кристаллизуются флоренсит, либо сванбергит.

Крандаллит и флоренсит найдены в небольших количествах, что никак не уменьшает их значимости. Судя по высоким содержаниям минералов гоэцита и горсейксита, стоит ожидать находки этих минералов в качестве самостоятельных выделений. Высокая изоморфная емкость и чувствительность минералов к изменению условий кристаллизации позволяют использовать их в качестве индикаторов в процессах минералообразования. Проявления гидроксилсодержащих алюмофосфат-сульфатов кальция, редких земель и стронция, с присущим им парагенезисом минералов, находятся на периферии месторождения Желанное; на самом же объекте их нет. Сама по себе эта особенность указывает на существование минералогической зональности в пределах Желаннинского кварцевожильного поля и определяет его внешние границы.

Автор выражает глубокую благодарность В.А. Попову за обсуждение результатов исследований и ценные подсказки в ходе написания статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Избродин И.А., Рипп Г.С., Карманов Н.С. Фосфатная и сульфат-фосфатная минерализация силлиманитсодержащих пород Кяхтинского месторождения (Западное Забайкалье) // ЗРМО. 2008. Т. 137. № 3. С. 94–106.
- Лабунцов А.Н. О кристаллах флоренсита // Тр. Минер. музея АН СССР. 1950. Т. 2. С. 135–136.
- Лиферович Р.П., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Минералы группы крандаллита из Ковдорского массива // Вестник МГТУ. 2000. Т. 3. № 2. С. 263–272.
- Моралев Г.В., Борисов А.В., Суренков С.В., Нагаева С.П., Тарбаев М.Б., Кузнецов С.К., Онищенко С.А., Ефанова Л.И., Соболева А.А. Распределение и формы нахождения редкоземельных элементов на Au-Pd-REE рудопоявлениях Чудное и Нестеровское (хребет Малдындыр, Приполярный Урал) // Геохимия. 2005. Т. 43. № 11. С. 1175–1195.
- Никулова Н.Ю., Ефанова Л.И., Швецова И.В. Сванбергит в песчаниках тельпосской свиты на Приполярном Урале / Сыктывкарский минералогический сб. Сыктывкар, 2003. № 33. С. 143–148.
- Попова В.И., Литовко Д.Н. Аугелит Приполярного Урала / Уральский минералогический сб. Екатеринбург, 1993. № 1. С. 71–74.
- Попова В.И., Попов В.А., Клочков И.К., Пожидаев Н.А. Редкие фосфаты Приполярного Урала (лазулит, скорцалит, аугелит, сванбергит, крандаллит, бирюза) / Уральский минералогический сб. Екатеринбург, 1993. № 2. С. 62–77.
- Репина С.А., Юзеева Н.С. Флоренсит в породах зоны межформационного несогласия на Приполярном Урале / Уральский минералогический сб. Миасс, 2005. № 13. С. 91–113.

Репина С.А., Попова В.И., Чурин Е.И., Белогуб Е.В., Хиллер В.В. Флоренсит-(Sm) – $(\text{Sm}, \text{Nd})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ – новый минерал группы алунита-ярозита с Приполярного Урала // ЗРМО. 2010. Т. 139. № 4. С. 16–25.

Репина С.А. Фракционирование РЗЭ в парагенезисе ксенотима и флоренсита на U-REE рудопоявлениях Приполярного Урала // Геохимия. 2011. Т. 49. № 9. С. 919–938.

Репина С.А., Попова В.И. Алюмосульфат-фосфаты в хрусталеносных жилах Желаннинского рудного поля (Приполярный Урал) // Минералогия. 2015. № 4. С. 123–134.

Репина С.А., Месторождение жильного кварца и горного хрусталя Желанное. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. 287 с.

Рипп Г.С., Канакин С.В., Щербакова М.И. Фосфатная минерализация в метаморфических высокоглиноземистых породах Ичетуйского проявления // ЗВМО. 1998. № 6. С. 98–107.

Савченко А.А., Рипп Г.С. Алюмофторидная и алюмофосфатная минерализация Жарчихинского молибденового месторождения (Западное Забайкалье) // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2018. № 1. С. 92–101.

Сорока Е.И. Рудноносный комплекс бассейна р. Балбанью (Приполярный Урал) и связь с ним золотого оруденения // Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1997. 17 с.

Сомина М.Я., Булах А.Г. Флоренсит из карбонатитов Восточного Саяна и некоторые вопросы химической конституции группы крандаллита // ЗВМО. 1966. № 5. С. 537–550.

Чайковский И.И. Редкоземельные алюмофосфаты из алмазных месторождений Урало-Тиманской провинции // ЗВМО. 2003. Т. 132. № 3. С. 101–109.

Юдович Я.Э., Ефанова Л.И., Швецова И.В., Козырева И.В., Котельникова Е.А. Зона межформационного контакта в каре оз. Грубепендиты. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 93 с.

Crandallite and Florencite-(Ce) from a Quartz Vein of the Area Zhelannoye Deposit (Subpolar Ural)

S. A. Repina*

South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Ural Branch RAS, Miass, Russia

*e-mail: repina@mineralogy.ru

The article displays data on minerals of the plumbogummite group – crandallite and florencite-(Ce). Minerals were found on a fragment of a hematite aggregate recovered from the lower pinch out of a quartz vein of the Zone 25 occurrence. It is situated in close neighborhood to the known Zhelannoye deposit of vein quartz and rock crystals and the Au-Pd-REE ore deposit Chudnoye. Crandallite segregations are represented by two forms: rhombohedral crystals and spherulites. There are distinguished three generations of crandallite: the first one represented by rhombohedral crystals, the second – by crusts on the rhombohedron faces, the third – crandallite spherulites on the surface of rhombohedrons. The crusts, 150 μm thick, consist of four layers: REE-bearing crandallite, symplectite intergrowths of crandallite with florencite-(Ce), spherulites, and powdering of crandallite crystals. The first and second generations of the mineral were crystallized from solutions, the third resulted the re-deposition. There are varying contents of Sr, Ba, REE, U, Fe, S, and Si admixtures in crandallite of different types.

Keywords: crandallite, florencite, augelite, plumbogummite group, spherulites, symplectite, quartz veins, Zhelannoye deposit, Subpolar Urals

REFERENCES

Chaikovskiy I.I. Rare-earth aluminophosphates from diamond deposits of the Ural-Timan province. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2003. Vol. 132. N 3. P. 101–109 (in Russian).

Fleischer M., Mandarino J. Glossary of Mineral Species. Tucson: The Mineralogical Record Inc., 1995. 280 p.

Gaboreau S., Beaufort D., Vieillard P., Patrier P. Aluminum phosphate-sulfate minerals associated with Proterozoic unconformity-type uranium deposits in the East Alligator River Uranium Field, Northern Territories, Australia. *Canad. Miner.* 2005. N 43. P. 813–827.

Georgieva S., Velinova N. Florencite-(Ce,La,Nd) and crandallite from the advanced argillic alteration in the Chelopech highsulphidation epithermal Cu-Au deposit, Bulgaria. *CR Acad. Bulgaria. Sci.* 2014. N 67. P. 1669–1678.

Izbrodin I.A., Ripp G.S., Karmanov N.S. Phosphate and sulfate-phosphate mineralization of sillimanite-bearing schists at the Kyakhtinskoe deposit (southwestern Transbaikalia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2008**. Vol. 137. N 3. P. 94–106 (in Russian).

Kolitsch U., Pring A. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. *J. Mineral. Petrol. Sci.* **2001**. N 96. P. 67–78.

Labuntsov A.N. On florensite crystals. *Proc. Miner. Museum Acad. Sci. USSR*. **1950**. Vol. 2. P. 135–136 (in Russian).

Liferovich R.P., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Bogdanova A.N. Minerals of the crandallite group from the Kovdor massif. *Vestnik MSTU*. **2000**. Vol. 3. N 2. P. 263–272 (in Russian).

McKie D. Goyazite and florensite from two African carbonatites. *Miner. Mag.* **1962**. N 33. P. 258–259.

Mills S.J., Kartashov P.M., Kampf A.R., Raudsepp M. Arsenoflorensite-(La), a new mineral from the Komi Republic, Russian Federation: description and crystal structure. *Europ. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. N 4. P. 613–621.

Moralev G.V., Borisov A.V., Surenkov S.V., Nagaeva S.P., Tarbaev M.B., Kuznetsov S.K., Soboleva A.A., Onishchenko S.A., Efanova L.I. Distribution and modes of occurrence of REE at the Chudnoe and Nesterovskoe occurrences of Au-Pd-REE ore mineralization in the Maldynyr range, Nether-Polar Urals. *Geochem. Int.* **2005**. Vol. 43. N 11. P. 1078–1097 (in Russian).

Mordberg L.E. Geochemical evolution of a Devonian diaspore-crandallite-svanbergite-bearing weathering profile in the Middle Timan, Russia. *J. Geochem. Explor.* **1999**. N 66. P. 353–361.

Mordberg L.E., Stanley Chris J., Germann K. Rare earth element anomalies in crandallite group minerals from the Schugorsk bauxite deposit, Timan, Russia. *Eur. J. Miner.* **2000**. V. 12. P. 1229–1243.

Nikulova N.Yu., Efanova L.I., Shvetsova I.V. Svanbergite in the sandstones of the Telpos Formation in the Subpolar Urals. *Sykttyvkar Miner. Coll. Sykttyvkar*. **2003**. N 33. P. 143–148 (in Russian).

Popova V.I., Litoshko D.N. Augelite in the Subpolar Urals. *Ural Miner. Coll. Yekaterinburg*. **1993**. N 1. P. 71–74 (in Russian).

Popova V.I., Popov V.A., Klochkov I.K., Pozhidaev N.A. Rare phosphates in the Subpolar Urals (lazulite, scorcalite, augelite, svanbergite, crandallite, turquoise). *Ural Miner. Coll. Yekaterinburg*, **1993**. N 2. P. 62–77 (in Russian).

Repina S.A. Deposit of vein quartz and rock crystal named Zhelannoe. Yekaterinburg: Ural Branch RAS, **2016**. 286 p. (in Russian).

Repina S.A. Fractionation of REE in the xenotime and florencite paragenetic association from AU-REE mineral occurrences of the Subpolar Urals. *Geochem. Int.* **2011**. Vol. 49. N 9. P. 868–887.

Repina S.A., Popova V.I. Alumosulfate-phosphates in the crystal-bearing veins of the Zhelanninskoe ore field (Subpolar Urals). *Mineralogy*. **2015**. N 4. P. 123–134 (in Russian).

Repina S.A., Popova V.I., Churin E.I., Belogub E.V., Chiller V.V. Florencite-(Sm) – (Sm, Nd)Al₃(PO₄)₂(OH)₆ – a new mineral of alunite-jarosite group from Subpolar Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2010**. Vol. 139. N 4. P. 16–25 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2011**. Vol. 53. N 7. P. 1–11).

Repina S.A., Yuseeva N.S. Florencite in rocks from a zone of interformation unconformity, Subpolar Ural. *Ural Miner. Coll. Miass*. **2005**. N 13. P. 91–113 (in Russian).

Ripp G.S., Kanakin S.V., Shcherbakova M.I. Phosphate mineralization in metamorphosed high-alumina rocks of Ichetuyskoe ore occurrence (south-west Transbaikali). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1998**. N 6. P. 98–108 (in Russian).

Savchenko A.A., Ripp G.S. Mineral composition of the Zharchikha molybdenum deposit (western Transbaikalia). *Vestnik VSU. Ser. Geol.* **2018**. N 1. P. 92–101 (in Russian).

Somina M.Ya., Bulakh A.G. Florensite from the carbonatites of the Eastern Sayan and some questions of the chemical constitution of the crandallite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1966**. N. 5. P. 537–550 (in Russian).

Soroka E.I. Ore-bearing complex of the Balbanyu river basin (Subpolar Urals) and the connection of gold mineralization with it. Ph.D. thesis syn. Yekaterinburg, 1997. 17 p. (in Russian).

Yudovich Ya.E., Efanova L.I., Shvetsova I.V., Kozyreva I.V., Kotelnikova E.A. The zone of the interformation contact in the square of the lake Grubependity. **1998**. Sykttyvkar: Geoprint, 93 p. (in Russian).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ПОВЕДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛЕЙТОНИТА
 $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ -180 ДО 325 °C

© 2023 г. С. В. Демина^{1, 2}, д. чл. А. П. Шаблинский¹, почетный член С. К. Филатов^{2, *},
Я. П. Бирюков¹, д. чл. Л. П. Вергасова³, д. чл. М. Г. Кржижановская²,
д. чл. Р. С. Бубнова^{1, 2}, С. В. Москалева³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

³Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бульв. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: filatov.stanislaw@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 02.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В настоящей работе представлены результаты минералого-кристаллохимических исследований лейтонита $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ из фумарольных отложений вулкана Толбачик (Камчатка), в том числе исследований его термического поведения в широком интервале температур ($-180 \leq T \leq 325$ °C). Для этих работ были привлечены методы энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДС), рентгеноструктурного анализа (РСА) и порошковой терморентгенографии при отрицательных и высоких температурах. Установлены температурные границы существования минерала, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группе $C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 124.85(1)^\circ$, $V = 744.4(2)$ Å³, $Z = 2$. Кристаллическая структура уточнена до $R = 0.065$ по монокристалльным данным. Усредненная эмпирическая формула: $K_{2.31}Ca_{1.99}Cu_{0.88}Al_{0.04}S_{3.97}O_{16} \cdot 2H_2O$. Лейтонит стабилен до температуры ~ 325 °C, выше которой разлагается с образованием фаз высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ($P2_13$) и халькокианита $CuSO_4$. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}$ °C⁻¹ при -180 °C и $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}$ °C⁻¹ при 325 °C. Практически, во всем интервале температур исследования наблюдается отрицательное линейное α_{33} и угловое α_β термическое расширение.

Ключевые слова: лейтонит, минералы фумарол, сульфаты, терморентгенография, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523040044, **EDN:** EFNLYX

ВВЕДЕНИЕ

Лейтонит $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ — редкий природный сульфат, впервые обнаруженный на месторождении Чукикамата в Чили, которое разрабатывает самый большой в мире рудник по добыче меди (Palache, 1938). Относительно недавно лейтонит был также обнаружен на вулкане Везувий, где он является продуктом фумарольной

деятельности (Campostrini et al., 2014). В работе (Pekov et al., 2018) приведен обзор фумарольных минералов меди, среди которых кратко описан лейтонит с вулкана Толбачик (Камчатка, Россия).

Кристаллическая структура лейтонита была решена и уточнена в работе (Menchetti et al., 2002). Структура состоит из каркаса $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, в полостях которого расположены атомы Cu, K и H_2O группы. Позиции Cu(1) и Cu(2) координированы четырьмя атомами O и двумя молекулами H_2O ; связываясь по вершинам, они образуют цепочки, вытянутые вдоль [110] и [1–10]. Атомы K и молекулы H_2O статистически разупорядочены в одной позиции.

В работе (Wang et al., 2008) проведены термогравиметрический анализ и порошковая терморентгенография синтетического аналога лейтонита в температурном интервале 30–1050 °C с целью определения продуктов разложения этого соединения. Выяснилось, что дегидратация лейтонита происходит в диапазоне температур от 170 до 390 °C, после чего происходит разложение на $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2SO_4 , CaSO_4 и Cu_2O . Однако собственно термическое расширение природного или синтетического лейтонита ранее не изучалось.

Исследование термического расширения подобных минералов и синтетических соединений может представлять существенный интерес как для наук о Земле, так и для материаловедения. Традиционно термические и барические деформации минералов изучаются с целью моделирования процессов минералообразования и установления границ стабильности минералов. Поскольку лейтонит кристаллизуется в моноклинной сингонии, то с большой долей вероятности можно ожидать, что в нем будет проявляться отрицательное термическое расширение, что является довольно распространенным явлением для минералов низшей категории симметрии за счет наличия не “закрепленных” симметрией углов между кристаллографическими осями (Филатов, 1990; 2011).

Медьсодержащие соединения часто рассматриваются как перспективные магнитные материалы. Известно, что анти- и ферромагнитные свойства проявляются как правило при отрицательных температурах, благодаря чему могут обнаруживаться области с отрицательным и близким к нулевому линейным и объемным термическим расширением, что является предпосылкой к их практическому применению в качестве магнитных материалов (Jungwirth et al., 2016; Birjukov et al., 2021, 2022). Кроме того, соединения и минералы меди в последнее время интенсивно исследуются в связи с тем, что они гипотетически могут заменить магнитные материалы, основанные на редкоземельных элементах (Inosov, 2018; Ginga et al., 2022), а также исследуются как перспективные катодные материалы при наличии носителей заряда (Sun et al., 2015; Kovrugin et al., 2019; Filatov et al., 2020).

Исследованный в настоящей работе лейтонит был обнаружен в августе 2021 г. на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (БТТИ) (Большое..., 1984), расположенном в пределах Толбачинского дола на Камчатке. Нами определен его химический состав и уточнена кристаллическая структура. Впервые произведен расчет главных значений тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

МЕСТО ОТБОРА ПРОБЫ

Лейтонит был отобран в ста метрах от фумаролы Ядовитая. Фумарольные поля БТТИ до сих пор активны и славятся большим минеральным разнообразием (Вергасова, Филатов, 2016; Pekov et al., 2018; Пеков и др., 2020; Вергасова и др., 2022). Можно предположить, что минерал является вторичным и образовался в результате взаимодействия продуктов осаждения из газовой фазы с атмосферной водой или водяным паром. Подобным образом возник лейтонит в фумаролах вулкана Везувий (Balassone et al., 2019).

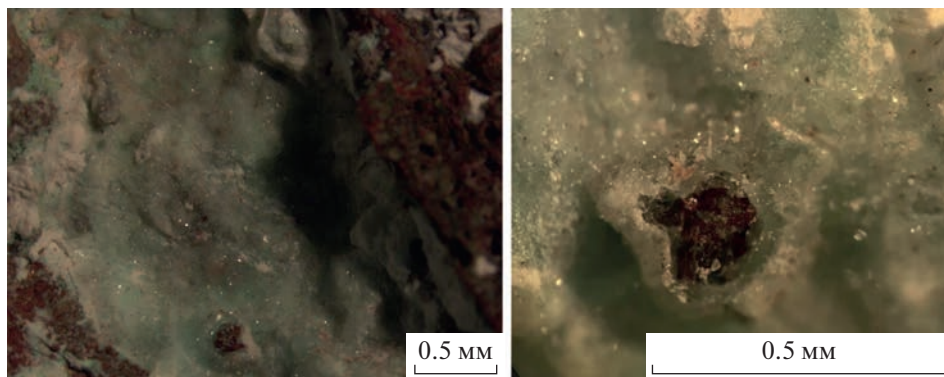


Рис. 1. Фотография лейтонита с БТТИ.

Fig. 1. The photo of the leightonite from GFTE.

Толбачинский лейтонит обычно образует призматические кристаллы и их агрегаты бледно-голубого или зеленовато-голубого цвета. Отобранные образцы представляют собой голубоватые корочки до 2 мм толщиной, достигающие по площади нескольких десятков см² (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные *порошковой рентгенографии* получены с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CuK α , $2\theta = 5^\circ$ – 60° , шаг 0.02° , скорость съемки 3° в минуту). Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из гексановой суспензии. Определение фазового состава образцов происходило с использованием программного комплекса PDXL (Sasaki, 2010) и базы данных PDF–2016 (JCPDS ICDD).

Порошковая терморентгенография выполнена с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV. Низкотемпературная съемка проводилась с использованием термopриставки R-300 при низком вакууме и охлаждении азотом (CuK α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур от -180 до 25°C с шагом 5°C в диапазоне углов 2θ от 5° до 80°). Высокотемпературная съемка проводилась с использованием термopриставки SHT-1500 на воздухе (CuK α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур 25 – 1000°C , шаг 25°C , $2\theta = 5^\circ$ – 80°).

Параметры элементарной ячейки при каждой температуре были рассчитаны в программе Торас. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor (Бубнова и др., 2013).

Рентгеноструктурный анализ был проведен на монокристалле с использованием дифрактометра Bruker Smart APEX II, оснащенного CCD детектором с использованием излучения MoK α $0.71069\text{ \AA}$, $\omega = 0.5^\circ$, экспозиция 30 с. Обработка данных выполнена с использованием программных комплексов APEX (Devyatkin et al., 2010) и SADABS (Bruker, 2012) и включала поправки на фактор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение. Уточнение кристаллической структуры проводилось в программном комплексе Jana 2006 (Petříček et al., 2014). Кристаллическая структура визуализирована с использованием программы VESTA (Momma, Izumi, 2011). Параметры уточнения кристаллической структуры приведены в табл. 1. Координаты атомов, параметры атомных смещений и избранные длины связей приведены в табл. П. 1–П. 3. Расчет валентных усилий

Таблица 1. Параметры уточнения кристаллической структуры лейтонита
Table 1. Experimental single crystal data for leightonite

Химическая формула	$K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Сингония, пространственная группа	Моноклинная, $C2/c$
Температура, К	293
$a, b, c, \text{\AA}$	11.734(2), 7.596(1), 10.176(1)
$\beta, ^\circ$	124.85(1)
$V, \text{\AA}^3$	744.4 (2)
Z	2
Излучение	Mo $K\alpha$
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.38
Размеры кристалла, мм	$0.1 \times 0.05 \times 0.04$
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 3\sigma(I)$] рефлексy	1809, 391, 263
R_{int}	0.139
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}, \text{\AA}^{-1}$	0.613
R (наб), wR (наб), S	0.065, 0.068, 1.33
h	$-14 \rightarrow 14$
k	$-9 \rightarrow 9$
l	$-12 \rightarrow 12$

Таблица 2. Химический состав лейтонита
Table 2. The chemical composition of leightonite

Оксид, мас. %	Номер анализа						Эталон	(Palache, 1938)	(Keller, 1982)	Состав для идеа- лизированной формулы
	1	2	3	4	5	6				
CaO	17.26	16.28	17.19	16.57	16.74	16.86	CaMgSi ₂ O ₆	18.41	21.09	17.45
CuO	10.53	11.03	9.59	10.73	10.93	10.67	Cu ₂	11.97	10.36	12.39
Al ₂ O ₃	0.25	0.45	0.43	0.40	0.43	—	Al ₂ O ₃	—	—	—
K ₂ O	16.06	16.42	16.42	16.54	16.27	16.64	K(AlSi ₃)O ₈	13.93	14.82	14.68
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	K(AlSi ₃)O ₈	0.56	—	—
SO ₃	48.69	48.27	47.52	47.94	47.57	47.67	FeS ₂	49.33	47.13	49.87
H ₂ O*	5.50	5.46	5.39	5.44	5.41	5.40		5.71	n.d.	5.61
Сумма	98.28	97.91	96.54	97.61	97.36	97.23		100.00	93.40	100.00

Примечание. * Расчет H₂O (кристаллизационной) проведен из идеализированной формулы.

выполнен с использованием эмпирических параметров по (Breese, O'Keeffe, 1991) и приведен в табл. П. 3.

Энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (ЭДС) был проведен с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega3, оснащенного энергодисперсионным детектором X-MAX-80 мм². Исследование выполнено при следующем режиме: $U = 20$ кВ, $I = 0.730$ нА, диаметр пучка 0.22 мкм. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета AZtec. В табл. 2 содержатся данные по химическому анализу. Изображение лейтонита в обратно-рассеянных электронах приведено на рис. 2.

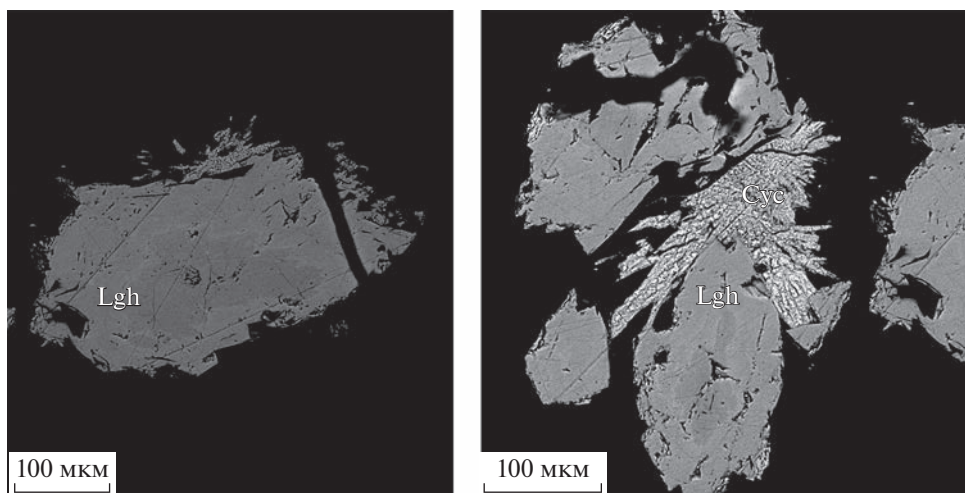


Рис. 2. Изображение лейтонита в обратно-рассеянных электронах. Сокращения названий минералов приведены по (Warr, 2021): Lgh – лейтонит, Cys – цианохроит.

Fig. 2. Photo of leightonite in backscattered electrons. Minerals are abbreviated according to (Warr, 2021): Lgh – leightonite, Cys – cyanochroite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа образец являлся мономинеральным – наблюдались только пики, характерные для лейтонита (ICDD 01-074-3031). Параметры, уточненные методом Ритвельда по порошковым данным: $a = 11.467(5)$, $b = 7.454(2)$, $c = 10.017(4)$ Å, $\beta = 125.2(4)^\circ$, $V = 700.8(4)$ Å³, пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$.

Химический состав. Формула минерала по усредненному химическому составу была рассчитана на 16 атомов кислорода. Содержание кристаллизационной воды не измерялось напрямую, а рассчитано как $2\text{H}_2\text{O}$, исходя из результатов рентгеноструктурного анализа и предположения о соответствии идеальной формуле минерала. Эмпирическая формула лейтонита: $\text{K}_{2.31}\text{Ca}_{1.99}\text{Cu}_{0.88}\text{Al}_{0.04}\text{S}_{3.97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По данным первого химического анализа (Palache, 1938), лейтонит содержит небольшое количество примесного Na, тогда как изученный в настоящей работе лейтонит содержит примесь Al и не содержит Na. Тем не менее, результаты определения химического состава для обоих образцов сопоставимы, за исключением несколько повышенного содержания K в толбачинском минерале. Различия в составе примесей в образцах из разных объектов могут объясняться разными условиями минералообразования.

Кристаллическая структура. Для уточнения кристаллической структуры была использована модель структуры (Menchetti et al., 2002), что позволило провести уточнение до R -фактора 0.065 по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа ($C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 125.21(1)^\circ$, $V = 720.8(2)$ Å³, $Z = 2$). Низкое качество кристалла не позволило локализовать атомы водорода в кристаллической структуре.

Асимметричная ячейка содержит одну позицию S, одну позицию Ca, две частично заселенные позиции Cu, четыре позиции для атомов O и одну позицию, занятую наполовину атомами K и молекулой H_2O . Кристаллическая структура состоит из тетра-

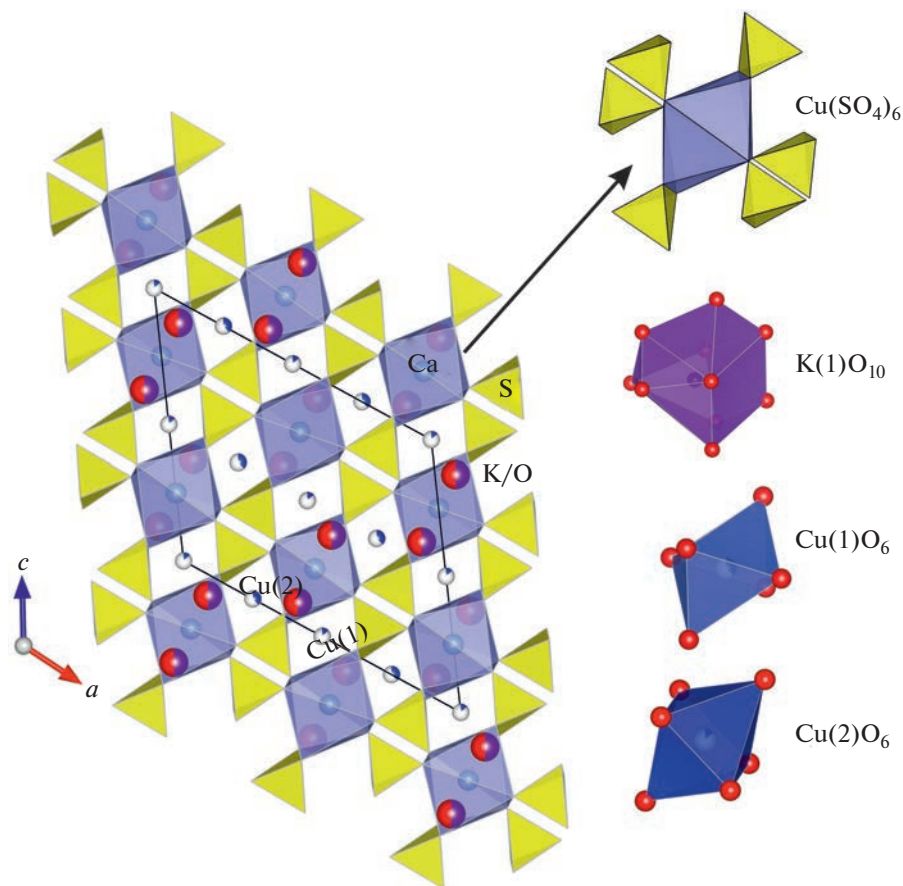


Рис. 3. Кристаллическая структура лейтонита в проекции на плоскость *ac*, и полиэдры $\text{K}(\text{O}_9(\text{H}_2\text{O}))$, $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Fig. 3. The crystal structure of leightonite in the projection onto the *ac* plane and the $\text{K}(\text{O}_9(\text{H}_2\text{O}))$, $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ polyhedra.

эдров $\text{S}(1)\text{O}_4$ с длинами связей 1.38–1.56 Å, октаэдров $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ с длинами связей 1.95–2.72 и 1.81–2.69 Å соответственно, неправильных восьмивершинников $\text{Ca}(1)\text{O}_8$ с длинами связей 2.29–2.57 Å и десятивершинников $\text{K}(1)\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})$ с длинами связей 2.76–3.28 Å (рис. 3).

Каждый полиэдр CaO_8 связан с шестью тетраэдрами SO_4 по вершинам и ребрам, образуя фундаментальную строительную единицу (FBB) $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$. Основной кристаллической структуры лейтонита является каркас $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 3) из связанных по вершинам структурных единиц $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ (рис. 4). Атомы калия и меди заполняют полости в $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ каркасе. Интересно, что данный каркас имеет более высокую (ромбическую) симметрию относительно всей кристаллической структуры (Menchetti et al., 2002); его можно рассматривать и как псевдогексагональный. Октаэдры $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, связываясь через молекулы воды, образуют цепочки, вытянутые вдоль $[110]$ и $[1-10]$ (рис. 4).

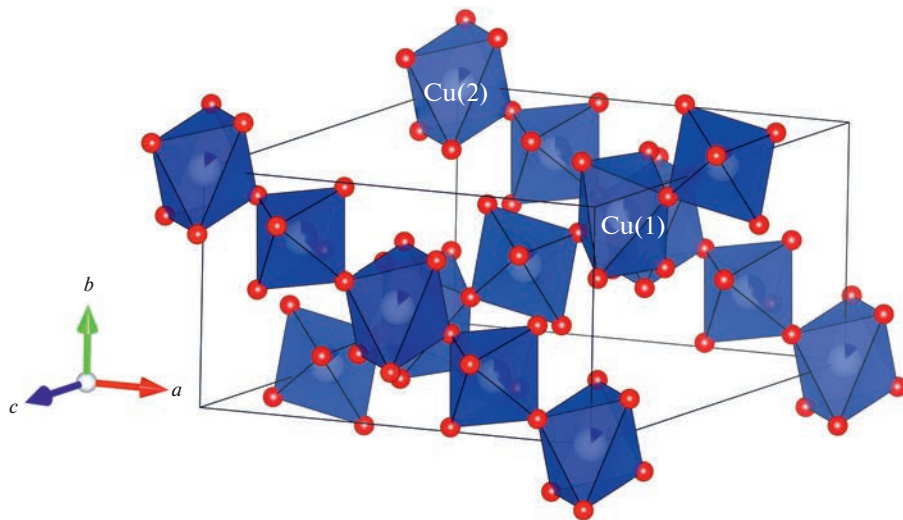


Рис. 4. Октаэдры $\text{Cu(1)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu(2)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ в структуре лейтонита.

Fig. 4. The $\text{Cu(1)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ and $\text{Cu(2)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ octahedra in the crystal structure of leightonite.

Интересно отметить, что в эмпирической формуле лейтонита наблюдается значительный избыток калия и недостаток меди. Возможно, что позиция К(1) заселена калием на 58% и на 42% молекулой воды, а следовательно и заселенность позиций меди может быть несколько меньше. Об этом также косвенно свидетельствует эмпирическая формула. К сожалению, ограниченные структурные данные из-за низкого качества кристаллов не позволяют однозначно определить это в кристаллической структуре. Анализ валентностей связей показывает, что на атоме кислорода молекулы воды сходится 0.36 валентных единиц (в. е.) при закрепленной 50%-ной заселенности молекулы. Это значение несколько меньше, чем значение сходящихся валентных усилий на молекуле воды, по данным (Menchetti et al., 2002) (0.39 в. е.), что можно расценивать как дополнительное подтверждение меньшей заселенности позиции молекулы воды, а следовательно, и позиций меди в кристаллической структуре исследованного нами лейтонита.

Низко- и высокотемпературная терморентгенография (–180–1000 °С). Терморентгеновские эксперименты были измерены и обработаны независимо в двух температурных интервалах: от –180 до 25 °С и от 25 до 325 °С (до момента разложения лейтонита). Порошковые данные при дальнейшем повышении температуры использовались с целью идентификации фаз, на которые разложился лейтонит.

По данным низкотемпературного терморентгеновского эксперимента (рис. 5) (от –180 до 25 °С), в данном интервале температур не наблюдается каких-либо изменений на рентгенограммах, за исключением пропадания после –25 °С пика фазы льда H_2O ($P6_3/mmc$).

На рис. 6 показаны рентгенограммы высокотемпературного эксперимента. По полученным данным, лейтонит ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) стабилен до 325 °С. При дальнейшем повышении температуры он разлагается на фазы высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) (Pekov et al., 2022) и халькокианита CuSO_4 , что, вероятно, связано с полной потерей кристаллизационной воды. Это предположение хорошо согласуется с опубликованными ранее данными термогравиметрии (Wang et al.,

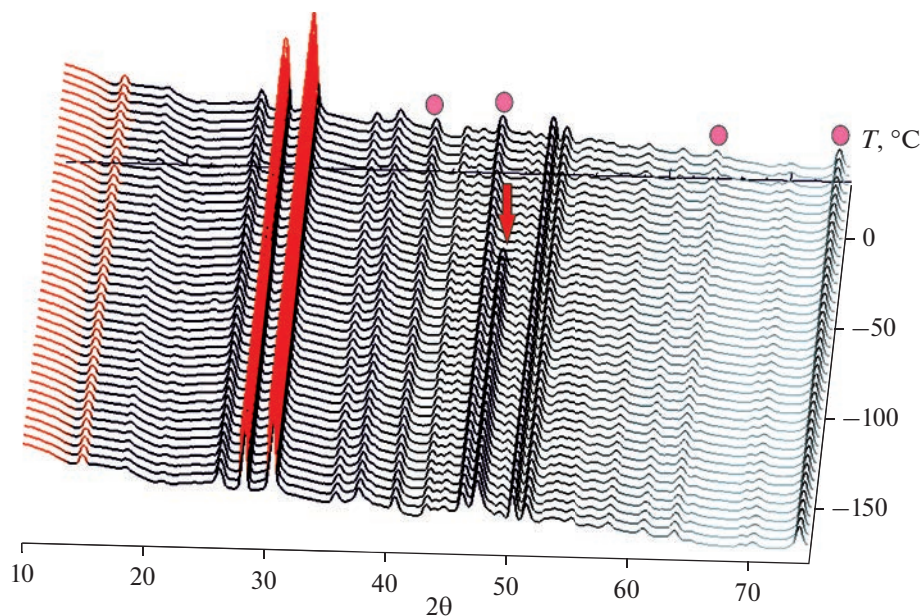


Рис. 5. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм при отрицательных температурах. Фаза льда ($P6_3/mmc$) обозначена красной стрелочкой, фаза материала подложки Pt обозначена кружками.

Fig. 5. The 3D image of X-ray diffraction patterns collected at negative temperatures. The H_2O phase ($P6_3/mmc$) is indicated by a red arrow; the phase of the Pt substrate material is indicated by circles.

2008), где температурный интервал дегидратации был определен как 170–390 °C. При этом стоит отметить, что в работе (Wang et al., 2008) синтетический аналог лейтонита разлагался на $K_2Ca_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 , $CaSO_4$ и Cu_2O , что может быть связано с нестехиометрией синтетического соединения, наличием примесей и различиями в условиях экспериментов. По данным, полученным в настоящей работе, реакция разложения лейтонита при повышении температуры может быть записана как: $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4 \cdot 2H_2O = K_2Ca_2(SO_4)_3 + CuSO_4 + 2H_2O \uparrow$.

Интересно отметить сходство структур лейтонита и фазы высокотемпературной кубической модификации $K_2Ca_2(SO_4)_3$ ($P2_13$), соответствующей кальциолангбейниту (Pekov et al., 2022), которая образовалась при разложении лейтонита. Основой кристаллической структуры лейтонита является каркас $Ca(SO_4)_2$ из связанных по вершинам структурных единиц $Ca(SO_4)_6$ (рис. 7, а). Основой кристаллической структуры кальциолангбейнита является каркас $Ca_2(SO_4)_3$, также состоящий из связанных по вершинам структурных единиц $Ca(SO_4)_6$ (рис. 7, б). Отличие этих структурных единиц, имеющих одинаковый химический состав, заключается в том, что в кальциолангбейните октаэдр CaO_6 связывается с тетраэдрами SO_4 по вершинам, а в лейтоните полиэдр кальция связывается с тетраэдрами SO_4 по вершинам и ребрам, за счет чего и формируется полиэдр CaO_8 , более характерный для кальция при комнатной температуре, нежели октаэдр CaO_6 (Филатов, 1990). Подобные структурные единицы (модули) $M(To_4)_6$, как в кальциолангбейните, были выделены впервые А.А. Воронковым с соавторами для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов; все описанные ими структурные единицы имели тригональную симметрию $m-3m$ или $m3m$ (Воронков

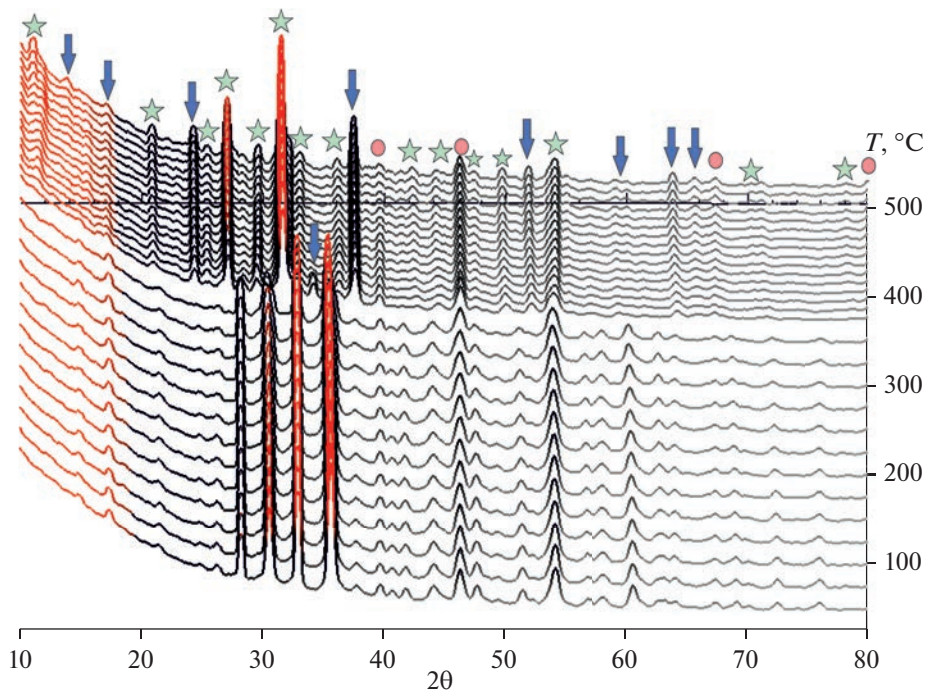


Рис. 6. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм при высоких температурах (фаза материала подложки Pt обозначена кружками, фаза $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) – синей стрелкой, Cu_2SO_4 – зеленой звездой).

Fig. 6. The 3D image of X-ray diffraction patterns collected at high temperatures (the phase of the Pt substrate material is indicated by circles, the $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) phase by a blue arrow, and Cu_2SO_4 by a green star).

и др., 1975). Структурную единицу $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ лейтонита можно рассматривать, как производную от данных модулей. Возможно, за счет разворота тетраэдров тригональная симметрия такого модуля понижается, а координационное число кальция возрастает до восьми.

На рис. 8 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры в интервале -180 – 325 °C (до разложения лейтонита), из которых видно, что с температурой параметры ячейки монотонно возрастают, а значение угла β – уменьшается.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки, ее объем и угол β были аппроксимированы полиномами второй степени независимо в интервалах температур от -180 до 25 °C (табл. 3, низкотемпературный эксперимент) и от 25 до 325 °C (табл. 4, высокотемпературный эксперимент). Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5.

Сопоставление термического расширения и кристаллической структуры. С повышением температуры лейтонит монотонно расширяется по направлениям, близким к осям тензора α_{11} и α_{22} (табл. 5). Также наблюдается отрицательное термическое расширение вдоль оси тензора α_{33} и отрицательное угловое термическое расширение α_β , что является довольно частым явлением в кристаллах моноклинной сингонии за счет того, что существует один угол (β), не фиксированный симметрией (Филатов, 1990; 2011). Отрицательное термическое расширение обусловлено сдвиговыми деформаци-

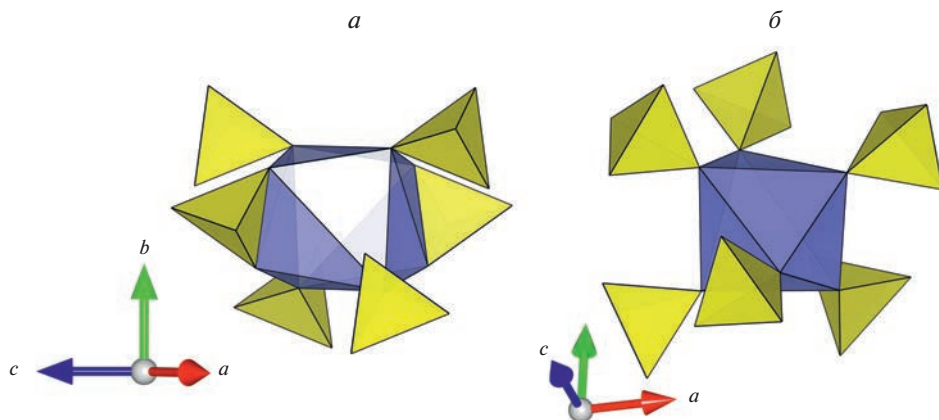


Рис. 7. Структурные единицы $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$: a – в лейтоните; b – в высокотемпературном кальциолангбейните ($P2_13$).

Fig. 7. The $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ fundamental building blocks (FBB): a – in leightonite; b – in high temperature calciolangbeinite ($P2_13$).

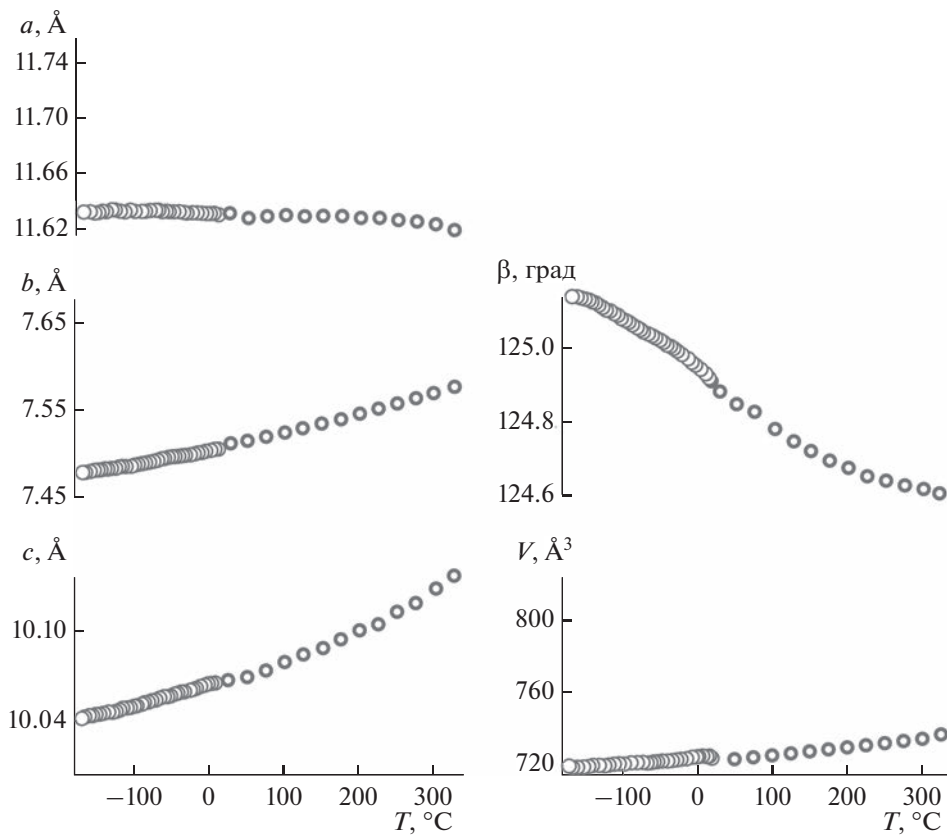


Рис. 8. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита.

Fig. 8. The temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite.

Таблица 3. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита ($-180-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$ **Table 3.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite ($-180-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$

Параметр	α_0	α_1	α_2
$a(t)$, Å	11.6311(9)	0.03(2)	0.2(1)
$b(t)$, Å	7.50155(6)	0.22(2)	0.55(9)
$c(t)$, Å	10.0628(5)	0.19(1)	0.31(7)
$\beta(t)$, °	124.953(8)	-1.9(2)	-5.5(1)
$V(t)$, Å ³	719.6(2)	53.3(5)	134.0(3)

Таблица 4. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки лейтонита ($25-325\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$ **Table 4.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of leightonite ($25-325\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\alpha(t) = \alpha_0 + \alpha_1 \times 10^{-3}t + \alpha_2 \times 10^{-6}t^2$

Параметр	α_0	α_1	α_2
$a(t)$, Å	11.6251(6)	0.064(8)	0.25(2)
$b(t)$, Å	7.5064(4)	0.154(6)	0.19(2)
$c(t)$, Å	10.062(1)	0.12(1)	0.34(4)
$\beta(t)$, °	124.882(7)	-1.26(9)	1.2(2)
$V(t)$, Å ³	720.25(5)	38.7(7)	16.7(2)

ями: увеличение угла β ячейки вызывает интенсивное сжатие вдоль биссектрисы этого угла (ось α_{33}), а смежный с ним угол, расположенный вдоль другой биссектрисы параллелограмма ac (ось α_{11}), при этом уменьшается, что влечет за собой расширение структуры в направлении, перпендикулярном первому. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ при $325\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Таблица 5. Главные значения тензора термического расширения лейтонита при некоторых температурах**Table 5.** Principal values of the thermal expansion tensor of leightonite at certain temperatures

$\alpha(10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	Температура ($^{\circ}\text{C}$)					
	-180	-100	25	150	300	325
α_{11}^*	8.3(9)	22.4(2)	30.5(5)	33.1(1)	40.3(4)	41.6(5)
α_{22}	3.6(4)	15.4(1)	21.8(3)	28.0(1)	35.3(4)	36.5(5)
α_{33}^*	-4.7(5)	-1.1(1)	2.52(4)	-0.88(4)	-9.05(9)	-10.6(1)
$\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c)$ (°)	103.8	130.8	140.0	124.1	113.6	112.5
α_{β}	0.6(1)	-6.3(5)	-9.6(6)	-7.1(2)	-4.1(5)	-8.3(6)
α_V	7.2(8)	37.1(2)	54.8(9)	60.2(3)	66.5(7)	34.0(1)

Примечание. * α_{11} и α_{33} — наибольший и наименьший по отношению друг к другу коэффициенты термического расширения в лейтоните.

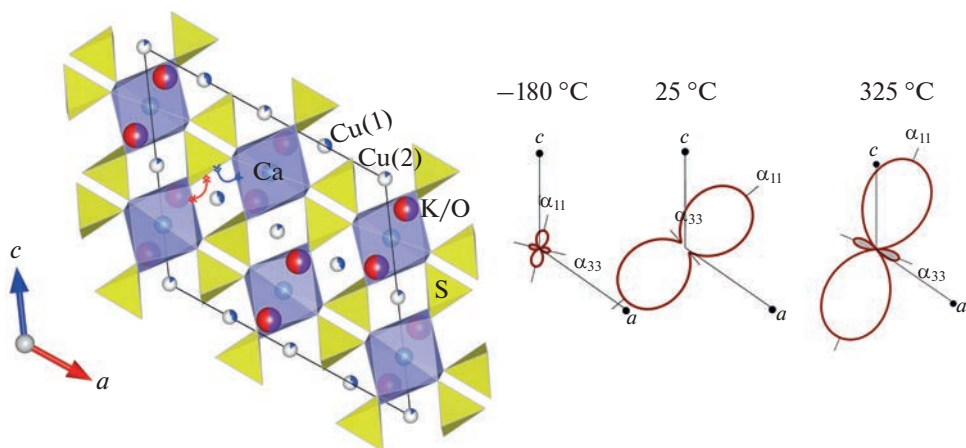


Рис. 9. Кристаллическая структура лейтонита в проекции на плоскость моноклинности ac и фигуры главных значений тензора термического расширения при различных температурах. Заштрихованные области фигуры тензора означают отрицательное термическое расширение. Стрелочками обозначено предположительное изменение углов между полиэдрами.

Fig. 9. The crystal structure of leightonite in the projection onto the monoclinic plane ac and figures of principal values of the thermal expansion tensor at certain temperatures. The shaded areas of the tensor figure mean negative thermal expansion. The arrows indicate the expected change in the angles between the polyhedra.

В проекции на плоскость ac (рис. 9) фигура главных значений тензора термического расширения в температурном интервале -180 – 25°C угол $\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c)$ возрастает, а затем в температурном интервале 25 – 325°C – уменьшается (табл. 5).

Как было упомянуто ранее, структура лейтонита представляет собой трехмерный каркас из связанных между собой по вершинам и ребрам восьмивершинников $[\text{CaO}_8]$ и тетраэдров $[\text{SO}_4]$, в пустотах которого располагаются атомы меди, калия и молекулы воды.

Каркас состоит из сходных с $M(\text{TO}_4)_3$ модулями структурных единиц $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, выделенных А.А. Воронковым с соавторами (1975) для октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Из таких же модулей состоит одно из семейств соединений (ZrW_2O_8 и др.), на которых А.В. Слейтом с соавторами (Sleight et al., 1998), было показано явление шарнирных деформаций за счет “покачивающихся” полиэдров. Поэтому такой подход целесообразно применить и для описания анизотропии термического расширения лейтонита. По всей видимости, изменение углов между полиэдрами CaO_8 и тетраэдрами SO_4 приводит к резкому расширению по направлению, близкому к оси тензора α_{11} , которое приблизительно соответствует малой диагонали параллелограмма ac , и резко отрицательному расширению по оси α_{33} , которая соответствует большой диагонали параллелограмма ac (рис. 9).

Возможные причины подобного расширения могут быть связаны с расположением в структуре катионов Cu , заполняющих пустоты каркаса. Октаэдры $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, соединенные через молекулы воды, формируют цепочки, вытянутые вдоль $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ (рис. 4). $\text{Cu}(1)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ октаэдры значительно искажены из-за присутствия в их координации молекул воды, которые характеризуются менее прочными связями $\text{Cu}-\text{O}$. Как наиболее прочные связи $\text{Cu}-\text{O}$ можно рассматривать связи, лежащие в экваториальной плоскости этих октаэдров – квадратные

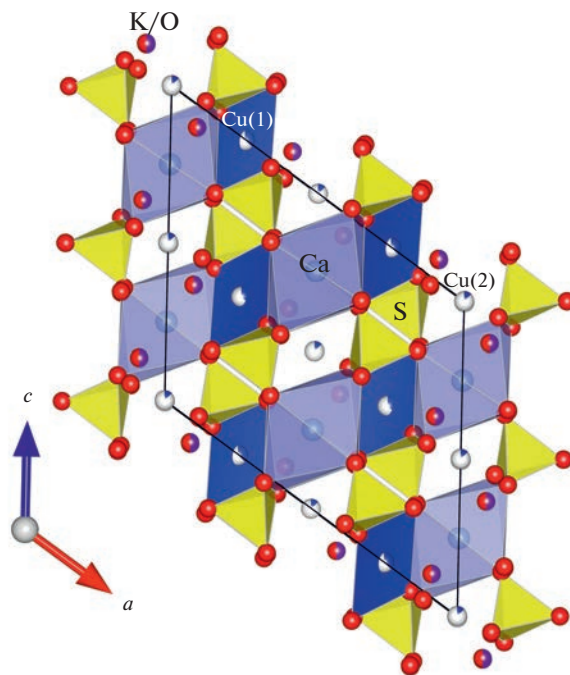


Рис. 10. Квадратные радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4$ в проекции на плоскость ac .

Fig. 10. Square radicals $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ and $\text{Cu}(2)\text{O}_4$ in the projection onto the ac plane.

радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ и $\text{Cu}(2)\text{O}_4$. Радикалы $\text{Cu}(1)\text{O}_4$ имеют предпочтительную ориентировку практически перпендикулярно малой диагонали параллелограмма ac , что, предположительно, позволяет им сдерживать термическое расширение в этом направлении за счет прочных связей $\text{Cu}-\text{O}$ (рис. 10). Заселенность же позиции $\text{Cu}(1)$ практически в три раза выше, чем заселенность позиции $\text{Cu}(2)$, что делает связи $\text{Cu}(1)-\text{O}$ более прочными, чем $\text{Cu}(2)-\text{O}$. Такая анизотропия прочностей связей медных полиэдров и позволяет проявляться шарнирному механизму сдвиговых деформаций кристаллической структуры лейтонита при нагревании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию термического поведения лейтонита с вулкана Толбачик, Камчатка, с привлечением методов энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, порошковой рентгенографии и порошковой терморентгенографии в широком интервале температур. Его кристаллическая структура уточнена по монокристалльным данным. Эмпирическая формула: $\text{K}_{2,31}\text{Ca}_{1,99}\text{Cu}_{0,88}\text{Al}_{0,04}\text{S}_{3,97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлены температурные границы существования лейтонита, рассчитаны главные значения тензора термического расширения, а также дана структурная трактовка термического расширения. Лейтонит стабилен до 325°C , а при дальнейшем повышении температуры он начинает разлагаться на фазы высокотемпературного кубического кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) и CuSO_4 . Наблюдается отрицательное тер-

мическое расширение вдоль оси α_{33} и отрицательное угловое термическое расширение α_β вследствие сдвиговых деформаций.

По всей видимости, изменение углов между полиэдрами CaO_8 и тетраэдрами SO_4 приводит к резкому расширению по направлению, близком к оси тензора α_{11} , которое приблизительно соответствует малой диагонали параллелограмма ac , и резко отрицательному расширению по оси α_{33} , которая соответствует большой диагонали параллелограмма ac . Возможные причины подобного расширения могут быть связаны с расположением в структуре катионов Cu , заполняющих пустоты каркаса.

Анизотропия прочностей связей медных полиэдров как раз и позволяет проявляться шарнирному механизму сдвиговых деформаций кристаллической структуры лейтонита при нагревании за счет того, что полиэдры Cu(1)O_4 имеют предпочтительную ориентировку практически перпендикулярно малой диагонали параллелограмма ac .

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа в части отбора проб для экспериментов, проведения рентгеновских экспериментов, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 21-77-00069).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П. 1. Координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) лейтонита
Table S1. Fractional atomic coordinates and equivalent displacement parameters ($\text{\AA}^2$) for leightonite

Атом	x	y	z	U_{eq}	Заселенность
K1	0.5792(6)	0.6171(7)	0.4168(7)	0.021(3)	0.5
O1	0.5792(6)	0.6171(7)	0.4168(7)	0.018(17)	0.5
Ca1	0.5	0.1469(10)	0.25	0.019(7)	1
Cu1	0.25	0.75	0	0.019(13)	0.37
Cu2	0	0	0	0.02(4)	0.13
S1	0.6942(7)	0.1231(8)	0.6481(8)	0.032(5)	1
O2	0.863(2)	0.562(2)	0.7750(14)	0.020(11)	1
O3	0.654(2)	−0.026(3)	0.513(3)	0.022(3)	1
O4	0.6672(15)	0.6634(17)	0.7841(15)	0.016(6)	1
O5	0.6301(16)	0.2741(19)	0.5256(17)	0.014(2)	1

Таблица П. 2. Параметры анизотропных атомных смещений ($\text{\AA}^2$) лейтонита
Table S2. Anisotropic atomic displacement parameters ($\text{\AA}^2$) for leightonite

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
K1	0.013(3)	0.024(3)	0.023(3)	−0.004(3)	0.009(2)	−0.003(3)
O1	0.013(13)	0.01(3)	0.037(19)	0.000(14)	0.017(13)	−0.010(19)
Ca1	0.027(8)	0.009(7)	0.024(8)	0	0.016(6)	0
Cu1	0.018(15)	0.014(9)	0.022(16)	0.006(7)	0.010(13)	0.003(8)
Cu2	0.010(2)	0.013(3)	0.02(8)	−0.003(19)	0.006(4)	0.000(4)
S1	0.041(6)	0.023(5)	0.036(6)	−0.019(3)	0.024(5)	−0.007(3)
O2	0.017(16)	0.016(14)	0.020(10)	0.006(9)	0.006(8)	0.007(6)
O3	0.023(3)	0.016(3)	0.022(3)	0.012(2)	0.010(2)	0.009(2)
O4	0.012(12)	0.010(2)	0.020(3)	0.002(2)	0.005(2)	−0.001(2)
O5	0.012(2)	0.013(3)	0.020(3)	−0.004(2)	0.011(2)	0.001(2)

Таблица П. 3. Длины связей лейтонита (Å)
Table S3. Selected bond lengths (Å) for leightonite

Связь	Значение	BV	Связь	Значение	BV
K1–O5	2.76 (2)	0.09	Ca1–O4	2.29 (2)	0.38
K1–O1*	2.79 (1)	0.08	Ca1–O4	2.29 (2)	0.38
K1–O3	2.85 (3)	0.07	Ca1–O2	2.37 (3)	0.31
K1–O3	2.87 (3)	0.07	Ca1–O2	2.37 (3)	0.31
K1–O5	2.95 (3)	0.05	Ca1–O5	2.50 (1)	0.23
K1–O4	3.00 (2)	0.05	Ca1–O5	2.50 (1)	0.23
K1–O4	3.21 (1)	0.03	Ca1–O3	2.57 (3)	0.19
K1–O2	3.21 (2)	0.03	Ca1–O3	2.57 (3)	0.19
K1–O2	3.27 (1)	0.02	⟨Ca1–O⟩	2.43	2.24
K1–O4	3.28 (2)	0.02	Cu2–O5	2.21 (2)	0.03
⟨K1–O⟩ ₁₀ **	3.02	0.51	Cu2–O5	2.21 (2)	0.03
Cu1–O3	2.09 (3)	0.12	Cu2–O4	2.69 (1)	0.01
Cu1–O3	2.09 (3)	0.12	Cu2–O4	2.69 (1)	0.01
Cu1–O2	2.72 (1)	0.02	Cu2–O1*	1.809 (9)	0.09
Cu1–O2	2.72 (1)	0.02	Cu2–O1*	1.809 (9)	0.09
Cu1–O1*	1.953 (7)	0.18	⟨Cu2–O⟩ ₆ **	2.24	0.26
Cu1–O1*	1.953 (7)	0.18	S1–O4	1.38 (2)	1.93
⟨Cu1–O⟩ ₆ **	2.25	0.64	S1–O2	1.46 (3)	1.56
			S1–O5	1.49 (2)	1.44
			S1–O3	1.56(3)	1.19
			⟨S1–O⟩ ₄	1.47	6.12

Примечание. * H₂O. ** Валентные усилия рассчитаны с учетом частичной заселенности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Большое трещинное Толбачинское извержение / Под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, **1984**. 638 с.

Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor-TTT) // Физика и химия стекла. **2013**. Т. 39. № 3. С. 505–509.

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

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Москалева С.В., Назарова М.А., Шаблинский А.П. Постэруптивная деятельность Третьего конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка, 1975–1976 гг.) // Вулканология и сейсмология. **2022**. С. 12–27.

Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. **1975**. Т. 20. С. 556–566.

Пеков И.В., Агаханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Шипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. С. 826–843.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, **1990**. 288 с.

Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. **2011**. Т. 56. С. 1019–1028.

Behavior of the Crystal Structure of Leightonite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Temperature Interval from -180 to 325°C

S. V. Demina^{a, b}, A. P. Shablinskii^a, S. K. Filatov^{b, *}, Y. P. Biryukov^a, L. P. Vergasova^c,
M. G. Krzhizhanovskaya^b, R. S. Bubnova^{a, b}, and S. V. Moskaleva^c

^a*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS,
Saint Petersburg, Russia*

^b*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

^c*Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch RAS,
Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia*

*e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

This paper presents the results of mineralogical and crystal chemical studies of leightonite $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Kamchatka Peninsula (Russia), including an investigation of its thermal behavior in a wide temperature range ($-180 \leq T \leq 325^\circ\text{C}$). The following methods were used: energy dispersive X-ray spectral analysis, single-crystal and powder X-ray diffraction, and *in situ* powder X-ray diffraction (at room, negative and high temperatures). The temperature range of the existence of the mineral are established, the main values of the thermal expansion tensor are calculated, and a structural interpretation of thermal expansion is given. The mineral crystallizes in the monoclinic system, space group $C2/c$, $a = 11.734(2)$, $b = 7.596(1)$, $c = 10.176(1)$ Å, $\beta = 124.85(1)$, $V = 744.4(2)$ Å³, $Z = 2$. The crystal structure was refined to $R = 0.065$. The average empirical formula is $\text{K}_{2.31}\text{Ca}_{1.99}\text{Cu}_{0.88}\text{Al}_{0.04}\text{S}_{3.97}\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Leightonite is stable up to $\sim 325^\circ\text{C}$ and above this temperature it decomposes onto high-temperature calciolangbeinite- C $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ ($P2_13$) and chalcocyanite CuSO_4 phases. Thermal expansion coefficients are: $\alpha_{11} = 8.3(9)$, $\alpha_{22} = 3.6(4)$, $\alpha_{33} = -4.7(5) \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ at -180°C and $\alpha_{11} = 41.6(5)$, $\alpha_{22} = 36.5(5)$, $\alpha_{33} = -10.6(1) \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ at 325°C .

Keywords: leightonite, fumarole minerals, sulfates, X-ray diffraction, Tolbachik volcano

REFERENCES

- 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): A mineralogical review. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. P. 730.
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontseva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst.* **2021**. Vol. B77. P. 1021–1034.
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of oxoborate azoproteite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst.* **2022**. Vol. B78. P. 809–816.
- The Great Tolbachik Fissure Eruption, 1975–1976, Kamchatka. Eds. Fedotov S.A. Moscow: Nauka, **1984**. 638 p. (*in Russian*).
- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* **1991**. Vol. B47. P. 192–197.
- Bruker (2012). APEX and XPREP. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. RietveldToTensor: Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT). *Glass Phys. Chem.* **2013**. Vol. 39. P. 347–350.
- Campostrini I., Demartin F., Russo M. Nuova segnalazione di minerali fumarolici al Vesuvio. *Plinius*. **2014**. Vol. 40. P. 149.
- Devyatkin A.V., Gorshanov D.L., Kouprianov V.V., Verestchagina I.A. Apex I and Apex II software packages for the reduction of astronomical CCD observations. *Solar System Res.* **2010**. Vol. 44.
- Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p. (*in Russian*).
- Filatov S.K. General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Cryst. Rep.* **2011**. Vol. 56. N 6. P. 953–961.
- Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_7(\text{SO}_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 691–698.

- Ginga V.A., Siidra O.I., Bretnier F., Jesche A., Tsirlin A.A. Chemical vapor transport synthesis of $\text{Cu}(\text{VO})_2(\text{AsO}_4)_2$ with two distinct spin-1/2 magnetic ions. *Inorg. Chem.* **2022**. Vol. 61. P. 16539–16548.
- Ginga V.A., Siidra O.I., Firsova V.A., Charkin D.O., Ugolkov V.L. Phase evolution and temperature-dependent behavior of averievite, $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{CuCl})$ and yaroshevskite, $\text{Cu}_9\text{O}_2(\text{VO}_4)_4\text{Cl}_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2022**. Vol. 49. P. 38.
- Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**. Vol. 67. P. 149–252.
- Jungwirth T., Marti X., Wadley P., Wunderlich J. Antiferromagnetic spintronics. *Nature Nanotechnology*. **2016**. Vol. 11. P. 231–241.
- Keller P. Tsumeb: New minerals and their associations. *Miner. Rec.* **1982**. Vol. 12. P. 137–147.
- Kovrugin V.M., Nekrasova D.O., Siidra O.I., Mentre O., Masquelier C., Stefanovich S.Yu., Calmont M. Mineral-inspired crystal growth and physical properties $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ and review of $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 0–6$) compounds. *Cryst. Growth Design*. **2019**. Vol. 19. P. 1233–1244.
- Menchetti S., Bindi L., Bonazzi P., Olmi F. Disordered distribution of Cu in the crystal structure of leightonite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 721–725.
- Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* **2011**. Vol. 44. P. 1272–1276.
- Palache C. Leightonite, a new sulphate of copper from Chile. *Amer. Miner.* **1938**. Vol. 23. P. 34–37.
- Pekov I.V., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., 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. P. 675–688.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Galuskina I.O., Kusz J., Koshlyakova N.N., Galuskin E.V., Belakovskiy D.I., Bulakh M.O., Vigasina M.F., Chukanov N.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Calciolangbeinite-O, a natural orthorhombic modification of $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$, and the langbeinite–calciolangbeinite solid-solution system. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. N 4. P. 557–569.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal-chemical review. *Acta Cryst.* **2018**. Vol. B74. P. 502–518.
- Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Krist.* **2014**. Vol. 229. N 5. P. 345–352.
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. *Ab initio* crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.* **2010**. Vol. 26. P. 10–14.
- Sleight A.W. Compounds that contract on heating. *Inorg. Chem.* **1998**. Vol. 37. N 12. P. 2854–2860.
- Sun M., Rousse G., Abakumov A.M., Saubanère M., Doublet M.L., Rodríguez-Carvajal J., Van Tendeloo G., Tarascon J.M. $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$: A possible electrode for sustainable Li-based batteries showing a 4.7 V redox activity vs Li^+/Li^0 . *Chem. Mater.* **2015**. Vol. 27. P. 3077–3087.
- Vergasova L.P., Filatov S.K. A study of volcanogenic exhalation mineralization. *J. Volcan. Seism.* **2016**. Vol. 10. P. 71–85.
- Vergasova L.P., Filatov S.K., Moskaleva S.V., Nazarova M.A., Shablinskii A.P. Post-eruptive activity on the Third Cinder Cone of the Northern Breakthrough during the Great Tolbachik Fissure Eruption, Kamchatka, 1975–1976. *Volcan. Seism.* **2022**. Vol. 16. P. 178–191.
- Voronkov A.A., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Crystal chemistry of mixed frameworks. Principles of their formation. *Crystallography*. **1975**. Vol. 20. P. 556–566 (in Russian).
- Wang J., Wang S., Yang X., Chen W. Thermal decomposition of leightonite, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Wuhan Univ. Tech.—Material Sci.* **2008**. Vol. 23. P. 683–686.
- Warr L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 291–320.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ШУНГИТА

© 2023 г. Т. Ю. Товпенец*

*Институт геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия***e-mail: t.tovpenets@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии изучены микроразмерные кристаллы, образовавшиеся при термическом окислении шунгита. Кристаллы идентифицированы как булфонтейнит, алланит и корнубит; в исходном образце шунгита они не обнаружены. Высказано предположение, что механизмом образования микрокристаллов является десублимация (кристаллизация из газовой фазы).

Ключевые слова: шунгит, термическое окисление, сублимация, рамановская спектроскопия, булфонтейнит, алланит, корнубит

DOI: 10.31857/S0869605523040093, **EDN:** YXRRQJ

ВВЕДЕНИЕ

Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры (Феноскандинавский щит, Карельский кратон) (Онежская..., 2011) представляют собой докембрийские природные углерод-минеральные композиционные образования с нано- и микродисперсным распределением и характерной морфологией надмолекулярной и молекулярной структур, характеризующиеся огромными запасами и разнообразными сферами практического применения (Buseck et al., 1997; van Zuilen et al., 2012; Дейнес и др., 2020).

В их состав входят от 1 до 99% углеродистого вещества (шунгита), а также кварц, алюмосиликаты, карбонаты, в незначительном количестве — сульфиды. Шунгит с содержанием углерода 98–99 мас. % (Buseck et al., 1997; van Zuilen et al., 2012) является крайним членом ряда в преобразовании битума аналогично графиту в соответствии с диаграммой Ван Кревелена (Cornelius, 1987) и представляет собой неграфитируемый углерод, более близкий к фуллереноподобному, чем к графиту на уровне надмолекулярной, атомной и зонной (электронной) структуры (Ковалевский, 2009). В шунгите присутствуют примеси петрогенных и редких элементов, которые могут входить в микро- и наноразмерные кристаллы и кластеры (Ketris, Yudovich, 2009), а также слоистые примеси, интеркалирующие углерод (Kovalevski, Moshnikov, 2022). Процессы образования микрокристаллов в шунгитовом веществе являются малоисследованными и дискуссионными. Примером служит присутствие в шунгите карбидов ванадия, которые, предположительно, были десублимированы из нагретых сильно восстановленных газов, внедренных в углеродистое вещество (Kovalevski, Moshnikov, 2022).

Целью настоящей работы является проведение модельного эксперимента по изучению процессов кристаллообразования при термическом окислении шунгита.

Таблица 1. Содержание элементов-примесей (ppm) в золе проб шунгита по результатам ICP-MS анализа**Table 1.** Content of minor elements (ppm) in the ash of shungite samples according to ICP-MS analysis

Элемент	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P
Содержание	40.72	1.66	*OR	*OR	*OR	*OR	1383
Элемент	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co
Содержание	*OR	*OR	2152	23120	125.3	1670	1175
Элемент	Ni	Cu	Zn	As	Mo	La	Ce
Содержание	14870	7680	3603	12400	3320	135.8	252

Примечание. * OR – выше допустимого предела.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования был отобран образец шунгита из месторождения Шуньга (Заонежье). Образец дробился до фракции менее 0.1 мм и обрабатывался 10% раствором соляной кислоты. Выдержка при температуре 400 °С в кислородной атмосфере муфельной печи не показала видимых следов окисления шунгита. Термическое окисление шунгита при температуре 500 °С, оказалось визуально заметным, полное окисление образца проводилось с ежедневным восьмичасовым нагреванием и остыванием печи в течение месяца до образования визуально однородной зольной массы. При температуре 600 °С подобная обработка длилась в течение двух недель, а при температуре 700 °С – в течение двух дней. Образующиеся микрокристаллы стали визуально заметны только при значительной степени окисления шунгита при температурах 500 и 600 °С. Микроэлементный анализ зольной части шунгита был проведен на масс-спектрометре ICP-MS Agilent 7900 (Светов и др., 2023). Результаты анализа представлены в табл. 1.

Среди обнаруженных микроэлементов относительно высокие концентрации наблюдаются для петрогенных элементов (Na, Mg, Al, Si, K и Ca), повышенные – для рассеянных (V, Ni и As, а также Mo, La, Ce и др.).

Полученная зольная масса диспергировалась в воде, после чего тонкая фракция наносилась на алюминиевые пластины без дополнительного напыления для исключения углеродного загрязнения. Образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA 11 LSH фирмы Tescan с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Параметры сканирования: W-катод, напряжение 20 кВ, время сканирования в стандартном режиме съемки 90 с. Обнаруженные микрокристаллы исследовались методом рамановской спектроскопии (рамановский спектрометр Nicolet Almega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На фоне бесформенных зольных образований хорошо видны микроразмерные кристаллы с различной огранкой, имеющие различную морфологию и состав (табл. 2). Вследствие малых размеров кристаллов и невозможности их идентификации методом рентгеновской дифракции использовался метод комбинационного рассеяния света. Было выявлено множество микрокристаллов (рис. 1). Их диагностика по рамановским спектрам с использованием минералогических баз (Raman Sample Library, RRUFF Raman Minerals) показала, что они близки к булфонтейниту, алланиту и корнубиту (рис. 2). Булфонтейнит – редкий ортосиликат с добавочными анионами (F,

Таблица 2. Морфология и состав микрокристаллов, положение пиков комбинационного рассеяния и соответствующая идентификация**Table 2.** Morphology and composition of microcrystals, the position of Raman peaks and the matching identification

Облик, цвет и размер микрокристаллов	Элементный состав анализируемой области*	Положение основных пиков, см ⁻¹	Минерал
Удлиненные игольчатые, полупрозрачные, бледно-зеленые, 5–10 мкм	Ca, K, O, V, Ni, Na, Al, Si, Mo, Cu, As	960.3 823.8 459.7	Корнубит $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$
Призматические и игольчатые, прозрачные, 10–20 мкм	O, K, Ca, V, Na, Al, Si, K, Mo	960.7 827.6 711.7 454.8	Бултфонтейнит $\text{Ca}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Удлиненные и призматические, темно-серые и черные, 10–20 мкм	O, Na, Al, Si, S, K, Zn, Ca, Fe, Ni, V, Ce, La	1315.6 657.4 609.6 405.9	Алланит $\text{CaCeFe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$
Короткопризматические и короткостолбчатые, прозрачные, 5–10 мкм	Ca, K, C, O, V, Fe, Ni, Na, Al, As, Si, P, S	959.7 829.9 710 456.1 353.6	Апатит? $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ + Бултфонтейнит $\text{Ca}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Примечание. Анализируемая область – кристалл + зольная часть.

H_2O) впервые обнаружен в Южной Африке в ксенолитах долеритов и известняков, испытавших термические преобразования в кимберлитовой трубке “Булфонтейн”. В большинстве случаев он имеет гидротермальный и метаморфический генезис (Raguy et al., 1932). Образует расходящиеся призматические игольчатые кристаллы и радиальные сферолиты прозрачные или розового цвета. Корнубит $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$ первоначально был найден вместе с оливинитом и клиноклазом в гидротермальных жилах, содержащих медь, олово и серебро в Корнуолле (Великобритания) (Claringbull et al., 1959). Встречается в виде радиально-лучистых или волокнистых агрегатов, розеток и шаровидных сферолитов от бледно-зеленого до темно-зеленого цвета. Алланит встречается в породах магматического и метаморфического происхождения как акцессорный минерал. Является характерным минералом метакемберлитов оз. Кимозеро (Карелия), рассматривается в качестве петрогенетического индикатора (Савко и др., 2008; Путинцева, Спиридонов, 2016; Акбарпуран Хайяти и др., 2020).

Следует отметить, что наблюдаемые типы и формы микрокристаллов зависят от температуры, при которой происходило окисление шунгита. В частности при 500 °C среди микрокристаллов преобладают бултфонтейнит и корнубит, и отсутствует алланит. При 600 °C содержание корнубита уменьшается, появляется алланит. При 700 °C перечисленные минералы исчезают.

Процессы термического окисления шунгита сопровождаются постепенным удалением углерода и высвобождением примесей. В условиях эксперимента при атмосферном давлении и медленном термическом окислении шунгита не могла возникнуть ат-

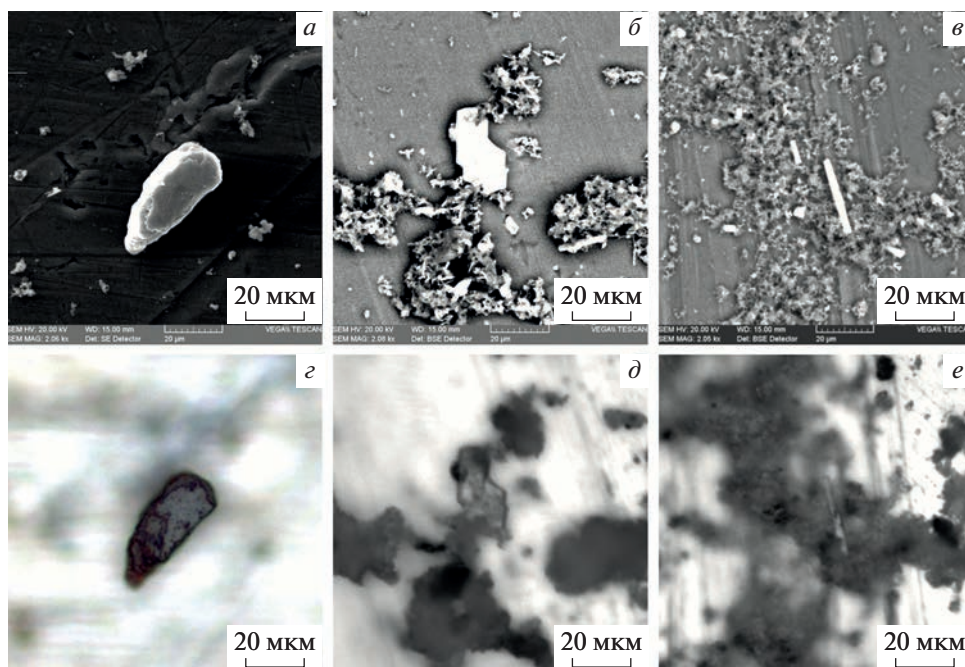


Рис. 1. Фотографии микрокристаллов в отраженных электронах (*а* – алланит, *б* – булфонтейнит, *в* – корнубит) и в проходящем свете (*г* – алланит, *д* – булфонтейнит, *е* – корнубит).

Fig. 1. BSE images (*a* – allanite, *b* – bultfonteynite, *в* – kornubite) and transmission light images (*г* – allanite, *д* – bultfonteynite, *е* – kornubite) of microcrystals.

мосфера пересыщенного пара. Наиболее вероятным способом микрокристаллов является механизм “ориентированного сращивания частиц” (Иванов и др., 2014), при котором пересыщение в системе снимается за счет образования наночастиц, которые затем объединяются и упорядочиваются с образованием кристаллической фазы.

Синтезированные кристаллы не обнаруживаются при исследовании исходных образцов и встречаются в природных обстановках, не характерных для генезиса шунгита. Поэтому десублимация (кристаллизация из газовой фазы) является наиболее вероятным способом их образования. В природных условиях такой механизм реализуется при образовании карбидов ванадия в шунгите как результата вулканической активности (Kovalevski, Moshnikov, 2022), апатита из карбонатитовой магмы (Zhukova et al., 2022), а также кристаллических корок и друзовых кристаллов клинопироксена и амфибола в трещиноватых метасоматизированных мантийных ультрабазитах (Шарапов и др., 2020).

ВЫВОДЫ

При термическом окислении шунгита происходит образование кристаллов булфонтейнита, корнубита и алланита. Появление тех или иных кристаллических соединений определяется температурой, при которой осуществлялось окисление шунгита. Вероятным способом образования микрокристаллов является механизм “ориентированного сращивания частиц” (Иванов и др., 2014), посредством которого примеси шунгита, высвобождающиеся в ходе термического окисления, образуют нанокласте-

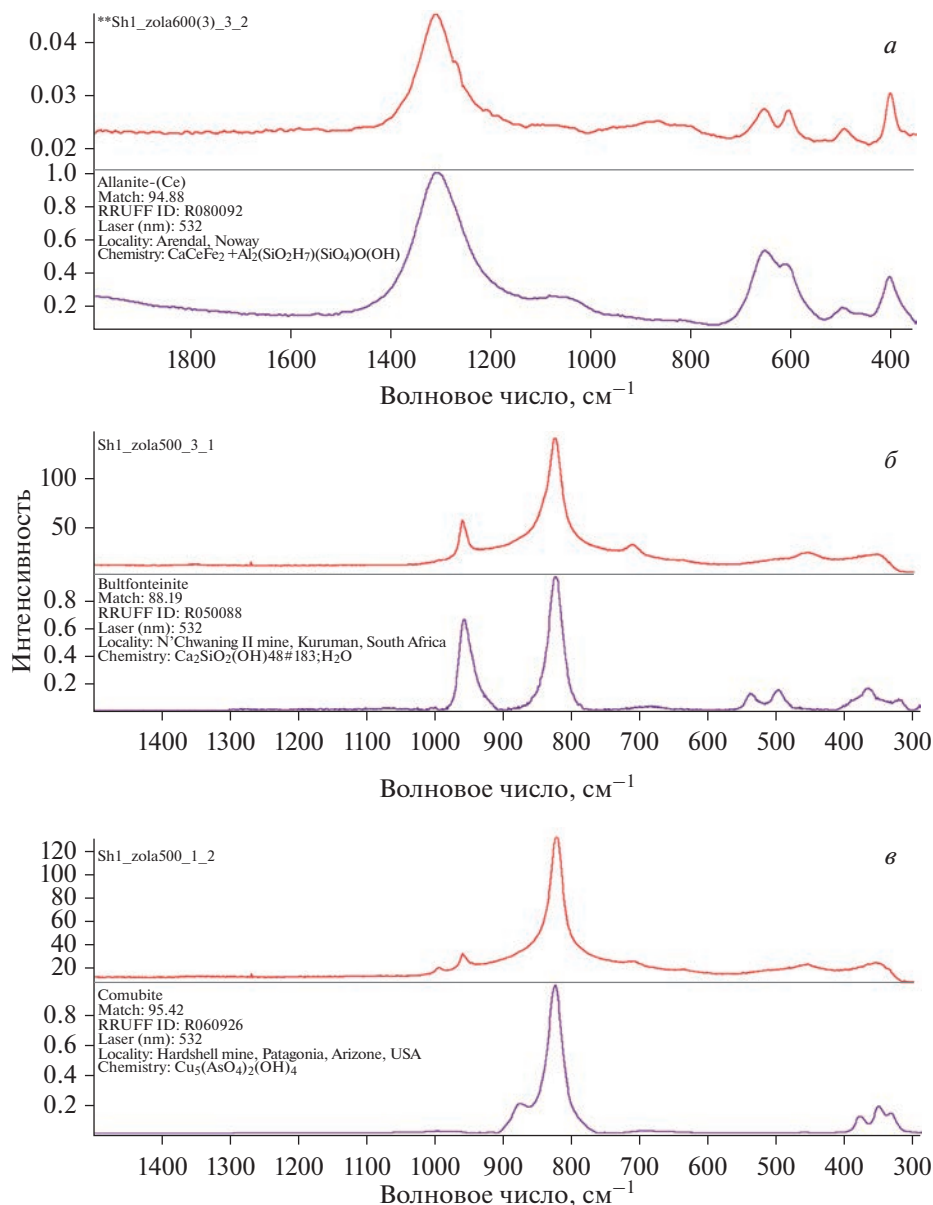


Рис. 2. Рамановские спектры микроразмерных кристаллов (*а* – алланит, *б* – булфонтейнит, *в* – корнубит).
Fig. 2. Raman spectra of microcrystals (*a* – allanite, *б* – bultfonteinite, *в* – cornubite).

ры и микрокристаллы. Проведенные эксперименты позволяют уточнить режимы образования булфонтейнита, корнубита и алланита, которые в ряде природных обстановок рассматриваются как петрогенетические индикаторы.

Автор выражает благодарность д. г.-м. н. С.А. Светову, д. г.-м. н. В.В. Ковалевскому, а также рецензенту за критические замечания, которые позволили существенно улучшить статью. Эксперименты проведены с использованием научного оборудова-

ния ЦКП Карельского НЦ РАН. Работа выполнена в рамках темы НИР Института геологии Карельского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акбарпурян 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.
- Дейнес Ю.Е., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Мошников И.А., Рожкова В.С. Физико-химические свойства шунгитовых пород различных стратиграфических уровней заонежской свиты // Труды КарНЦ РАН. Сер. геол. докембрия. 2020. № 2. С. 84–89.
- Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии. 2014. Т. 83. 12. С. 1204–1222.
- Ковалевский В.В. Шунгит или высший антраксолит? // ЗРМО. 2009. Т. 138. № 5. С. 97–105.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерогения) / Ред. Глушанин Л.В., Шаров Н.В., Щипцов В.В. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- Путинцева Е.В., Спиридонов Э.М. Алланит-(Ce) – характерный минерал метакимберлитов оз. Кимозеро, Карелия // ЗРМО. 2016. Т. 145. № 4. С. 79–91.
- Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилюгин С.М. Редкоземельная минерализация в черных сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам “in situ” // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. геол. 2008. № 1. С. 47–64.
- Светов С.А., Степанова А.В., Бурдюх С.В., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Теслюк И.А., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Коньшев А.А. Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 73–86.
- Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Кузнецов Г.В., Перепечко Ю.В., Сорокин К.Э., Михеева А.В., Семенов Ю.И. Механизмы частичного плавления метасоматизированных мантийных ультрабазитов под Авачинским вулканом (Камчатка) и рост минералов из газовой фазы в трещинах // Петрология. 2020. Т. 28. № 6. С. 650–672.

Crystal Formation during Thermal Oxidation of Shungite

T. Yu. Tovpenets*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Karelia, Russia

**e-mail: t.tovpenets@yandex.ru*

Micro-sized crystals formed during the thermal oxidation of shungite have been studied using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. According to Raman spectroscopy, there were identified bultfonteinite, allanite, and cornubite, which were not detected before in study of the initial shungite samples. Conditions of their formation suggest that the mechanism of these crystals growth is the desublimation.

Keywords: shungite, thermal oxidation, sublimation, Raman spectroscopy, bultfonteinite, allanite, kornubite

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*).
- Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia. *Canad. Miner.* 1997. Vol. 35. N 6. P. 1363–1378.
- Claringbull G.F., Hey M.H., Davis R.J. Cornubite, a new mineral dimorphous with cornwallite. *Miner. Mag.* 1959. Vol. 32. N 244. P. 1–5.
- Cornelius C.D. Classification of natural bitumen: A physical and chemical approach. In: *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen (AAPG Studies in Geology)*. Ed. Meyer R.F. Amer. Assoc. Petroleum Geologists, 1987. Vol. 25. P. 165–174.

Deines Yu.E., Kovalevski V.V., Kochneva I.V., Moshnikov I.A., Rozhkova V.S. Physical and chemical properties of shungite rocks from different stratigraphic levels of the Zaonega formation. *Trans. Karelian Research Centre RAS. Precambrian Geol. Ser.* **2020**. N. 2. P. 84–89 (in Russian).

Ivanov V.K., Baranchikov A.Y., Osiko V.V., Fedorov P.P. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chem. Reviews.* **2014**. Vol. 83. N. 12. P. 1204–1222.

Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* **2009**. Vol. 78. N 2. P. 135–148.

Kovalevski V.V. Shungite or the higher anthraxolite? *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. Vol. 138. N 5. P. 97–105 (in Russian).

Kovalevski V.V., Moshnikov I.A. Vanadium carbides in shungite. *Eur. J. Mineral.* **2022**. Vol. 34. P. 131–141.

Palaeoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure, and mineralogy) Eds. Glushanin L.V., Sharov N.V., Shchiptsov V.V. Petrozavodsk: Karelian Research Centre RAS, **2011**. 431 p. (in Russian).

Parry J., Williams A.F., Wright F.E. On bultfonteinite, a new fluorine-bearing hydrous calcium silicate from South Africa. *Miner. Mag.* **1932**. Vol. 23. N 138. P. 145–162.

Putintseva E.V., Spiridonov E.M. Allanite-(Ce) – the character mineral of metakimberlites from the lake Kimozero, Karelia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 4. P. 79–91 (in Russian).

Savko K.A., Korish E.H., Pilyugin S.M. Rare-earth mineralization in black shales of the Tim-Yastrebov structure (Voronezh crystal massif) and dating the age of metamorphism by monazites “in situ”. *Bull. Voronezh State Univer. Ser. Geol.* **2008**. N 1. P. 47–64 (in Russian).

Sharapov V.N., Tomilenko A.A., Kuznetsov G.V., Perepechko Y.V., Sorokin K.E., Mikheeva A.V., Semenov Y.I. Mechanisms of partial melting of metasomatised mantle ultramafic rocks beneath the Avacha Volcano (Kamchatka) and growth of minerals from gas phase in fractures. *Petrology*. **2020**. Vol. 28. N 6. P. 650–672 (in Russian).

Svetov S.A., Stepanova A.V., Burdyuk S.V., Paramonov A.S., Utitsyna V.L., Ehova M.V., Teslyuk I.A., Chazhengina S.Yu., Svetova E.N., Konyshchev A.A. Precision ICP-MS analysis of Precambrian rocks: methodology and evaluation of accuracy of results. *Proc. Karelian Sci. Centre RAS*. **2023**. N 2. P. 73–86 (in Russian).

Van Zuilen M.A., Fliegel D., Wirth R., Lepland A., Qu Y., Schreiber A., Romashkin A.E., Philippot P. Mineral-templated growth of natural graphite films. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2012**. Vol. 83. P. 252–262.

Zhukova I.A., Stepanov A.S., Korsakov A.V., Jiang S.-Y. Application of Raman spectroscopy for the identification of phosphate minerals from REE supergene deposit. *J. Raman Spectroscopy*. **2022**. Vol. 53. N 3. P. 485–496.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

СИНТЕЗ ЦИРКОНОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ

© 2023 г. д. чл. Т. Н. Ковальская¹, *, д. чл. В. Н. Ермолаева^{1, 2}, д. чл. Н. В. Чуканов³,
Г. А. Ковальский¹, д. чл. Д. А. Варламов^{1, 3}, К. Д. Чайчук¹

¹Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

²Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: tatiana76@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

В условиях высокой щелочности при температуре 600 °С и давлении 2 кбар проведен синтез цирконосиликатов из стехиометрической смеси Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 и SiO_2 с соотношениями $\text{Na} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{Si}$, находящимися в пределах поля составов минералов группы эвдиалита (МГЭ) в высокощелочных условиях (в присутствии 1М водных растворов NaCl и 46% NaOH). Продолжительность эксперимента составила 10 сут. В некоторых экспериментах в качестве затравки использовался природный раслаkit (кальций-дефицитный МГЭ) в количестве 1 мас. % от всей шихты. По данным электронно-зондового микроанализа, порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии, в продуктах синтеза с использованием шихты с относительно высокими отношениями $\text{Si} : \text{Zr}$, $\text{Fe} : \text{Zr}$ и $\text{Na} : \text{Zr}$ диагностированы аналоги высокощелочных МГЭ, цирсиналит, паракелдышит и эгирин. При пониженных значениях этих отношений аналоги МГЭ не образуются.

Ключевые слова: минералы группы эвдиалита, раслаkit, минералы группы ловозерита, цирсиналит, паракелдышит, синтез минералов

DOI: 10.31857/S0869605523040068, EDN: VPSFPJ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликаты широко распространены в щелочных массивах. Циркониевые члены групп эвдиалита и ловозерита, эльпидит, паракелдышит и ряд других минералов этого класса являются типичными составляющими некоторых типов щелочных магматических пород и их пегматитов, где они играют роль главных концентраторов циркония.

Типичный пример — это минералы группы эвдиалита (МГЭ), которые являются типоморфными аксессуарными компонентами некоторых пород таких крупных щелочных массивов, как Ловозерский и Хибинский на Кольском полуострове и Илимаусак в Гренландии. В некоторых породах (эвдиалитовых луявритах, эвдиалититах и какторокитах) МГЭ относятся к главным породообразующим минералам. Минералы группы эвдиалита — концентраторы ряда редких элементов (Zr , Hf , Nb , *REE*) и по этой причине представляют интерес как их потенциальный источник. Идеализированная общая формула МГЭ ($Z = 3$, см.

Johnsen et al., 2003): $N1_3N2_3N3_3N4_3N5_3M1_6M2_{3-6}M3M4Z_3(Si_{24}O_{72})O'_{4-6}X1X2$, где $N1-5 = Na, K, H_3O^+, Ca, Mn^{2+}, Sr, Ba, REE$; $M1 = Ca, Mn^{2+}, Fe^{2+}, REE, Na, Sr$; $M2 = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Na, Zr, Ta, Ti, K, H_3O^+$; $M3$ и $M4 = Si, S, Nb, Ti, W, Na$; $Z = Zr, Ti, Nb$; $O' = O, OH, H_2O$; $X1$ и $X2 = F, Cl, H_2O, OH, CO_3, SO_4$. Тетраэдры SiO_4 образуют трех- и девятичленные кольца, а также могут входить в позиции $M3$ и $M4$, расположенные вблизи центров колец Si_9O_{27} . Позиции $N1-5$ и $M2-4$ могут быть частично вакантными. Позиции $M1$ и Z имеют октаэдрическую координацию, а координационное число позиции $M2$ может изменяться от 4 до 7 (Rastsvetaeva et al., 2020a; Rastsvetaeva, Chukanov, 2020b).

Группа эвдиалита включает 30 минеральных видов (Rastsvetaeva et al., 2020a; Chukanov et al., 2023). Из них 18 минералов были открыты в щелочных породах трех крупных щелочных массивов Кольского полуострова — Хибинского, Ловозерского и Ковдорского, а большая часть известных минеральных видов этой группы представлена здесь в качестве аксессуарных минералов пегматитов. Ранее цирконосиликат со структурой эвдиалита был синтезирован как компонент многофазного агрегата, содержащего эгирин, влассовит и другие цирконосиликаты (Christophe-Michel-Lévy, 1961), где он был идентифицирован по данным рентгенографии.

Как и члены группы эвдиалита, минералы группы ловозерита (МГЛ) представляют собой микропористые кольцевые силикаты гетерополиэдрического строения (Pekov et al., 2009). Их идеализированная формула $A_3B_3C_2MSi_6O_{12}O_{6-x}(OH)_x \cdot nH_2O$, где $A = Na, Ca$; $B = Na, \square$; $C = Ca, Mn^{2+}, Na, \square$; $M = Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca$; $0 \leq x \leq 6$; $n = 0-1$, $\square$ — вакансии. В структурном отношении к МГЛ близок петарасит $Na_5Zr_2[Si_6O_{18}]Cl \cdot 2H_2O$. В основе структуры МГЛ лежит каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров и связывающими их изолированными М-октаэдрами. Это разорванный каркас — из четырех анионных вершин каждого Si-тетраэдра только три участвуют в его образовании (две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик Si—O—M), а четвертая остается свободной. Именно в эти позиции в “висячих” вершинах тетраэдров в первую очередь входят OH-группы. Номенклатура группы, принятая Международной минералогической ассоциацией, разработана И.В. Пековым с соавторами (Pekov et al., 2009).

МГЛ являются эндемиками агпаитовых пород и связанных с ними пегматитов. Из них лишь ловозерит $Na_{2-3}CaZr[Si_6O_{12}(OH, O)_6] \cdot nH_2O$ широко распространен и является породообразующим минералом ловозеритовых луювритов Ловозерского массива, где он и был открыт (Герасимовский, 1940; Пеков и др., 2023).

Ловозерит является трансформационным минералом, образовавшимся в результате гидролитического преобразования другого МГЛ — цирсиалита $Na_6CaZrSi_6O_{18}$. Предполагалось, что последний образуется в ультраагпаитовой обстановке при условиях, когда эвдиалит термодинамически нестабилен (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995).

Еще один редкий цирконосиликат, встречающийся в щелочных массивах — паракелдышит $Na_2ZrSi_2O_7$. Этот минерал, а также его водородсодержащий аналог келдышит $Na_{2-x}H_xZrSi_2O_7 \cdot nH_2O$ играют существенную роль в некоторых агпаитовых породах Хибин и Ловозера, где они ассоциируют с МГЭ (Khomyakov, 1995; Пеков, 2001). Паракелдышит нередко находится в тесной парагенетической ассоциации с эвдиалитом. Содержание этих минералов в содалит-полевошпатовых пегматитах может достигать целых процентов (Пеков, 2005; Пеков и др., 2007).

В гидротермальных условиях по некоторым первичным (безводным и низководным) цирконосиликатам легко образуются гомоосевые псевдоморфозы родственных им H-содержащих минералов. В частности, эвдиалит, первичные МГЛ и паракелдышит замещаются акавалитом, H-содержащими МГЛ и келдышитом соответственно (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995; Пеков, 2005).

Значительное число работ посвящено гидротермальному синтезу цирконосиликатов¹, в том числе МГЛ (Илюшин и др., 1983; Илюшин, Демьянец, 1986, 1988, 1997; Fedov et al., 2005; Nikolova et al., 2008; Kostov-Kytin et al., 2012; Elshehy, 2021; см. также обзоры Чуканов и др., 2004; Chukanov, Pekov, 2005). Кристаллы со структурой ловозерита, относящиеся к твердому раствору таунэндит–литвинскит с общей формулой $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, были получены гидротермальным способом, изучены их кристаллические структуры и ионопроводящие свойства (Илюшин, Демьянец, 1986). Ловозеритоподобный минерал петарасит $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тоже синтезирован в гидротермальных условиях (Lin et al., 1999). Показано, что в результате прокаливании синтетического петарасита при температурах 1000–1200 °С образуется паракелдышит (Ferreira et al., 2001). Были также проведены успешные опыты по синтезу паракелдышита в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах ≥ 450 °С (Сизова и др., 1976; Илюшин и др., 1983). При более низких температурах паракелдышит не образуется.

Авторами настоящей работы с целью воссоздания физико-химических условий образования МГЭ было проведено несколько экспериментов по их синтезу, и проведена их идентификация по данным электронно-зондового микроанализа, рентгенографии, КР- и ИК-спектроскопии (Ковальская и др., 2022; Kovalskaya et al., 2022, 2023). Дальнейшие эксперименты показали, что при увеличении щелочности растворов происходит образование других щелочных цирконосиликатов, также характерных для пегматитов высокощелочных комплексов. В настоящей работе с целью изучения влияния химизма растворов на образование различных цирконосиликатов были проведены эксперименты по их синтезу.

УСЛОВИЯ СИНТЕЗА

В качестве стартовой смеси использованы приготовленные по гелевой методике золь-гели упрощенного эвдиалитового состава (табл. 1). В ходе приготовления необходимых реактивы последовательно добавлялись в раствор азотной кислоты, затем полученный раствор упаривался, коагулировался аммиачной водой и изопропиловым спиртом, а затем прокаливался при температуре 500 °С и атмосферном давлении в муфельной печи. В качестве флюида использованы 1 М раствор NaCl и 46% раствор NaOH . На 100 мг исходной смеси брали 32 мкл 1 М NaCl и 68 мкл 46% NaOH . В двух опытах (55 и 58) в качестве затравки к исходной смеси добавлялся природный МГЭ – раслакит состава $(\text{Na}_{14.03}\text{K}_{0.24})_{14.27}\text{Ca}_{3.34}(\text{Fe}_{2.30}\text{Mn}_{0.60})_{2.90}(\text{Zr}_{3.23}\text{Ti}_{0.24})_{3.47}(\text{Si}_{0.81}\text{Nb}_{0.19})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})$ (Северный карьер рудника Умбозеро, Ловозерский массив) в количестве 1% от массы навески, а в двух других опытах (56 и 57) затравка не использовалась. Опыты проводились в платиновых ампулах на газовой установке высокого давления (конструкции ИЭМ РАН) при температуре 600 °С и давлении 2 кбар. Стартовая смесь, затравка (где это было необходимо) и флюид загружались в ампулы, которые затем заваривались и проверялись на герметичность. Длительность опытов составляла 10 сут.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА

Исследование химического состава твердых продуктов опытов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм (для анализа химического состава) и 60 нм (для получения изображений). В качестве

¹ Здесь и далее имеется в виду синтез аналогов природных минералов.

Таблица 1. Состав стартовых смесей
Table 1. The composition of the starting mixtures

Компонент	Масса (г) (опыты 55 и 56)	Масса (г) (опыты 57 и 58)
SiO ₂	0.90	0.76
ZrOCl ₂	0.32	0.49
Nb ₂ O ₅	0	0.07
Fe ₂ O ₃	0.14	0.11
CaO	0.19	0.17
Na ₂ CO ₃	0.45	0.40
Сумма	2.0	2.0

стандартов использовались: альбит на Na, SiO₂ на Si, NaCl на Cl, волластонит на Ca, чистые Fe, Zr и Nb на соответствующие элементы.

Данные порошковой рентгенографии получены при температуре 25 °С на дифрактометре Bruker-D8 в сканирующем режиме с шагом 0.02°, в диапазоне Θ 7°–40° с использованием CoK α -излучения с длиной волны 1.78892 Å. В качестве внутреннего стандарта использовали кремний спектроскопической чистоты с $a = 5.4307$ Å. Расстояние от источника до образца составляло около 14 см.

ИК-спектры продуктов синтеза, запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см^{–1}, при разрешающей способности 4 см^{–1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронно-зондового микроанализа (табл. 2) и порошковой рентгенографии (табл. 3), в продуктах трех опытов из четырех помимо новообразованных фаз со структурой эвдиалита, отличающихся по составу от исходных затравок, диагностированы минералы группы ловозерита (МГЛ), а также паракелдышит и эгирин. В порошковых рентгенограммах большая часть рефлексов МГЛ соответствует безводородным минералам ряда цирсиналит–таунэндит, но также наблюдаются рефлексы, характерные для OH-содержащих МГЛ (литвинскита и золотаревита (Mikhailova et al., 2022)).

Морфология продуктов синтеза показана на рис. 1. Новообразованные эвдиалито-подобные фазы отличаются пониженным содержанием железа по сравнению с природным эвдиалитом. В опыте 57, проведенном без использования затравки, образовался раслакит – МГЭ с повышенным содержанием циркония и пониженным содержанием кальция по сравнению с эвдиалитом. Раслакит характеризуется упорядоченным чередованием Ca²⁺ и Fe²⁺ в 6-членном кольце октаэдров *M1*, а также доминированием натрия и присутствием циркония в позиции *M2*, которая в эвдиалите занята железом. Идеализированная формула раслакита – Na₁₅(Ca₃Fe₃)(Na,Zr)₃Zr₃(Si,Nb)(Si₂₅O₇₃)(OH,H₂O)₃Cl (Чуканов и др., 2003).

В опыте 58 образовался натрий-доминантный (в позиции *M2*) аналог эвдиалита с идеализированной формулой (Na,H₂O)₁₅Ca₆Zr₃[Na₂(Fe,Zr)][Si₂₆O₇₂](OH)₂Cl·*n*H₂O. МГЭ близкого состава известен в природе, и его кристаллическая структура изучена (Rastsvetaeva et al., 2020a). Оба МГЭ, аналоги которых получены в результате опытов 57 и 58, а также цирсиналит рассматриваются как маркеры ультраапатитовых условий минералообразования (Khomyakov, 1995; Rastsvetaeva et al., 2020a, 2020b).

Таблица 2. Химический состав (мас. %) синтезированных цирконосиликатов
Table 2. Chemical composition (wt %) of the synthesized zirconosilicates

Компонент	Опыт 55		Опыт 56		Опыт 57	Опыт 58		
	цирсиналит	паракелдышит	цирсиналит	паракелдышит	МГЭ (раслакит)	цирсиналит	паракелдышит	МГЭ
Na ₂ O	26.74	18.60	27.47	21.74	15.74	27.54	19.30	19.06
CaO	7.49	0.45	5.51	2.98	5.87	10.72	2.58	13.05
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	6.79	н.п.о.	н.п.о.	0.94
ZrO ₂	14.40	41.40	15.17	34.06	17.71	9.30	39.38	10.59
SiO ₂	51.66	38.46	50.40	40.53	52.75	49.55	34.49	54.11
Nb ₂ O ₅	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	0.72	1.54	2.25	0.99
Сумма	100.28	98.91	98.56	99.30	99.57	98.64	98.00	98.74
Формульные коэффициенты								
Na	6.02	1.88	6.34	2.08	14.95	6.47	2.17	17.60
Ca	0.93	0.03	0.70	0.16	3.08	1.39	0.16	6.67
Fe	0	0	0	0	2.78	0	0	0.37
Zr	0.82	1.05	0.88	0.82	4.23	0.55	1.11	2.46
Si	6.00	2.00	6.00	2.00	25.83	6.00	2.00	25.78
Nb	0	0	0	0	0.17	0.09	0.06	0.22
Базис расчета	Si = 6	Si = 2	Si = 6	Si = 2	(Si + Nb) = 26	Si = 6	Si = 2	(Si + Nb) = 26

Наличие МГЭ, цирсиналита и паракелдышита в продуктах синтеза подтверждено также методом ИК-спектроскопии (ИКС). По данным ИКС, в продуктах синтеза также присутствуют неидентифицированные нитраты (оставшиеся, видимо, от стартовых смесей, в которых карбонат натрия был разложен добавлением азотной кислоты). При приготовлении аншлафа для электронно-зондовых анализов нитраты могли полностью или частично раствориться. Результаты ИКС-анализа приведены в табл. 4 и на рис. 2. Отнесение полос произведено на основании справочных данных (Chukanov, 2014) и данных по ИК-спектрам нескольких десятков МГЭ с известными кристаллическими структурами (Расцветаева и др., 2012).

В ИК-спектре продукта опыта 57 полоса примесного нитрата при 1448 см⁻¹ слабая, а остальные полосы не наблюдаются из-за перекрытия с полосами преобладающей фазы (МГЭ). ИК-спектры продуктов опытов 55 и 56 представляют собой суперпозиции спектров МГЛ (с преобладанием цирсиналита), паракелдышита, эгирина и неидентифицированного нитрата. Характерная для МГЭ полоса в диапазоне 739–748 см⁻¹ (т. н. “кольцевая полоса”) в этих спектрах отсутствует, что говорит о том, что в продуктах опытов 55 и 56 фаза МГЭ, идентифицированная электронно-зондовым методом, присутствует там в виде незначительной примеси. В ИК-спектре продукта опыта 58 наиболее сильные полосы относятся к МГЭ, паракелдышиту и нитрату.

В отличие от цирконосиликатов высокощелочных магматических пород, подавляющая масса относительно низкощелочных цирконосиликатов в поздних дифференциатах агапитовых массивов образуется за счет разлагающегося эвдиалита, заимствуя из него цирконий — один из наиболее малоподвижных элементов в гидротермальных системах. Эти поздние цирконосиликаты формируются путем прямого замещения эвдиалита, в полостях растворения его кристаллов или в непосредственной близости от них (Пеков, 2005).

Таблица 3. Порошковые рентгенографические данные для продуктов синтеза (приведены наиболее сильные линии с $I \geq 10\%$)**Table 3.** Reflections in the powder X-diffraction data of the products of the synthesis products (the strongest lines with $I \geq 10\%$ are given)

Опыт 55		Опыт 56		Опыт 57		Опыт 58		Фаза	<i>hkl</i> (для МГЭ)
<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å		
51	7.35	21	7.34	56	7.05	57	7.28, 7.05	МГЛ	
				19	6.41	12	6.38	МГЭ	110
				15	5.98			МГЭ + эгирин	104
				31	5.66	17	5.66	МГЭ + паракелдышит	021
				11	5.41			МГЭ	202
								МГЭ	015
100	5.29	57	5.29			100	5.255	МГЛ	
						28, 21	4.55, 4.52	МГЭ	–231
				61	4.297	17	4.282	МГЭ	205
17	4.217							МГЛ + эгирин + паракелдышит	
				26	4.090			МГЭ + паракелдышит	116, 300, 107
13	3.960							Паракелдышит	
				16	3.939	15	3.938	МГЭ	–234
				21	3.898	48	3.881	Паракелдышит+власовит	
				43	3.780	11	3.782	МГЭ + паракелдышит?	033
39	3.682	23	3.679			47	3.659	МГЭ + МГЛ ± власовит	125, 018
				39	3.531			МГЭ	220, 027
				32	3.374	12	3.378	МГЭ	131
86	3.339	51	3.339	23	3.331	70	3.321	МГЭ + МГЛ	–342
46	3.259	24	3.261					Цирсиалит	
67	3.246	42	3.241	19	3.216	64	3.225	МГЭ (+ эльпидит?)	208
22	3.139			18	3.162			МГЭ (± эльпидит?)	036, 217
42	2.984	13	2.989	14	3.034			Эгирин	
14	2.965	12	2.962	73	2.962	46	2.963	МГЭ	315
21	2.903			18	2.896	13	2.893	МГЭ + эгирин + паракелдышит	–246
		11	2.817	100	2.839	38, 24	2.865, 2.840	МГЭ	404
				22	2.755	40	2.748	МГЭ + паракелдышит?	–252
				12	2.713			Паракелдышит	0.2.10
				23	2.672			МГЭ	137
88	2.650			15	2.635			МГЭ	324
		100	2.650			59	2.637	МГЛ	
				27	2.596			МГЭ	309
31	2.578	18	2.578			13	2.586	МГЛ (цирсиалит и его	
24	2.558	13	2.553					ОН-содержащие анало-	
20	2.548	11	2.544			18	2.548	ги)	
27	2.528	10	2.528	16	2.524	27	2.511	МГЭ	0.0.12
				13	2.310			МГЭ	–261
				13	2.161			МГЭ	4.0.10
				23	2.154			МГЭ	–3.4.11, 336, 057
11	2.097							МГЭ	–459
12	2.078			11	2.060			МГЭ	3.2.10, 508
				14	1.976			МГЭ	–468
						22	1.945	МГЭ (+ эльпидит?)	339
21	1.847	13	1.847					МГЛ	
		13	1.843			22	1.834	МГЭ	1.5.12, 256
				11	1.779			МГЭ	4.2.11
				25	1.771			МГЭ	440, 0.4.14
				11	1.612			МГЭ	4.0.16, –183

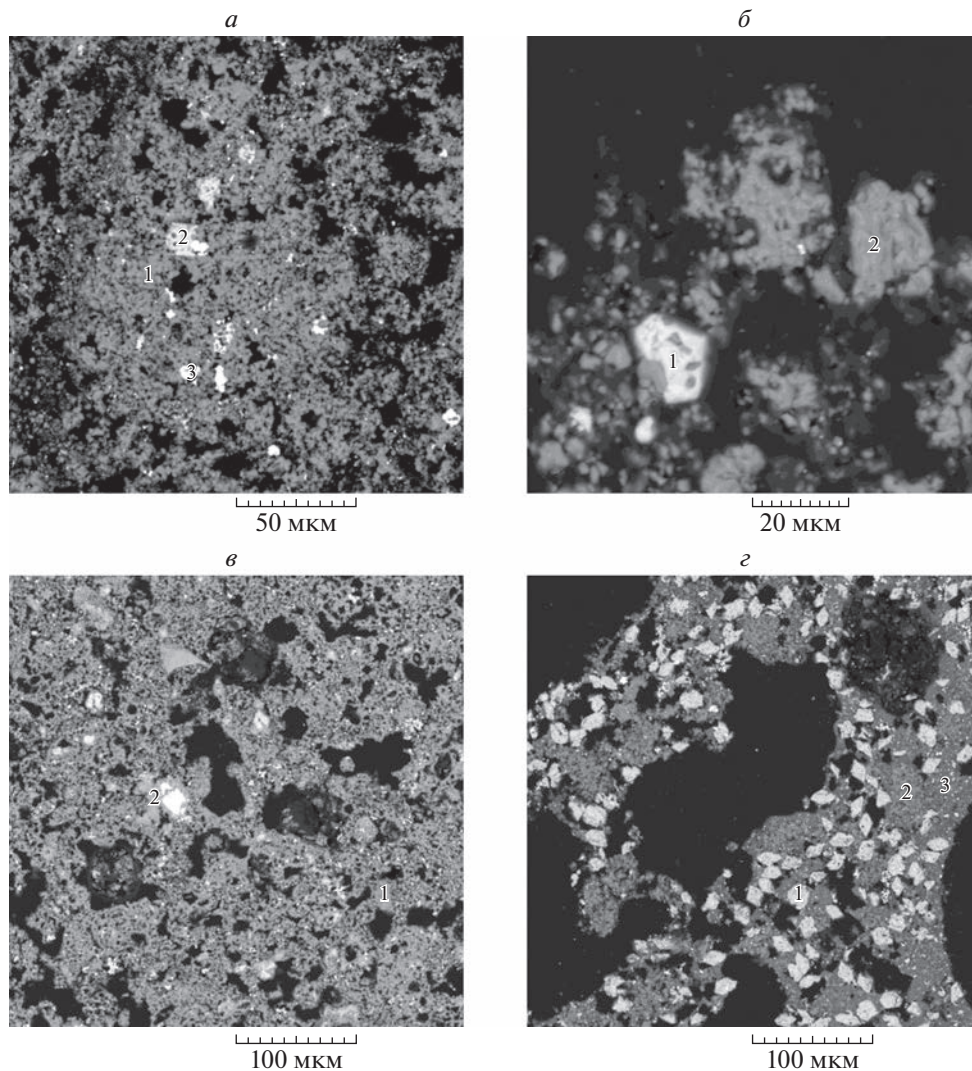


Рис. 1. Продукты синтеза: цирсианит (1) и паракелдышит (2), опыт 55 (а); паракелдышит (1) и цирсианит (2), опыт 56 (б); МГЭ (1) и эгирин (2), опыт 57 (в); паракелдышит (1), цирсианит (2) и МГЭ (3), опыт 58 (г). Изображения под сканирующим электронным микроскопом в режиме отраженных электронов.

Fig. 1. Products of the syntheses: (a) zirsinallite (1) and parakeldyshite (2), experiment 55; (б) parakeldyshite (1) and zirsinallite (2), experiment 56; (в) EGM (1) and aegirine (2), experiment 57; (г) parakeldyshite (1), zirsinallite (2) and EGM (3), experiment 58. SEM (BSE) images.

Цирсианит в природных агапитовых комплексах нередко также не является первичным минералом, а представляет собой продукт изменения МГЭ на ультраагапитовой стадии. Частичные или полные псевдоморфозы цирсианита (а также продукта его гидротермального изменения — ловозерита) по МГЭ рассматривались как маркеры экстремально высокощелочной стадии развития агапитовых комплексов, на которой МГЭ нестабильны (Хомяков, 1990; Khomyakov, 1995).

Таблица 4. Волновые числа полос в ИК-спектрах продуктов синтеза и их отнесение
Table 4. Wavenumbers of the bands in the IR spectra of the synthesis products and their assignment

Опыт 55	Опыт 56	Опыт 57	Опыт 58	Отнесение
Волновые числа (см ⁻¹)				
3555пл, 3435	3585, 3427	3530пл, 3436	3585, 3476, 3353	О–Н-валентные колебания
1775сл	1775сл			Комбинационная мода NO ₃ ⁻
1730сл	1730сл		1732	Деформационные колебания H ₃ O ⁺
1632	1630сл	1611сл	1673сл	Деформационные колебания H ₂ O
1451с	1451с	1448сл	1454, 1374	Асимметричные валентные колебания NO ₃ ⁻
1125пл, 1018с	1125пл, 1020с		1135, 1022с	Si–O–Si в цирсиалите (валентная мода)
		1130пл, 1082пл, 1035с, 980с	1075пл, 934	Si–O-валентные колебания МГЭ
1088с, 910пл	1087с, 925			Si–O-валентные колебания паракелдышита и/или цирсиалита
		953		Si–O-валентные колебания эгирина
880, 702сл	880, 702сл		881, 857, 701сл	Деформационные колебания NO ₃ ⁻
870пл	867			Апикальная связь Si–O в цирсиалите
		747	745	Смешанные колебания МГЭ (“кольцевая мода”)
720пл				Паракелдышит (деформационные колебания O–Si–O)
		695		МГЭ (деформационные колебания O–Si–O)
		648		Эгирин (деформационные колебания O–Si–O)
627	625		628	Zr–O связь в цирсиалите
		537		[⁴]Zr–O-валентные колебания в МГЭ
		484с	487, 455сл	Si–O–Si в МГЭ (деформационная мода)
498, 475	494			Деформационные моды группы Si ₂ O ₇ ⁶⁻ в паракелдышите
435	435		422	Si–O–Si в МГЛ (деформационная мода)
		395пл, 372	375	Решеточные моды МГЭ

Примечание: с – сильная полоса, сл – слабая полоса, пл – плечо.

Процессы, подобные наблюдаемым в ходе проведенных экспериментов, описаны на основе природного материала; показано, что высоконатриевые МГЭ могут кристаллизоваться совместно с высоконатриевыми МГЛ, в частности, с цирсиалитом и таунэндитом (Хомяков, 1990; Пеков и др., 2023). Результаты выполненных в настоящей работе исследований напрямую подтверждают, что возможна совместная кристаллизация цирсиалита и высокощелочных МГЭ, хотя, скорее всего, это может происходить лишь в узком диапазоне условий синтеза. Образующиеся совместно с цирсиалитом МГЭ относятся к наиболее высоконатриевым представителям этой группы минералов.

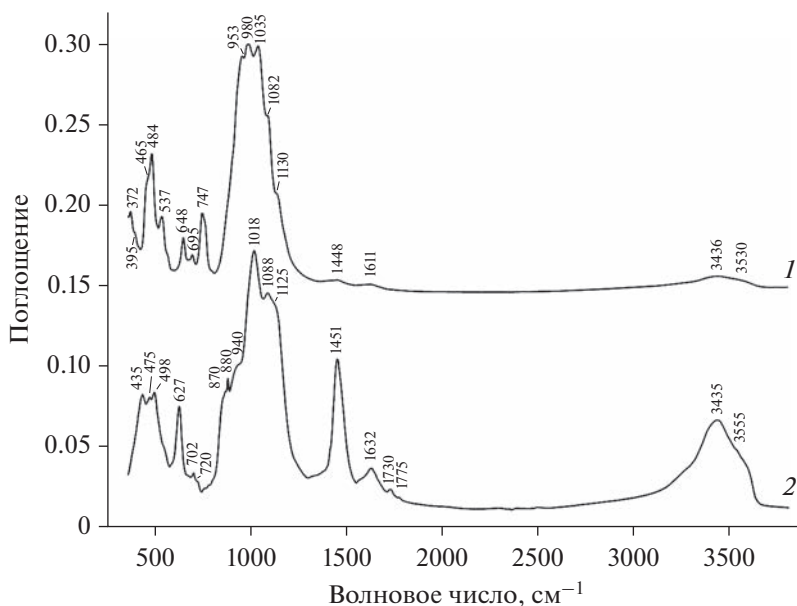


Рис. 2. ИК-спектры продуктов синтеза: опыт 57 (1) и опыт 55 (2).

Fig. 2. IR spectra of the synthesis products: experiments 57 (1) and 55 (2).

Исходя из данных по синтезу и парагенезисам паракелдышита и его К-аналога хибинскита $K_2ZrSi_2O_7$, был сделан вывод, что эти микропористые цирконосиликаты с диортосиликатными группами устойчивы лишь при высоких температурах, относительно низких давлениях, очень больших концентрациях щелочей и дефиците кремнезема, в отличие от низкоплотных щелочных цирконосиликатов с более конденсированными Si_2O -комплексами (МГЭ, катаплеит, эльпидит и др.) и, наоборот, диортосиликатов с Zr, обладающих плотными структурами, таких как гиттинсит $CaZrSi_2O_7$ и представители групп ловенита и сейдозерита (Пеков и др., 2007).

ВЫВОДЫ

Оба синтезированных МГЭ (раслакит и Na-аналог эвдиалита) уже сами по себе являются маркерами ультраагпаитовой обстановки. Предполагалось, что при дальнейшем возрастании щелочности, которая при эволюции агпаитовых комплексов проходит через максимум, МГЭ в целом становятся нестабильными и замещаются цирсиналитом и другими безводородными МГЛ, хотя известны и парагенезисы некоторых МГЭ с безводородными МГЛ (Khomaykov, 1995; Пеков и др., 2023). Результаты опыта 58 показывают, что наиболее высокощелочные МГЭ могут сохранять стабильность в условиях, при которых кристаллизуется цирсиналит. Присутствие в порошковых рентгенограммах продуктов опытов 55 и 56 линий, характерных как для безводородных, так и для водородсодержащих МГЛ показывает, что процессы гидратации МГЛ могли происходить и в условиях синтеза при охлаждении.

По-видимому, МГЭ, полученные в опытах 57 и 58, образовались в условиях, близких к границе области их термодинамической стабильности: при незначительном увеличении содержаний Si и Na (в опытах 55 и 56) МГЭ уже не образуются.

ИК-спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7, остальная работа выполнена в рамках темы Государственного задания FMUF-2022-0002. Авторы благодарны И.В. Пекову за полезную консультацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // ДАН СССР. **1983**. Т. 271. С. 1133—1136.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Ионные проводники в классе Na, Zr -силикатов. Новое семейство трехмерных проводников — кристаллы типа ловозерита $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ // Кристаллография. **1986**. Т. 31. С. 76—81.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Кристаллоструктурные особенности ионного транспорта в новых ОД-структурах: катаплетите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и илерите $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. **1988**. Т. 33. С. 650—657.

Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Гидротермальная система $\text{KOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: синтез цирконосиликатов калия и кристаллохимические корреляции // Кристаллография. **1997**. Т. 42. С. 1124—1129.

Ковальская Т.Н., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Варламов Д.А., Ковальский Г.А., Калинин Г.М., Чайчук К.Д. Синтетические фазы эвдиалитового состава. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2022). М.: ГЕОХИ РАН, **2022**. С. 210—215.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Экост, **2001**. 432 с.

Пеков И.В. Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокощелочных постагматических системах. Дис. докт. геол.-минер. наук, М.: МГУ, **2005**. 652 с. Автореферат: 48 с.

Пеков И.В., Зубкова Н.В., Пушаровский Д.Ю., Колич У., Тиллманс Е. Уточненная кристаллическая структура паракелдышита и генетическая кристаллохимия циркониевых минералов с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ // Кристаллография. **2007**. Т. 52. № 6. С. 1100—1105.

Пеков И.В., Золотарев А.А., Чуканов Н.В., Япаскерт В.О., Турчкова А.Г. Таунэндит $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ — индикатор сверхвысокой агапайности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2023**. Ч. 152. № 2. С. 1—21.

Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского университета, **2012**. 230 с.

Сизова Р.Г., Воронков А.А., Хомяков А.П. Уточнение кристаллической структуры триклинной модификации $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ // Структура и свойства кристаллов. Владимир, **1974**. Т. 2. С. 30—42.

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

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. **2004**. Т. 73. № 3. С. 227—246.

Synthesis of Zirconosilicates under High-Alkaline Conditions

T. N. Kovalskaya^{a, *}, V. N. Ermolaeva^{a, b}, N. V. Chukanov^c, G. A. Kovalskiy^a,
D. A. Varlamov^{a, c}, and K. D. Chaychuk^a

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Russia

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

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Moscow, Russia

*e-mail: tatiana76@iem.ac.ru

Synthesis of zirconosilicates from a stoichiometric mixture of Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 , and SiO_2 with the $\text{Na} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{Si}$ ratio belonging to the compositional area of eudialyte-group minerals (EGM), was carried out under high-alkaline conditions (in the presence of 1 M aqueous solutions of NaCl and 46% NaOH) at a temperature of 600 °C and a pressure of 2 kbar, for 10 days. In some experiments, natural raslakite (a Ca-deficient EGM)

was used as a seed added in amount of 2 wt % of the whole charge. According to electron microprobe analyses, powder X-ray diffraction data and IR spectroscopy, high-alkaline EGM, zirsinalite, parakeldyshite, and aegirine were identified in the products of the syntheses carried out using a charge with relatively high Si : Zr, Fe : Zr and Na : Zr ratios. At relatively low values of these ratios, no EGM formed.

Keywords: eudialyte group minerals, raslakite, lovozerite group minerals, zirsinalite, parakeldyshite, synthesis of minerals

REFERENCES

- Christophe-Michel-Lévy M. Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1961**. Vol. 84. N 3. P. 265–269. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1961.5487>
- Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Springer, Dordrecht, **2014**. 1716 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kazheva O.N., Pekov I.V., Varlamov D.A., Vlgasina M.F., Belakovskiy D.I., Vozchikova S.A., Britvin S.N. Selsurtite, $(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{69}(\text{OH})_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87. N 2. P. 241–251. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.136>
- Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: Mineralogical and crystal-chemical aspects. *Revs. Mineral. Geochem.* **2005**. Vol. 57: Micro- and mesoporous mineral phases. Eds. G. Ferraris and S. Merlino. P. 105–143. <https://doi.org/10.1515/9781501509513-004>
- Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements. *Russ. Chem. Revs.* **2004**. Vol. 73. N 1. P. 227–246 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
- Elshehy E. Synthesis and adsorption behavior of microporous iron-doped sodium zirconsilicate with the structure of elpidite. *Surfaces*. **2021**. Vol. 4. P. 41–53. <https://doi.org/10.3390/surfaces4010007>
- Ferdov S., Kolitsch U., Petrov O., Kostov-Kytin V., Lengauer C., Tillmanns E. Synthesis and crystal structure of a new microporous zirconsilicate, MCV-2. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**. Vol. 81. P. 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.12.025>
- Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates. *Chem. Mater.* **2001**. Vol. 13. P. 355–363. <https://doi.org/10.1002/chin.200124023>
- Gerasimovskiy V.I. A new mineral from Lovozero tundra – lovozerite. *Proc. Institute Geol. Sci.* **1940**. Vol. 31. P. 9–15 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Structure formation of analogues of natural minerals and synthetic phases in the hydrothermal system $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1983**. Vol. 271. P. 1133–1136 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N. Ion conductors in the class of $\text{Na}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. *Crystallography*. **1986**. Vol. 31. P. 76–81 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N. Crystallostructural features of ion transport in new OD structures: catapléite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and hilairite $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Crystallography*. **1988**. Vol. 33. P. 650–657 (in Russian).
- Ilyushin G.D., Demyanets L.N. Hydrothermal system $\text{KOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: synthesis of potassium zirconsilicates and crystal-chemical correlation. *Crystallography*. **1997**. Vol. 42. P. 1124–1129 (in Russian).
- Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A., Grice J.D., Kampf A.R., Pekov I.V. Nomenclature of eudialyte-group minerals. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 785–794. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.3.785>
- Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Oxford: Clarendon Press, **1995**. 223 p.
- Kostov-Kytin V.V., Nikolova R.P., Nihtianova D.D. Synthesis and structural transformations of the “glaserite” type zirconsilicate $\text{Na}_3-x\text{H}_1+x\text{ZrSi}_2\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Materials Res. Bull.* **2012**. Vol. 47. N 9. P. 2324–2331. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.05.038>
- Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Kalinin G.M., Chaychuk K.D. Synthetic phases of eudialyte composition. *Experiment in geosciences*. **2022**. Vol. 28. N 1. P. 81–84.
- Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Kalinin G.M., Chaychuk K.D. Synthetic phases of eudialyte composition. In: *Proceedings of the All-Russian annual seminar on experimental mineralogy, petrology and geochemistry*. Moscow: GEOKHI RAS, 2022. P. 210–215 (in Russian).

Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Varlamov D.A., Kovalskiy G.A., Zakharchenko E.S., Kalinin G.M., Chaichuk K.D. Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products. *Miner. Mag.* **2023**. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.1>

Lin Z., Rocha J., Ferreira P., Thursfield A., Agger J.R., Anderson M.W. Synthesis and structural characterization of microporous framework zirconium silicates. *J. Phys. Chem. B* **1999**. Vol. 103. P. 957–963. <https://doi.org/10.1021/jp983708x>

Mikhailova J., Selivanova E., Krivovichev S., Pakhomovsky Y., Chukanov N., Yakovenchuk V. The new mineral zolotarevite, $\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]\cdot 2\text{--}3\text{H}_2\text{O}$, the first highly hydrated lovozerite-group member from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. 86(2). P. 263–271.

Nikolova R.P., Fujiwara K., Nakayama N., Kostov-Kytin V. Structural studies of layered zirconosilicate $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{12.5}\text{O}_{20}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and its ion exchanged forms. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan.* **2008**. Vol. 33. N 4. P. 903–906. <https://doi.org/10.14723/tmrjs.33.903>

Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow, OP, **2000**. 480 p.

Pekov I.V. Genetic Mineralogy and Crystal Chemistry of Rare Elements in High-Alkaline Postmagmatic Systems. Dr. Sci. thesis. Moscow State University, **2005**. 652 p. (in Russian).

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Kolitsch U., Tillmanns E. Refined crystal structure of parakeldyshite and the genetic crystal chemistry of zirconium minerals with $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ diorthogroups. *Crystallography Reports.* **2007**. Vol. 52. P. 1066–1071. <https://doi.org/10.1134/s1063774507060223>

Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *Eur. J. Mineral.* **2009**. Vol. 21. P. 1061–1071. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1957>

Pekov I.V., Zolotarev A.A., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G. Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, an indicator of extremely high aegirite and important zirconium concentrator in peralkaline rocks of the Lovozero pluton, Kola peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. Vol. 152. N 2. P. 1–21 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S0869605523020053>

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. Eudialyte-Group Minerals. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University, **2012**. 230 p. (in Russian).

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Schäfer Ch., Van K.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaitic conditions. *Minerals.* **2020a**. Vol. 10. Paper 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review). *Minerals.* **2020b**. Vol. 10. Paper 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>

Sizova R.G., Voronkov A.A., Khomyakov A.P. Crystal structure refinement of the triclinic modification of $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$. *Structure and Properties of Crystals*. Vladimir, **1974**. Vol. 2. P. 30–42 (in Russian).