

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 5 · 2023

Типизация редкометалльных щелочных гранитов <i>Ю. Б. Марин, В. В. Смоленский, С. М. Бескин</i>	1
Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 2. Газовые метасоматиты <i>М. О. Булах, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, М. А. Назарова</i>	14
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Структурные трансформации минералов в мантии Земли: новые высокобарические полиморфные модификации оливина и волластонита <i>Д. Ю. Пуцаровский</i>	66
DFT-моделирование системы водородных связей в сампленте <i>Т. Л. Паникоровский, В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, Н. Г. Коноплева, Г. Ю. Иванюк, А. А. Антонов, В. В. Шиловских, С. В. Кривовичев</i>	83
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Минералы, названные в честь выпускников и сотрудников Санкт-Петербургского государственного университета (к 300-летию юбилею Санкт-Петербургского государственного университета) <i>В. В. Смоленский, В. Г. Кривовичев</i>	100
Перечитывая В.И. Вернадского: к 160-летию со дня рождения <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	127
ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	
Контаминация в минералогии: пути и роль <i>В. П. Афанасьев, Н. П. Похиленко</i>	139



Типизация редкометалльных щелочных гранитов <i>Ю. Б. Марин, В. В. Смоленский, С. М. Бескин</i>	1
Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 2. Газовые метасоматиты <i>М. О. Булах, И. В. Пеков, Н. Н. Кошлякова, М. А. Назарова</i>	14
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Структурные трансформации минералов в мантии Земли: новые высокобарические полиморфные модификации оливина и волластонита <i>Д. Ю. Пущаровский</i>	66
DFT-моделирование системы водородных связей в самплите <i>Т. Л. Паникоровский, В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, Н. Г. Коноплева, Г. Ю. Иванюк, А. А. Антонов, В. В. Шиловских, С. В. Кривовичев</i>	83
ИСТОРИЯ НАУКИ	
Минералы, названные в честь выпускников и сотрудников Санкт-Петербургского государственного университета (к 300-летию юбилею Санкт-Петербургского государственного университета) <i>В. В. Смоленский, В. Г. Кривовичев</i>	100
Перечитывая В.И. Вернадского: к 160-летию со дня рождения <i>Ю. Л. Войтеховский</i>	127
ДИСКУССИИ, КРИТИКА, БИБЛИОГРАФИЯ	
Контаминация в минералогии: пути и роль <i>В. П. Афанасьев, Н. П. Похиленко</i>	139

Typification of Rare-Metal Alkaline Granites <i>Yu. B. Marin, V. V. Smolensky, and S. M. Beskin</i>	1
Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 2. Gas Metasomatites <i>M. O. Bulakh, I. V. Pekov, N. N. Koshlyakova, and M. A. Nazarova</i>	14
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
Structural Transformations of Minerals in the Earth's Mantle: the New High Pressure Polymorphous Modifications of Olivine and Wollastonite <i>D. Yu. Pushcharovsky</i>	66
DFT Modeling of the Hydrogen Bonding System in Sampleite <i>T. L. Panikorovskii, V. N. Yakovenchuk, Ya. A. Pakhomovsky, N. G. Konoplyova, G. Yu. Ivanyuk, A. A. Antonov, V. V. Shilovskikh, and S. V. Krivovichev</i>	83
HISTORY OF THE SCIENCE	
Minerals Named in Honor of Alumni and Staff Members of the Saint Petersburg State University (to the 300th Anniversary of Saint Petersburg State University) <i>V. V. Smolensky and V. G. Krivovichev</i>	100
Rereading V.I. Vernadsky: on the 160th Anniversary of the Birth <i>Yu. L. Voytekhevsky</i>	127
DISCUSSIONS, CRITICISM, BIBLIOGRAPHY	
Contamination in Mineralogy: Pathways and Effects <i>V. P. Afanasiev and N. P. Pokhilenko</i>	139

ТИПИЗАЦИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ГРАНИТОВ

© 2023 г. Почетный член Ю. Б. Марин^{1, *}, д. чл. В. В. Смоленский¹, д. чл. С. М. Бескин²

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 109106 Россия

²Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ),
ул. Версаева, 15, Москва, 121357 Россия

*e-mail: yubmarin@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 16.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Предлагается новый вариант классификации редкометалльных щелочных гранитов с выделением трех типов, существенно отличающихся по химическому и минеральному составу и особенностям их редкометалльно-редкоземельной специализации. Приведен средний состав пород из эталонных массивов каждого типа редкометалльных щелочных гранитов, кратко охарактеризованы выделенные типы и подчеркнуты их важнейшие индикаторные признаки.

Ключевые слова: редкометалльные щелочные граниты, коэффициент агапайности, глиноземистость, “канонические отношения” несовместимых элементов, щелочные амфиболы и пироксены, танталониобаты

DOI: 10.31857/S0869605523050040, EDN: SZOLML

ВВЕДЕНИЕ

Как уже неоднократно отмечалось (Коваленко, 1977; Бескин и др., 1979, 1999; Бескин, Марин, 2019), собственно *редкометалльными* являются такие субщелочные или щелочные (коэффициент агапайности ≥ 0.7) микроклин-альбитовые граниты с акцессорными танталониобатами \pm минералами Li, Cs, REE, Y, Zr, Be, Sn, W, которыми образованы малые, до 3 км в поперечнике, интрузивы, а также группы даек и/или силлов. Различаются три типа редкометалльных гранитов, переходов между которыми не наблюдалось, как и совмещений *одновозрастных* гранитов разных типов в *единых* рудных узлах (Бескин и др., 1979, 1999; Ткачев и др., 2020):

I – слюдяные *танталовые* – колумбит-танталитовые, микролитовые, воджинитовые, с $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ в среднем 1 : 1, обычно содержащие касситерит, литиевые слюды, реже вольфрамит, амблигонит, гердерит и др.;

II – аннитовые, полилитионитовые, рибекитовые, арфведсонитовые, эгириновые *танталониобиевые* – колумбитовые, пироксеновые¹, фергусонитовые, с $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ от 1 : 7 до 1 : 14, с Hf-цирконом, минералами REE, криолитом и др.;

III – сподуменовые *тантал-литиевые* – танталит-колумбитовые, с $\text{Ta}_2\text{O}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ в среднем 1 : 2, с поллуцитом, петалитом и др.

Распределение редкометалльных гранитов разных типов и возрастов неодинаково (Бескин, Марин, 2003, 2013; Быховский, Потанин, 2009; Ткачев и др., 2020):

¹ Под пироксеном понимается серия сложных оксидов Nb, Ca и Na с добавочными анионами (см. Atencio et al., 2010).

а) архей-протерозойские редкометалльные граниты любых типов и сопряженные с ними пегматиты, располагаются только на кратонах среди древних кристаллических толщ – на щитах (Канадский, Балтийский, Африканский и др.) и в активизированных в позднем докембрии краевых перикратонных поясах-субщитах (Восточный Саян и др.);

б) фанерозойские редкометалльные щелочные граниты (РЩГ) встречаются как на щитах и субщитах, так и в горно-складчатых областях, приурочиваясь, как правило, к переработанным останцам древних кристаллических толщ (Хайломинский, Улуттанзекский и другие массивы). Намечается значительный рост числа массивов РЩГ в палеозое по сравнению с докембрием (где они немногочисленны), но потом падение их числа в мезо-кайнозое (Бескин, Марин, 2003; Ткачев и др., 2020).

Редкометалльные щелочные граниты обычно входят в состав ассоциаций щелочных магматитов, представленных возрастным рядом (Гаврилова, Бескин, 1992; Коваленко и др., 2004, 2007, 2009; Frost С., Frost В., 2011; Ярмолук, Кузьмин, 2012; Гребенников, 2014; Ярмолук и др., 2016, 2020; Sami et al., 2017, 2018; Бескин, Марин, 2019): 1) пантеллериты, комендиты или контрастные базальт-щелочно-риолитовые серии; 2) дайки сходного состава; 3) малые интрузии микроклин-альбитовых щелочных гранитов, которые проявляются автономно или чаще завершают формирование гранитоидных серий повышенной щелочности, проявленных в виде крупных плутонов центрального типа. Щелочные граниты слагают небольшие штоки, пластовые залежи, пологие гарполиты мощностью до нескольких сотен метров, тела шайбовидной формы, как правило, малоглубинные. Залегая в тех или иных частях кровли крупных массивов более ранних гранитоидов (Бескин и др., 1979; Гаврилова, Бескин, 1992; Бескин, Марин, 2019), массивы РЩГ часто выглядят как бы куполами, “отходящими” от обычных гранитоидов. Вместе с тем известно и немало примеров, когда массивы РЩГ залегают и под толщей обычных гранитоидных пород (“внутренние граниты”, “купол в куполе” и т.п.).

В отличие от редкометалльных щелочных гранитов нередкометалльные разновидности таких пород завершают сиенит-граносиенитовые серии (типа малокуналецкого комплекса в Западном Забайкалье). Известны безрудные щелочные моношпатовые лейкограниты, являющиеся разновидностью аляскинтов с повышенным фоном редких элементов и слагающие крупные массивы дуговой и кольцевой формы, например, массивы Кент и Майтас в Центральном Казахстане, крупнозернистые аляскинты с рибекитом т.н. “главной фазы Хан-Богдо” в Монголии и др. (Бескин и др., 1979; Гаврилова, Бескин, 1992; Бескин, Марин, 2019).

Становление массивов РЩГ сопровождается, а нередко и предворяется, интенсивной метасоматической переработкой вмещающих пород вдоль зон нарушений, реже имеющей площадной характер, с образованием зон альбитизации, рибекитизации и др. (Апельцин и др., 1967; Бескин и др., 1979; Щерба и др., 1981; Владыкин, 1983; Гаврилова, Бескин, 1992; Быховский, Потанин, 2009; Гречищев и др., 2010; Архангельская, 2012; Бескин, Марин, 2019). Нередко и сами массивы щелочных гранитов частично, а иногда и практически полностью, трансформируются в зоны таких метасоматитов, в которых, тем не менее, сохраняются фрагменты типичной для РЩГ овоидофировой физиографии – “гороховидный” кварц со структурой “снежного кома”. Для пород большинства докембрийских и некоторых фанерозойских массивов РЩГ (Катугин в России; Виго в Испании; Нгое в ЮАР, Ампасиндава, Ампасибитика в Мадагаскаре) при частичном сохранении овоидофировой физиографии характерны гнейсовидные или полосчатые текстуры. Так, например, редкометалльно-щелочногранитовые породы Катугинского месторождения выглядят как типичные ортогнейсы – среди полевошпатовой массы вытянутые цепи отделенных друг от друга почти округлых зерен кварца рядом с ориентированными в том же направлении удлиненными индивидами щелочных темноцветных минералов (Бескин и др., 1979; Гаврилова, Бескин, 1992; Бескин, Марин, 2003, 2019; Gladkochub et al., 2017). Подавляющее же большин-

ство фанерозойских массивов РЩГ (Верхнее Эспе и Лосевка в Казахстане, Улугтанзекское и Зашихинское в России, Халдзан-Бурегтэ и Хан-Богдо в Монголии, Гурайя в Аравии и др.) сложено массивными, типично овоидофировыми породами (Бескин и др., 1979; Щерба и др., 1981; Гаврилова, Бескин, 1992; Бескин, Марин, 2003, 2019; Zhu et al., 2015; Sami et al., 2017, 2018).

Формально все щелочные граниты относят к типу *A*-гранитов, хотя все чаще обращается внимание на размытость представлений и о нем, и о признаках этого типа (Гребенников, 2014). Для разделения всего многообразия РЩГ С.П. Гаврилова и С.М. Бескин (Гаврилова, Бескин, 1992) использовали диаграмму коэффициент агапайтности – глиноземистость, достаточно наглядно отражающую изменение химических особенностей этой группы пород, с которыми в прямой зависимости находятся видовой состав слюд и щелочных темноцветов, парагенезис редкометалльных и редкоземельных минералов. На ее основе и была предложена классификация редкометалльных щелочных гранитов с выделением четырех типов (Гаврилова, Бескин, 1992):

- I – литий-фтористые литиево-слюдисто-рибекитовые с эгирином, колумбитовые;
- II – эгирин-рибекитовые с арфведсонитом, пироксоловые;
- III – эгирин-арфведсонитовые и арфведсонитовые, редкоземельно-пироксоловые;
- IV – арфведсонитовые, цирконосиликатные с силикатами ниобия и редких земель.

Но уже и тогда авторы этой классификации отмечали (Гаврилова, Бескин, 1992), что на классификационной диаграмме в поле типа I попали и литий-фтористые *плюмазитовые* граниты с темными слюдами и колумбитом, некоторые граниты I типа являются переходными от плюмазитовых танталоносных к агапайтовым ниобиеносным, I и II типы щелочных гранитов близки по содержанию ниобия и циркония, а II и III несущественно отличаются по величинам коэффициентов агапайтности и глиноземистости.

Это, и значительное за прошедшие 30 лет пополнение банка аналитических данных по известным и появившимся новым объектам (особенно в Азии и Африке), позволяют предложить новый вариант типизации редкометалльных щелочных гранитов, уточнив и несколько расширив набор индикаторных признаков в работе (Гаврилова, Бескин, 1992), в том числе за счет широко используемых в последнее время “канонических отношений” содержаний несовместимых элементов (Workman, Hart, 2005; Коваленко и др., 2007) – Zr/Nb, Nb/U, Th/Ta, La/Yb.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа были использованы опубликованные (Колотухина, 1964; Апельцин и др., 1967; Тугаринов, Коваленко, 1973; Аптон, 1976; Серых и др., 1976; Щерба и др., 1981; Владыкин, 1983; Drysdall et al., 1984, 1986; Ермолов и др., 1988; Солодов и др., 1990; Гаврилова, Бескин, 1992; Pillet et al., 1992; Коваль, 1998; Hadj-Kaddour et al., 1998; Goodenough et al., 2000; Schmitt et al., 2000; Wu et al., 2002; Ганзеев, Гречищев, 2003; Коваленко и др., 2004, 2007, 2009; Костицын, Алтухов, 2004; Abdel-Rahman, 2006; Гурьянов, 2007; Трунилина и др., 2008; Быховский, Потанин, 2009; Козлов, 2009; Bastos, Pereira, 2009; Costi et al., 2009; Гречищев и др., 2010; Kerr, 2011; Архангельская, 2012; Ярмолюк, Кузьмин, 2012; Qiu et al., 2014; Ларин и др., 2015; Kempe et al., 2015; Melcher et al., 2015; Zhu et al., 2015; Владыкин и др., 2016; Скляров и др., 2016; Ярмолюк и др., 2016, 2020; Abu El-Rus et al., 2017; Sami et al., 2017, 2018; Никифоров и др., 2023) и авторские данные химического состава пород (в общей сложности до 700 анализов из наиболее известных в России и в мире проявлений РЩГ). В выборку включались только породы с содержанием SiO₂ более 69 мас. %, не подверженные значительным вторичным изменениям. Исключались также анализы пород, представляющих крайние члены высокодифференцированных расплавов. Молекулярные количества рассчитывались по стандартной методике.

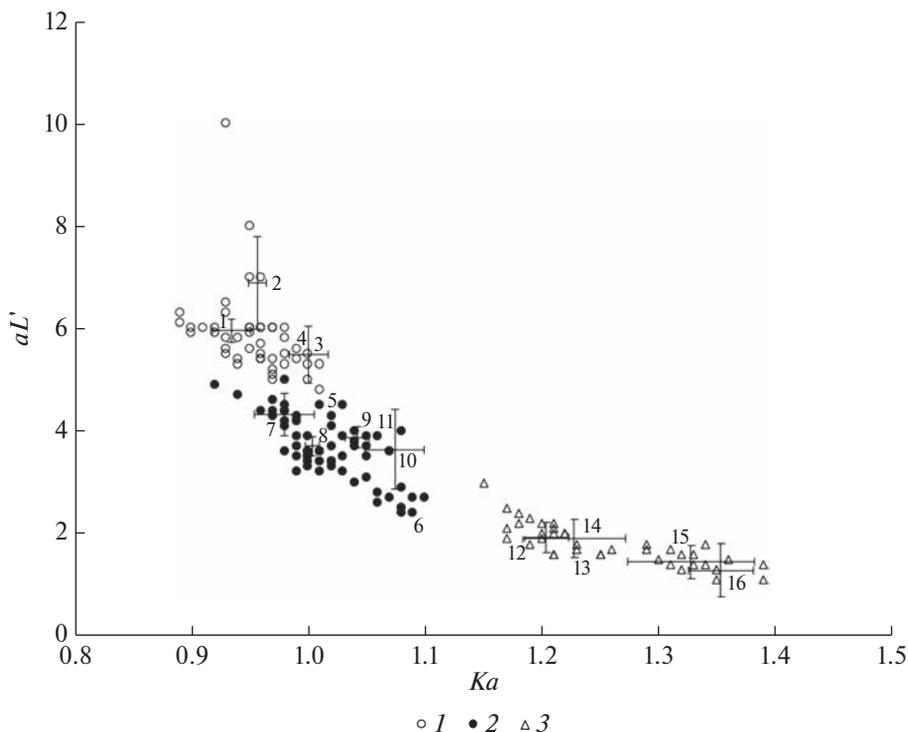


Рис. 1. Диаграмма соотношения коэффициентов агапитности (Ka) и глиноземистости (aL') в массивах редкометалльных щелочных гранитов. 1 – I тип, 2 – II тип, 3 – III тип. Цифрами на диаграмме обозначены точки средних значений и “усы” 95% доверительных вероятностных интервалов для массивов: 1 – Лосевский, 2 – Габаль-Эль-Инейги, 3 – Ийсор, 4 – Зашихинский, 5 – Улугтанзек, 6 – Катугин, 7 – Улан-Тологой, 8 – Верхнее Эспе, 9 – Керегетас-II, 10 – Арыскан, 11 – Гурайя, 12 – Халдзан-Бурегтэ, 13 – Ампасиндава, 14 – Стрендж-Лейк, 15 – Хан-Богдо, 16 – Мадагаскар.

Fig. 1. Plot of agpaite index (Ka) vs aluminum saturation index (aL') in rare-metal alkaline granites. 1 – I-type, 2 – II-type, 3 – III-type. Figures on the diagram indicate points of average values and “whiskers” of 95% confidence probability intervals for massifs: 1 – Losevsky, 2 – Gabal-El-Ineigi, 3 – Iysor, 4 – Zashikhinsky, 5 – Ulugtanzek, 6 – Katuginsky, 7 – Ulan-Tologoy, 8 – Verkhnee Espe, 9 – Keregetas-II, 10 – Aryska, 11 – Guraya, 12 – Khaldzan-Buregte, 13 – Ampasindava, 14 – Strange Lake, 15 – Khan-Bogdo, 16 – Madagascar.

Предлагаемый новый вариант классификации редкометалльных щелочных гранитов предполагает выделение трех типов, существенно отличающихся по химическому и минеральному составу и особенностям их редкометалльно-редкоземельной специализации. В табл. 1 приведен средний состав пород из своего рода эталонных хорошо изученных массивов каждого типа редкометалльных щелочных гранитов. Кратко охарактеризуем выделенные типы и подчеркнем их индикаторные признаки (рис. 1, 2, табл. 2).

I тип. Граниты этого типа представлены наиболее высоко кремнеземистыми ($SiO_2 \geq 73.5$ мас. %) и глиноземистыми (14–13 мас. %) разностями среди редкометалльных щелочных гранитов, с чем связано широкое распространение в них наряду со щелочными амфиболами (рибекитом и арфведсонитом), иногда эгирином, разнообразных слюд (ряда фенгит – мусковит или феррифенгит – мусковит – циннвальдит, полилититонит, литиевый аннит). Они известны на Приполярном Урале, в Восточном Саяне,

Таблица 1. Химический состав редкометалльных щелочных гранитов разных типов в эталонных массивах
Table 1. Chemical composition of different types of the rare-metal alkaline granites in reference massifs

Компо- ненты	I тип		II тип				III тип		
	Лосевский (Казахстан)	Хайлома- Зашихинский	Эспе (Казахстан)	Катугин	Улуттанзек	Гурайя (Сауд. Аравия)	Хан Богдо (Монголия)	ХалдзанБуретгэ (Монголия)	Ампасндава (Мадагаскар)
SiO ₂	74.18	73.89	74.06	72.73	72.77	74.12	71.36	71.34	70.70
TiO ₂	0.04	0.03	0.11	0.20	0.22	0.09	0.35	0.31	0.36
Al ₂ O ₃	13.64	13.31	12.30	11.98	13.14	11.83	10.18	10.54	9.42
Fe ₂ O ₃	1.30	0.93	1.71	2.64	1.28	1.19	4.04	1.05	5.17
FeO	0.78	0.78	1.11	2.17	0.98	1.08	2.28	3.22	1.15
MnO	0.12	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06	0.21	0.10	0.07
MgO	0.14	0.18	0.32	0.12	0.31	0.14	0.17	0.04	0.62
CaO	0.59	0.24	0.50	0.29	0.52	0.47	0.72	0.30	1.03
Na ₂ O	5.18	5.31	4.88	4.93	5.22	4.95	5.2	5.09	5.81
K ₂ O	3.79	4.17	4.01	4.61	4.29	3.48	4.86	3.97	3.08
Сумма	99.76	98.91	99.05	99.74	98.8	97.41	99.37	95.96	97.41
<i>n</i>	26	60	35	120	160	30	15	14	7
<i>Ka</i>	0.93	1.0	1.0	1.09	1.02	1.01	1.32	1.20	1.34
<i>aL'</i>	5.8	5.5	3.6	2.4	4.3	4.5	1.6	2.0	1.4
A/CNK	0.99	0.97	0.92	0.89	0.92	0.93	0.68	0.80	0.65
Nb/Ta	6.2	6.5	11.1	13.3	9.6	10.8	26.0	20.0	26.6
Zr/Hf	10.3	16.4	27.3	32.0	24.2	28.6	43.8	38.0	42.0
Zr/Nb	1.9	1.8	4.8	2.4	2.4	3.5	30.0	6.3	10.5
La/Yb	0.4	0.3	2.4	3.3	2.3	2.5	6.3	6.9	10.0
Nb/U	20.5	28.9	20.7	28.6	15.0	18.8	8.8	30.0	25.0
Th/Ta	0.7	0.5	1.2	1.2	1.7	1.8	6.5	2.1	2.4

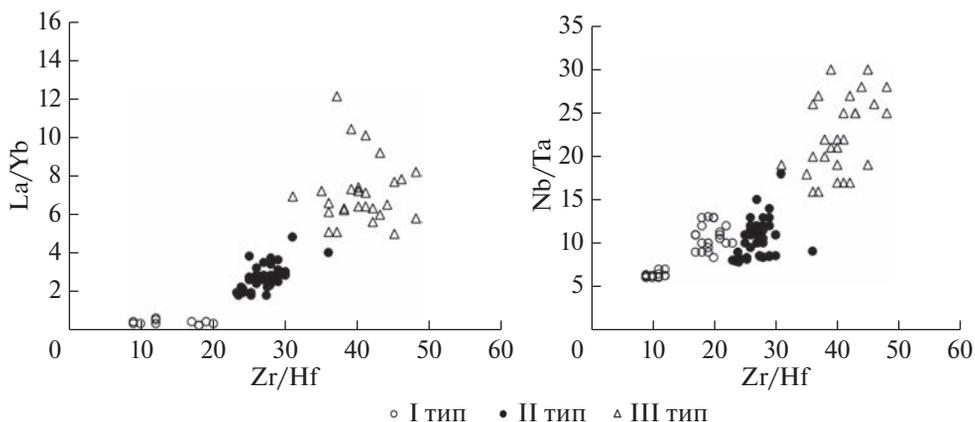


Рис. 2. Диаграммы наиболее характерных канонических отношений элементов в массивах редкометалльных щелочных гранитов трех типов.

Fig. 2. Plots of the most typical canonical elements ratios in arrays of three types rare-metal alkaline granites.

Северном Казахстане, Украине, Египте и др. Выделяются разновидности: биотитовые с рибекитом, биотит-рибекитовые иногда с полилитоном, рибекит-полилитоновые, эгирин-рибекитовые с литиевыми слюдами. Средний для массивов коэффициент апгаитности в пределах 0.92–1.01, коэффициент глиноземистости – 5–8, величины Nb/Ta отношения 6–11, Zr/Hf 10–20, La/Yb 0.2–0.8 (табл. 1, 2).

Редкометалльные минералы этих гранитов – колумбит (представлен полным рядом от колумбита-Fe до колумбита-Mn), ниобиевый рутил, плумбопирохлор, фергусонит, малакон, циртолит и циркон, которым сопутствует ферриторит и торианит, ксенотим-(Y), гагаринит-(Y). В существенно слюдяных разностях иногда в незначительном количестве присутствует касситерит. Определяющими рудоносный потенциал массивов щелочных гранитов этого типа являются колумбит и ниобиевый рутил (концентраторы тантала и ниобия), циркон и циртолит (концентраторы циркония, иттрия, гафния), ксенотим и гагаринит (концентраторы элементов иттриевой группы). Связанные с этими массивами рудные объекты относятся к геолого-промышленному типу цирконий-тантал-ниобиевых (Быховский, Потанин, 2009) рудопроявлений и мелких, реже крупных (Зашихинское) месторождений.

II тип. Граниты этого типа представлены умеренно кремнеземистыми (SiO_2 72–74 мас. %) и умеренно глиноземистыми (13.5–11.5 мас. %) разностями среди редкометалльных щелочных гранитов, что определяет преимущественное распространение в них щелочных амфиболов (рибекита и чаще арфведсонита) наряду с эгирином и гораздо реже слюдами (полилитоном, литиевый аннит, циннвальдит). Средний для массивов коэффициент апгаитности в пределах 0.97–1.11, коэффициент глиноземистости – 2–5, величины Nb/Ta отношения 8–16, Zr/Hf 18–32, La/Yb 0.5–4 (табл. 1, 2).

Массивы РЩГ этого типа пользуются наибольшим распространением и известны в Туве, в Казахстане, Китае, в Нигерии, Египте, Саудовской Аравии, Бразилии и в других регионах. Редкометалльно-редкоземельная минерализация определяется в первую очередь пирохлором (с церием и свинцом) иногда с колумбитом, важную роль играют циркон, гагаринит, иттрофлюорит, монацит и бастнезит, в меньшей степени эльпидит, торит и др.

Преобладают арфведсонитовые и эгирин-арфведсонитовые, реже рибекитовые и эгирин-рибекитовые, наименее распространены рибекит- и арфведсонит-аннитовые граниты. В аннитовых разностях доминируют колумбит, циркон, монацит, иттро-

Таблица 2. Общая характеристика разных типов редкометалльных щелочных гранитов
Table 2. General characterization of different types of rare-metal alkaline granites

Индикаторные признаки	I тип	II тип	III тип
Характерные амфиболы, пироксены, слюды	Рибекит, арфведсонит эгирин полилитионит, литиевый аннит, литиевый мусковит, циннвальдит	Арфведсонит, рибекит эгирин полилитионит, литиевый аннит, циннвальдит	Арфведсонит эгирин астрofilлит
Главные полезные компоненты (в скобках попутные)	Ниобий, тантал, цирконий, (литий, торий, уран, редкие земли, иттрий)	Ниобий, иттрий, цирконий, тантал, редкие земли, (торий, уран)	Редкие земли, иттрий, цирконий, ниобий, (бериллий)
Характерные минералы	Колумбит, фергусонит, ферриторит, ниобиевый рутил, циркон, циртолит, ксенотим, гагаринит и др.	Пирохлор, циркон, гагаринит, бастнезит, колумбит, иттрофлюорит, эльпидит, торит, криолит и др.	Эльпидит, гитгинсит, армстронгит, силикаты REE, Nb, Ti, пирохлор, монацит, гагаринит и др.
Коэффициент апаитности	0.92–1.01	0.97–1.11	1.15–1.40
A/CNK	0.96–1.01	0.90–0.96	0.65–0.85
$al = Al_2O_3 / (Fe_2O_3 + FeO + MgO)$	5–8	2–5	1.0–2.2
Nb/Ta	6–11	8–16	18–30
Zr/Hf	10–20	18–32	35–45
Zr/Nb	1.1–2.1	2.3–5.5	6–30
Nb/U	10–35	10–40	10–40
Th/Ta	0.3–2.5	1–3	2–9
La/Yb	0.2–0.8	0.5–4	6–11
Примеры массивов	Хайлома-Зашихинский, Аксуг, массивы Лонгот-Юганского комплекса Полярного Урала (Россия); Лосевский, Ийсор (Казахстан); Габаль Эль Инейги (Египет)	Улугтанзек, Улкан, Катугин, Улан-Тологай (Россия); Керегетас, Эспе (Казахстан); Баэрчже (Китай); Гурайя, Тавлах (Сауд. Аравия); Мадейра (Бразилия)	Халдзан-Бурэгтэ, Хан Богдо (Монголия); Ту Том, Стрейндж-Лейк (Канада); Кудару (Нигерия); Ампасиндава, Ампасибитика (Мадагаскар)

флюорит, в эгирин-рибекитовых и эгирин-арфведсонитовых – пирохлор, циркон и гагаринит.

Яркими представителями II типа гранитов являются массивы: Катугин и Улуг-Танзек в России, Эспэ в Казахстане, Баэрчже в Китае, Гурайя в Саудовской Аравии, Мадейра (Питинга) в Бразилии. Именно с массивами этого типа связаны крупные комплексные месторождения ниобия, циркония, иттрия, тантала, редких земель и криолита.

III тип. В сравнительно немногочисленных массивах РЩГ этого типа распространены арфведсонитовые, арфведсонит-эгириновые и эгириновые породы с силикатами циркония, ниобия, титана и редких земель. Их наиболее известные и изученными представителями являются массивы Хан-Богдо и Халдзан-Бурэгтэ Монголии, Стрейндж-Лейк и Ту Том Канады (Владыкин, 1983; Коваленко и др., 2004, 2007; Goodenough et al., 2000; Kerr, 2011; Kempe et al., 2015). Редкометалльные граниты этого типа обычно мезо-меланократовые, самые низко кремнеземистые (SiO_2 70–72 мас. %) и низко глиноземистые (11–9.5 мас. %) в семействе щелочных гранитов. Соответственно коэффициент глиноземистости не превышает величину 2.2. Коэффициент

агпаитности достигает 1.4. Отношение ниобия к танталу более 18, чаще 20–24, циркония к гафнию в интервале 35–45, La/Yb 6–11 (табл. 1, 2). Характерными редкометалльными минералами гранитов являются цирконосиликаты - эльпидит, армстронгит и иногда эвдиалит с высоким содержанием REE, титаносиликаты - нептунит и астрофиллит с высокими содержаниями лития и REE, силикаты ниобия, редкоземельные силикаты. В разновидностях с несколько пониженной щелочностью появляются полилитонит, циркон и пироксолор и сокращается количество цирконо-и титаносиликатов.

Подчеркнув наиболее существенные признаки и особенности выделенных типов редкометалльных щелочных гранитов, остановимся на их сопоставлении. Заметно различается распространенность массивов разных типов: лидирует II тип, а массивы щелочных гранитов I и особенно III, наиболее щелочного, типа пользуются ограниченным распространением. Заметим при этом, что массивы всех типов обычны для молибденовых (мафических) провинций (Бескин, Марин, 2019) и лишь редкие массивы I и II типов (например, Питинга) встречаются в оловянных (салических) провинциях.

Общей особенностью формирования массивов редкометалльных щелочных гранитов всех трех типов является сходное поведение несовместимых элементов, прежде всего накопление редких металлов в наиболее дифференцированных разностях. Вместе с тем содержания редких элементов в разных массивах каждого типа заметно различаются, варьируя от просто повышенных до промышленных концентраций, и одновременно перекрываются с их содержаниями в массивах других типов. Средние значения параэлементных, в том числе канонических, отношений в гранитах из массивов одного типа менее изменчивы и интервалы их изменений для некоторых отношений (Nb/Ta, Zr/Hf, Zr/Nb, La/Yb) практически не перекрываются между массивами разных типов (рис. 2).

От I к III типам РЩГ увеличивается коэффициент агпаитности, заметно снижается глиноземистость, соответственно уменьшается коэффициент глиноземистости, растут ниобий-танталовое, цирконий-гафниевое и цирконий-ниобиевое отношения, возрастает роль элементов цериевой группы в спектре РЗЭ (рис. 2, табл. 2), падает содержание лития в гранитах в целом, в слюдах и щелочных амфиболах и, напротив возрастает редкометалльно-редкоземельное минеральное разнообразие.

Редкометалльные щелочные граниты формировались, хотя и в коровых обстановках, но с очевидным участием мантийных расплавов и флюидов (Бескин и др., 1979; Коваленко и др., 2007, 2009; Гребенников, 2014; Ларин и др., 2015; Ярмолюк и др., 2016, 2020 и др.). Подобное сочетание могло реализоваться только тогда, когда возникли и мощная кора и глубокие расколы в ней, только там, где сохранились мощные блоки кристаллического фундамента: щиты, кратонные краевые пояса (субщиты), а также микроконтиненты среди складчатых областей. В пределах складчатого обрамления многих кратонов широко проявились внутриплитные процессы, приведшие к возникновению крупных рифтовых систем и образованию огромных батолитов, сопряженных с обрамляющими их рифтовыми зонами. Батолиты сложены в основном гранитами нормального ряда щелочности, меньшим распространением пользуются субщелочные граниты и резко ограничены щелочные граниты, отражая разномасштабное взаимодействие мантийных и коровых источников при формировании крупных магматических областей в ходе воздействия мантийных плюмов на литосферу (Ярмолюк и др., 2016, 2020).

Магеринскими для редкометалльных щелочных гранитоидов считают магмы, сформированные при участии мантийных расплавов и корового материала (Goodepough et al., 2000; Коваленко и др., 2004, 2007, 2009; Workman, Hart, 2005; Ярмолюк, Кузьмин, 2012; Zhu et al., 2015; Ларин и др., 2015; Владыкин и др., 2016; Ярмолюк и др., 2016, 2020; Sami et al., 2017, 2018). Предполагается, что возникшие мантийные расплавы воздействовали на низы коры, либо вызывая ее плавление с последующим смешением анатектических и мантийных магм, либо ассимилируя вещество коры с образованием расплавов с различными коро-мантийными характеристиками. О мантийной природе источников *первичных магм* щелочных гранитов, особенно II и III типов, опреде-

ленно свидетельствуют Sm-Nd изотопные данные (Wu et al., 2002; Коваленко и др., 2004, 2007; Костицын, Алтухов, 2004; Bastos, Pereira, 2009; Ярмолюк, Кузьмин, 2012; Zhu et al., 2015; Sami et al., 2017, 2018 и др.) и подтверждают значения канонических отношений несовместимых элементов (Workman, Hart, 2005; Коваленко и др., 2009; Ярмолюк и др., 2016, 2020). Для биотит-рибекитовых (арфведсонитовых) колумбитовых гранитов I типа предполагается преимущественно коровый источник, при некотором добавлении магматического или флюидного мантийного материала. Вероятно, различие состава гранитов I–III типов, выражающееся в увеличении мантийного вещества к последнему из них, зависит и от структурных условий проницаемости для глубинных расплавов, поступающих на верхние горизонты литосферы, и от особенностей их взаимодействия с коровым материалом.

Вариации минерального состава и геохимических особенностей, прежде всего особенностей редкометалльно-редкоземельной специализации щелочных гранитов отдельных массивов связаны, видимо, не столько с внутрикамерной дифференциацией расплавов, сколько с активным воздействием восходящих трансмагматических флюидов (существенно водород-углеводородных, фтористых), формирующихся в результате дегазации обогащенной мантии, приводящим к существенной перестройке структуры расплава (Безмен и др., 2005) с возникновением в ходе его кристаллизации необычных (особенно в породах III типа) минеральных ассоциаций. Практически непрерывный переход от позднемагматического к пневматолитово-гидротермальному этапу с изменением физико-химических параметров минералообразующей среды (падением температуры, нарастанием окислительных условий, флуктуациями кислотности – щелочности) приводит к дальнейшему перераспределению редких и редкоземельных элементов и усложнению, и появлению новых минеральных парагенезисов.

ВЫВОДЫ

1. К редкометалльным щелочным гранитам относятся микроклин-альбитовые антитовые, полилитионитовые, рибекитовые, арфведсонитовые, эгириновые граниты (коэффициент агапайности ≥ 0.9) с аксессуарными танталониобатами \pm минералами Zr, REE, Y, U, Th, Be, криолитом, которыми образованы малые, до 3 км в поперечнике, интрузивы, группы даек и/или силлов.

2. Среди массивов редкометалльных щелочных гранитов целесообразно выделение трех типов, существенно отличающихся по химическому и минеральному составу, особенностям их редкометалльно-редкоземельной специализации и промышленной значимости.

3. Содержания редких элементов в массивах каждого типа заметно различаются, варьируя от просто повышенных до промышленных концентраций, причем средние содержания могут перекрываться и между массивами разных типов. Средние значения параэлементных отношений в гранитах из массивов одного типа менее изменчивы, интервалы их изменений для некоторых отношений (Nb/Ta, Zr/Hf, Zr/Nb, La/Yb) практически не перекрываются между массивами разных типов.

4. От I к III типам РЩГ увеличивается коэффициент агапайности, заметно снижаются глиноземистость, а соответственно и коэффициент глиноземистости, растут ниобий-танталовое, цирконий-гафниевое и цирконий-ниобиевое отношения, возрастает роль элементов цериевой группы в спектре РЗЭ и редкометалльно-редкоземельное минеральное разнообразие.

5. Наибольшую промышленную значимость имеют массивы II типа, именно с ними связаны крупные комплексные месторождения ниобия, циркония, иттрия, тантала, редких земель и криолита (Катугин, Улугтанзек, Гурайя, Мадейра).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Апельцин Ф.Р., Скоробогатова Н.В., Якушин Л.Н. Генетические черты редкометалльных гранитоидов Полярного Урала. М.: Недра, 1967. 199 с.

Аптон Б. Щелочная провинция Северо-Западной Гренландии // Щелочные породы. М.: Мир, 1976. С. 198–216.

Архангельская В.В. Катугинское комплексное тантал-ниобиевое с цирконием, редкими землями и криолитом месторождение / Геологическое строение и минералогия месторождений тантала России. М.: ВИМС, 2012. С. 94–155.

Безмен Н.И., Жариков В.А., Калинин А.Г. Плавление щелочных алюмосиликатных систем под давлением водно-водородного флюида (Робщ = 200 МПа) // Петрология. 2005. Т. 13. № 4. С. 451–472.

Бескин С.М., Ларин В.Н., Марин Ю.Б. Редкометалльные гранитовые формации. Л.: Недра, 1979. 280 с.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Об эволюции редкометаллогранитового минерало- и рудогенеза в геологической истории // ЗВМО. 2003. Т. 132. № 2. С. 1–14.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Геодинамические типы редкометалльного гранитового магматизма и ассоциирующие с ними месторождения // Записки Горного института. 2013. Т. 200. С. 155–162.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Пегматитоносные гранитовые системы (систематика и продуктивность). М.: Научный Мир, 2019. 227 с.

Бескин С.М., Марин Ю.Б., Матиас В.В., Гаврилова С.П. Так, что же такое “редкометалльный гранит”? : история вопроса, терминология, типы, суждение о генезисе // ЗВМО. 1999. Т. 128. № 6. С. 28–41.

Быховский Л.З., Потанин С.Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений. М.: ВИМС, 2009. 157 с.

Владыкин Н.В. Минералого-геохимические особенности редкометалльных гранитоидов Монголии. Новосибирск: Наука, 1983. 200 с.

Владыкин Н.В., Алымова Н.В., Перфильев В.В. Геохимические особенности редкометалльных гранитов Зашихинского массива, Восточный Саян // Петрология. 2016. Т. 24. № 5. С. 554–568.

Гаврилова С.П., Бескин С.М. Классификация редкометалльных щелочных гранитов // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1992. Т. 67. Вып. 1. С. 103–114.

Ганзеев А.А., Гречищев О.К. Новый генетический тип редкометалльных щелочных гранитов Мадагаскара // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 6. С. 534–553.

Гребенников А.В. Гранитоиды А-типа: проблемы диагностики, формирования и систематики // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 9. С. 1356–1373.

Гречищев О.К., Жмодик С.М., Щербов Б.Л. Редкометалльное месторождение Улуг-Танзек (Тува, Россия). Новосибирск: Академическое изд-во “Гео”, 2010. 195 с.

Гурьянов В.А. Геология и металлогения Улканского района. Владивосток: Дальнаука, 2007. 227 с.

Ермолов П.В., Владимиров А.Г., Тихомирова Н.И. Петрология пересыщенных кремнеземом аплаитовых щелочных гранитов. Новосибирск: Наука. 1988. 88 с.

Коваленко В.И. Петрология и геохимия редкометалльных гранитов. Новосибирск: Наука, 1977. 205 с.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Ковач В.П. и др. Вариации источников магм щелочных гранитоидов и связанных с ними пород Халдзан-Бургетейской группы массивов (Западная Монголия) по изотопным (неодим, стронций и кислород) и геохимическим данным // Петрология. 2004. Т. 12. № 1. С. 24–42.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Ковач В.П. и др. Вариации изотопного состава неодима и канонических отношений содержаний несовместимых элементов как отражение смешения источников магм щелочных гранитоидов Халдзан-Бургетейского массива и одноименного редкометалльного месторождения, Западная Монголия // Петрология. 2009. Т. 17. № 3. С. 249–275.

Коваленко В.И., Ярмолук В.В., Козловский А.М. и др. Два типа источников магм редкометалльных щелочных гранитоидов // Геология рудных месторождений. 2007. Т. 49. № 6. С. 506–534.

Коваль П.В. Региональный геохимический анализ гранитоидов. Новосибирск: НИЦ ОИИГМ, 1998. 487 с.

Козлов В.Д. Редкоземельные элементы как индикаторы источников рудного вещества, степени дифференциации и рудоносности интрузий редкометалльных гранитов (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 1. С. 38–53.

Колотухина С.Е. Геология месторождений редких элементов Африки. М.: Наука, 1964. 302 с.
Костицын Ю.А., Алухов Е.Н. Хайламинский и Арысканский массивы щелочных гранитоидов, В. Саян: время и условия формирования по данным Rb-Sr изотопных и геохимических исследований // Геохимия. 2004. № 3. С. 243–253.

Ларин А.М., Котов А.Б., Владыкин Н.В. и др. Источники и геодинамическая обстановка формирования редкометалльных гранитов катугинского комплекса (Алданский шит) // Докл. РАН. 2015. т. 464. № 1. с. 76–80.

Марин Ю.Б. Петрогеохимические подтипы редкометалльных гранитовых формаций // Докл. АН. 1995. Т. 343. № 1. С. 96–99.

Никифоров А.В., Иванова А.А., Ярмолук В.В. и др. Геохронология щелочных пород района Арысканского редкометалльного месторождения (В. Саян) // Докл. РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 508. № 2. С. 193–202.

Серых В.И., Габов Ю.А., Новичкова А.П., Назарова К.М. Минеральный и химический состав ультракислых гранитоидов Центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1976. 194 с.

Склярёв Е.В., Гладкокуб Д.П., Котов А.Б. и др. Генезис Катугинского редкометалльного месторождения: магматизм против метасоматоза // Тихоокеанская геология. 2016. Т. 35. № 3. С. 9–22.

Солодов Н.А., Усова Т.Ю., Осокин Е.Д. Нетрадиционные типы редкометалльного минерального сырья. М.: Недра, 1990. 248 с.

Ткачев А.В., Рундквист Д.В., Вишневская Н.А. Сравнение суперконтинентальных циклов в металлогении ниобия // Геология рудных месторождений. 2020. Т. 62. № 1. С. 55–75.

Трунилина В.А., Орлов Ю.С., Роев С.П., Зайцев А.И. Состав и генетические аспекты формирования гранитов А-типа Верхояно-Колымской складчатой области // Отечественная геология. 2008. № 5. С. 99–109.

Тугаринов А.И., Коваленко В.И. Геохимия гранитоидов Нигерии. М.: Наука, 1973. 106 с.

Шерба Г.Н., Кудряшов А.В., Масгутов Р.В., Малькова Р.Н. Граниты и метасоматиты геотектоногенов Казахстана. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1981. 200 с.

Ярмолюк В.В., Козловский А.М., Саватенков В.М. и др. Состав, источники и геодинамическая природа гигантских батолитов Центральной Азии: по данным геохимических и изотопных Nd исследований гранитоидов Хангайского зонального магматического ареала // Петрология. 2016. № 5. С. 468–498.

Ярмолюк В.В., Козловский А.М., Саватенков В.М. и др. Позднемезозойская Восточно-Монгольская вулканическая область: строение, магматические ассоциации, источники магматизма // Петрология. 2020. № 6. С. 563–590.

Ярмолюк В.В., Кузьмин М.И. Позднепалеозойский и раннемезозойский редкометалльный магматизм Центральной Азии: этапы, области и обстановки формирования // Геология рудных месторождений. 2012. № 5. С. 375–399.

Ярмолюк В.В., Лыхин Д.А., Козловский А.М. и др. Состав, источники и механизмы формирования редкометалльных гранитоидов позднепалеозойской Восточно-Саянской зоны щелочного магматизма (на примере массива Улан-Тологой) // Петрология. 2016. № 5. С. 515–536.

Typification of Rare-Metal Alkaline Granites

Yu. B. Marin^{a, *}, V. V. Smolensky^a, and S. M. Beskin^b

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

^bInstitute of Mineralogy, Geochemistry, and Crystal Chemistry of Rare Elements, Moscow, Russia

*e-mail: yubmarin@yandex.ru

A new variant of classification of rare-metal alkaline granites is proposed with allocation of three types, essentially differing on chemical and mineral composition and features of their Rare Metal - Rare Earth specialization. The average composition of rocks from reference massifs of each type of rare-metal alkaline granites is given, the selected types are briefly characterized and their most important indicative features are emphasized.

Keywords: rare-metal alkaline granites, agpaite index, aluminum saturation index, canonical ratios of incompatible trace elements, alkaline amphiboles and pyroxenes, tantaloniobates

REFERENCES

Abdel-Rahman A.M. Petrogenesis of anorogenic peralkaline granitic complexes from Eastern Egypt. *Mineral. Mag.* 2006. Vol. 70. P. 27–50.

Abu El-Rus M.A., Mohamed M.A., Lindh A. Mueilha rare metals granite, Eastern Desert of Egypt: an example of a magmatic-hydrothermal system in the Arabian-Nubian Shield. *Lithos.* 2017. Vol. 294–295. P. 362–382.

Apeltsin F.R., Skorobogatova N.V., Yakushin L.N. Genetic features of rare-metal granitoids of the Polar Urals. Moscow: Nedra, 1967. 199 p. (in Russian).

Arkhangelskaya V.V. Katuginское комплекс танталум-ниобий deposit with zirconium, rare earths and cryolite. In: *Geological structure mineralogy of tantalum deposits in Russia.* Moscow: VIMS, 2012. p. 94–155 (in Russian).

Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Gieré R., Kartashov P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canad. Miner.* 2010. Vol. 48. P. 673698.

Bastos N., Pereira V. The world-class Sn, Nb, Ta, F (Y, REE, Li) deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the Madeira A-type granite, Pitinga mining district, Amazonas State, Brazil. *Canad. Miner.* 2009. Vol. 47. N 6. P. 1329–1357.

- Beskin S.M., Larin V.N., Marin Yu.B. Rare-metal granite formations. Leningrad: Nedra, **1979**. 280 p. (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B. On the evolution of rare-metal granite mineralogy and ore genesis in geological history. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2003**. N 2. P. 1–14 (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B. Geodynamic types of rare-metal granite magmatism and associated deposits. *J. Mining Institute*. **2013**. Vol. 200. P. 155–162 (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B. Pegmatite-bearing granite systems. Moscow: Scientific World, **2019**. 227 p. (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B., Mathias V.V., GavriloVA S.P. So, what is “rare-metal granite”? background, terminology, types, genesis judgment. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1999. Vol. 128. N 6. P. 28–41 (in Russian).
- Bezmen N.I., Zharikov V.A., Kalinichev A.G. Melting of alkaline aluminosilicate systems under pressure of hydrogen-hydrogen fluid ($P = 200$ MPa). *Petrology*. **2005**. Vol. 13, N 4. P. 451–472 (in Russian).
- Bykhovskiy L.Z., Potanin S.D. Geological and industrial types of rare metal deposits. Moscow: VIMS, **2009**. 157 p. (in Russian).
- Costi H.T., Dall'agnol R., Pichavant M., Rämö O.T. The peralkaline tin-mineralized Madeira cryolite albite-rich granite of Pitinga, Amazonian craton, Brazil: petrography, mineralogy and crystallization processes. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. P. 1301–1327.
- Drysdall A.R., Douch C.J. Nb–Th–Zr mineralization in microgranite–microsyenite at Jabal Tawlah, Midyan region, Kingdom of Saudi Arabia. *J. African Earth Sci.* **1986**. Vol. 4. P. 275–288.
- Drysdall A.R., Jackson N.J., Ramsay C.R., Douch C.J., Hackett D. Rare element mineralization related to Precambrian alkali granites of the Arabian Shield. *Econ. Geol.* **1984**. Vol. 79. P. 1366–1378.
- Ermolov P.V., Vladimirov A.G., Tikhomirova N.I. Petrology of apgaitic alkaline granites supersaturated with silica. Novosibirsk: Nauka. **1988**. 88 p. (in Russian).
- Frost C.D., Frost B.R. On ferroan (A-type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. *J. Petrol.* **2011**. Vol. 52. P. 39–53.
- Ganseev A.A., Grechishchev O.K. A new genetic type of rare-metal alkaline granites of Madagascar. *Russian Geol. Geophys.* **2003**. Vol. 44. N 6. P. 534–553 (in Russian).
- GavriloVA S.P., Beskin S.M. Classification of rare-metal alkaline granites. *Bull. Moscow Soc. Naturalists, Dep. Geol.* **1992**. Vol. 67. Iss. 1. P. 103–114 (in Russian).
- Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Sklyarov E.V., Kotov A.B., Vladykin N.V., Larin A.M., Salnikova E.B., Saveleva V.B., Sharygin V.V., Starikova A.E., Tolmacheva E.V., Bazarova E.P., Kovach V.P., Alymova N.V. The unique Katugin rare-metal deposit (southern Siberia): Constraints on age and genesis. *Ore Geology Reviews*. **2017**. N 91. P. 246–263.
- Goodenough K.M., Upton B.G.J., Ellam R.M. Geochemical evolution of the Ivigtut granite, South Greenland: a fluorine-rich “A-type” intrusion. *Lithos*. **2000**. Vol. 51. P. 205–221.
- Grebnennikov A.V. A-type granitoids: problems of diagnosis, formation and systematic. *Russian Geol. Geophys.* **2014**. Vol. 55. N 9. P. 1356–1373 (in Russian).
- Grechishchev O.K., Zhmodik S.M., Shcherbov B.L. Rare metal deposit Ulug–Tanzek (Tuva, Russia). Novosibirsk: Academic Publishing house “Geo”, **2010**. 195 p. (in Russian).
- Guryanov V.A. Geology and metallogeny of Ulkan district. Vladivostok: Dalnauka, **2007**. 227 p. (in Russian).
- Hadj-Kaddour Z., Demaiffe D., Caby R. The alkaline–peralkaline granitic post-collisional Tin Zebane dyke swarm (Pan-African Tuareg shield, Algeria): prevalent mantle signature and late apgaitic differentiation. *Lithos*. **1998**. Vol. 45. P. 223–243.
- Kempe U., Mockel R., Graupner T. et al. The genesis of Zr–Nb–REE mineralisation at Khalzan Buregte (Western Mongolia) reconsidered. *Ore Geology Rev.* **2015**. Vol. 64. P. 602–625.
- Kerr A. Rare-Earth-Element (REE) mineralization in Labrador: a review of known environments and the geological context of current exploration activity. In: *Current Research*. Newfoundland and Labrador Department of Natural Resources, Geological Survey, **2011**. Report 11-1. P. 109–143.
- Kolotukhina S.E. Geology of deposits of rare elements of Africa. Moscow: Nauka, **1964**. 302 p. (in Russian).
- Kostitsyn Yu.A., Altukhov E.N. Khaylaminisky and Arysksansky massifs of alkaline granitoids, V. Sayan: time and conditions of formation according to Rb–Sr isotopic and geochemical studies. *Geochemistry*. **2004**. N 3. P. 243–253 (in Russian).
- Koval P.V. Regional geochemical analysis of granitoids. Novosibirsk: SIC OIIGM, **1998**. 487 p. (in Russian).
- Kovalenko V.I. Petrology and geochemistry of rare-metal granites. Novosibirsk: Nauka, **1977**. 205 p. (in Russian).
- Kovalenko V.I., Yarmolyuk V.V., Kovach V.P. et al. Variations of magma sources of alkaline granitoids and related rocks of the Khaldzan–Buregteisk group of massifs (Western Mongolia) according to isotopic (neodymium, strontium and oxygen) and geochemical data. *Petrology*. **2004**. Vol. 12. N 1. P. 24–42 (in Russian).
- Kovalenko V.I., Yarmolyuk V.V., Kovach V.P. et al. Variations in the Isotopic composition of neodymium and canonical Ratios of the contents of incompatible Elements as a Reflection of the Mixing of Magma Sources of alkaline Granitoids of the Khaldzan–Buregteisk massif and the rare-metal deposit of the same Name, Western Mongolia. *Petrology*. **2009**. Vol. 17. N 3. P. 249–275 (in Russian).
- Kovalenko V.I., Yarmolyuk V.V., Kozlovskiy A.M. et al. Two types of magma sources of rare-metal alkaline granitoids. *Geol. Ore Deposits*. **2007**. Vol. 49. N 6. P. 506–534 (in Russian).

Kozlov V.D. Rare-earth elements as indicators of sources of ore matter, degree of differentiation and ore-bearing intrusions of rare-metal granites (Eastern Transbaikalia). *Russian Geol. Geophys.* **2009**. Vol. 50. N 1. P. 38–53 (in Russian).

Larin A.M., Kotov A.B., Vladykin N.V. et al. Sources and geodynamic conditions of the formation of rare-metal granites of the Katuginsky complex (Aldansky shield). *Doklady Earth Sci.* **2015**. Vol. 464, Iss. 1. P. 889–893.

Marin Yu.B. Petrogeochemical subtypes of rare-metal granite formations. *Reports Acad. Sci.* **1995**. Vol. 343. N 1. P. 96–99 (in Russian).

Melcher F., Graupner T., Gäbler H.E., Sitnikova M., Henjes-Kunst F., Oberthür T., Gerdes A., Dewaele S. Tantalum–(niobium–tin) mineralisation in African pegmatites and rare metal granites: constraints from Ta–Nb oxide mineralogy, geochemistry and U–Pb geochronology. *Ore Geology Reviews.* **2015**. Vol. 64. P. 667–719.

Nikiforov A.V., Ivanova A.A., Yarmolyuk V.V. et al. Geochronology of alkaline rocks of the Arysksky rare metal deposit area (V. Sayan). *Doklady Earth Sci.* **2023**. Vol. 508. N 2. P. 193–202 (in Russian).

Pillet D., Chenevoy M., Bélanger M. Pétrologie du granite peralcalin du Lac Brisson, Labrador central, Nouveau Québec. 1. Mode de mise en palce et évolution chimique. *Canad. J. Earth Sci.* **1992**. Vol. 29. P. 353–372.

Qiu Z.L., Liang D.Y., Wang Y.F., Sun Y., Li L.F. Zircon REE, trace element characteristics and U–Pb chronology in the Baerzhe alkaline granite: Implications to the petrological genesis and mineralization. *Acta Petrologica Sinica.* **2014**. Vol. 30. P. 1757–1768.

Sami M., Ntaflos T., Farahat E.S., Mohamed H.A., Ahmed A.F., Hauzenberger C. Mineralogical, geochemical and Sr–Nd isotopes characteristics of fluorite-bearing granites in the Northern Arabian-Nubian Shield, Egypt: constraints on petrogenesis and evolution of their associated rare metal mineralization. *Ore Geology Reviews.* **2017**. Vol. 88. P. 1–22.

Sami M., Ntaflos T., Farahat E.S., Mohamed H.A., Hauzenberger C., Ahmed A.F. Petrogenesis and geodynamic implications of Ediacaran highly fractionated A-type granitoids in the north Arabian-Nubian Shield (Egypt): constraints from wholerock geochemistry and Sr–Nd isotopes. *Lithos.* **2018**. Vol. 304–307. P. 329–346.

Schmitt A.K., Emmermann R., Trumbull R.B., Bühn B., Henjes-Kunst F. Petrogenesis and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of the Brandberg Complex, Namibia: Evidence for a major mantle contribution in metaluminous and peralkaline granites. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. P. 1207–1239.

Serykh V.I., Gabov Yu.A., Novichkova A.P., Nazarova K.M. Mineral and chemical composition of ultraacid granitoids of Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka Kaz.SSR, **1976**. 194 p. (in Russian).

Shcherba G.N., Kudryashov A.V., Masgutov R.V., Malkova R.N. Granites and metasomatites of geotectogens of Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka Kaz. SSR, **1981**. 200 p. (in Russian).

Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Kotov A.B. et al. Genesis of the Katuginsky rare metal deposit: magmatism versus metasomatosis. *Pacific Geology.* **2016**. Vol. 35. N 3. P. 9–22 (in Russian).

Solodov N.A., Usova T.Yu., Osokin E.D. Unconventional types of rare-metal mineral raw materials. Moscow: Nedra, **1990**. 248 p. (in Russian).

Tkachev A.V., Rundqvist D.V., Vishnevskaya N.A. Comparison of supercontinental cycles in niobium metallogeny. *Geol. Ore Deposits.* **2020**. Vol. 62. N 1. P. 49–68.

Trunilina V.A., Orlov Yu.S., Roev S.P., Zaitsev A.I. Composition and genetic aspects of the formation of A-type granites of the Verkhoyno-Kolyma folded region. *Russian Geology.* **2008**. N 5. P. 99–109 (in Russian).

Tugarinov A.I., Kovalenko V.I. Geochemistry of Granitoids of Nigeria. Moscow: Nauka, **1973**. 106 p. (in Russian).

Upton B. Alkaline province of Northwest Greenland. In: The Alkaline Rocks. Ed. H. Sørensen. London: John Wiley and Sons, **1974**.

Vladykin N.V. Mineralogical and geochemical features of rare-metal granitoids of Mongolia. Novosibirsk: Nauka, **1983**. 200 p. (in Russian).

Vladykin N.V., Alymova N.V., Perfiliev V.V. Geochemical features of rare-metal granites of the Zashikhinsky massif, Vostochny Sayan. *Petrology.* **2016**. Vol. 24. N 5. P. 554–568 (in Russian).

Workman R.K., Hart S.R. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 231. P. 53–72.

Wu F.Y., Sun D.Y., Li H.M., Jahn B.M., Wilde S. A-type granites in north-eastern China: age and geochemical constraints on their petrogenesis. *Chem. Geol.* **2002**. Vol. 87. P. 143–173.

Yarmolyuk V.V., Kozlovsky A.M., Savatenkov V.M. et al. Composition, sources and geodynamic nature of giant batholiths of Central Asia: according to geochemical and isotopic Nd studies of granitoids of the Khangai zonal magmatic area. *Petrology.* **2016**. N 5. P. 433–461.

Yarmolyuk V.V., Kozlovsky A.M., Savatenkov V.M. et al. Late Mesozoic East Mongolian volcanic region: structure, magmatic associations, sources of magmatism. *Petrology.* **2020**. N 6. P. 491–514.

Yarmolyuk V.V., Kuzmin M.I. Late Paleozoic and Early Mesozoic rare-metal magmatism of Central Asia: stages, areas and conditions of formation. *Geol. Ore Deposits.* **2012**. Vol. 54. N 5. P. 313–333.

Yarmolyuk V.V., Lykhin D.A., Kozlovsky A.M. et al. Composition, sources and mechanisms of formation of rare-metal granitoids of the Late Paleozoic East Sayan zone of alkaline magmatism (on the example of the Ulan-Tolgoi massif). *Petrology.* **2016**. Vol. 24. N 5. P. 477–496.

Zhu Z.Y., Wang R.C., Che X.D., Zhu J.C., Wei X.L., Huang X. Magmatic–hydrothermal rare-element mineralization in the songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals. *Ore Geology Reviews.* **2015**. Vol. 65. P. 749–760.

**ИЗМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУМАРОЛАХ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТИПА НА ВУЛКАНЕ ТОЛБАЧИК (КАМЧАТКА).
ЧАСТЬ 2. ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ**

© 2023 г. М. О. Булах¹, *, почетный член И. В. Пеков¹, Н. Н. Кошлякова¹, М. А. Назарова²

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

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

**e-mail: aregon27@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

В результате изучения фумарольных систем окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка) впервые выделены и охарактеризованы пять типов апобазальтовых газовых метасоматитов существенно силикатного состава, формирующихся в диапазоне температур от 850–900 до 450–500 °С: (1) диопсид-эссенеитовые, (2) гаюин-диопсидовые, (3) анортотлазовые/Na-санидиновые, (4) санидиновые, (5) фторфлогопитовые/санидин-фторфлогопитовые. С каждым типом сопряжены эксгалационные инкрустации определенного минерального и химического состава. Метасоматиты первых четырех типов последовательно сменяют друг друга снизу вверх по разрезу фумарольной системы на фоне снижения температуры поднимающегося к дневной поверхности вулканического газа. Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты не имеют четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы и развиваются, предположительно, при поступлении в эксгалационную систему порций газа, существенно обогащенного С1 и F. При температурах ниже 450–500 °С силикатные метасоматические ассоциации сменяются высококремнистыми метасоматитами на основе фаз кремнезема.

Ключевые слова: газовый метасоматоз, эссенеит, гаюин, санидин, фторфлогопит, фумарола, вулкан Толбачик

DOI: 10.31857/S0869605523050039, **EDN:** RVMDUU

Настоящая статья, как и наша предыдущая (Булах и др., 2023), посвящена процессам и продуктам изменения базальта в фумаролах окислительного типа, порожденных вулканом Толбачик на Камчатке. В предыдущей статье акцент сделан на тех изменениях, которые происходят с магматическим оливином под воздействием фумарольного газа в окислительной системе. Кроме того, в ней приведены общие сведения о фумарольных полях вулкана Толбачик и об использованных нами методах исследования, а также кратко охарактеризованы минералогические и петрографические особенности базальтов, вмещающих разные фумарольные поля Толбачинского дола. Настоящая статья посвящена рассмотрению метасоматических преобразований, протекающих в базальте (базальтовом шлаке) под действием горячего вулканического газа, смешанного с атмосферным воздухом. Мы также постарались осветить связь со-

става газовых метасоматитов с составом эксгаляционной минерализации на стенках фумарольных камер.

Прежде всего, поясним термины, которые используются в настоящей статье. Как известно, в отечественной научной литературе *возгонами*, *сублиматами*, *эксгаляциями* обычно называют любые продукты фумарольного минералогенеза. В зарубежных работах терминология несколько иная: термин *sublimates* принято применять только к минералам, кристаллизовавшимся непосредственно из компонентов вулканического газа путем конденсации (десублимации), а для обозначения в целом продуктов фумарольной деятельности используют более широкое понятие *фумарольные инкрустации* (*incrustations/encrustations*), которое включает в т.ч. минералы, образовавшиеся с вовлечением вещества вулканической породы, слагающей стенки фумарольных камер. Четкого разграничения между минеральными агрегатами, возникшими путем замещения породы, и теми, что сформировались в свободном пространстве, как правило, не делается. В нашей работе будем называть продукты кристаллизации в свободном пространстве фумарольных камер *инкрустациями*, а минеральные агрегаты, непосредственно заместившие объем исходной породы, — *газовыми метасоматитами*. Под *газовым метасоматозом* будем подразумевать процесс изменения химического и минерального состава горной породы, происходящий только в ее объеме в результате реакционных взаимодействий между компонентами исходной породы и фумарольным газом при атмосферном (или близком к нему) давлении. Именно в таком понимании эти термины — *газовые метасоматиты* и *газовый метасоматоз* — предложены в монографии С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983). Их использование представляется весьма удобным для выделения фумарольных метасоматических ассоциаций из ряда описанных в природе “классических” метасоматитов, формирующихся в большинстве своем при ощутимо более высоком, чем атмосферное, давлении (Метасоматизм..., 1998). Подчеркнем, что механизмы реакций при фумарольном метасоматозе практически не изучены, однако можно с большой долей уверенности предполагать, что эти процессы протекают без участия жидкости: в условиях высоких (вплоть до 900 °С) температур при, по сути, атмосферном давлении присутствие жидкой воды в минералообразующем “флюиде” исключено, а пористый базальтовый шлак в полостях прогрет настолько интенсивно (как отмечено при наших полевых исследованиях), что конденсация воды при проникновении вулканического газа в породу тоже крайне маловероятна. Конденсаты серной кислоты в фумаролах возникают при температурах ниже 337 °С (точка кипения концентрированной H₂SO₄) (Stoiber, Rose, 1974), а других кислот — в еще более низкотемпературных условиях. Таким образом, в системах с температурами по крайней мере выше 337 °С фумарольный метасоматоз вполне можно называть газовым. Особенно удобно этот термин применять в отношении процессов, происходящих в эксгаляционных системах окислительного типа: восстановительные фумаролы, в которых главным компонентом газовой смеси является водяной пар, все же принято рассматривать как пневматолито-гидротермальные системы (Einaudi et al., 2003; Ganino et al., 2019); в окислительных же на долю магматогенной парогазовой составляющей приходится лишь первые проценты объема газа (Меняйлов и др., 1980; Taran et al., 2001), так что эти системы близки к “сухим”.

Силикатные метасоматические ассоциации нескольких типов установлены нами на вулкане Толбачик в активных фумаролах Второго шлакового конуса Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–1976 гг. (далее — БТТИ) и в палеофумаролах конуса Высота 1004. На материале из приповерхностных зон активных фумарольных площадок Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко, расположенного на южном склоне вулкана Плоский Толбачик, рассмотрено изменение базальта в верхних частях фумарольных систем (Булах и др., 2023).

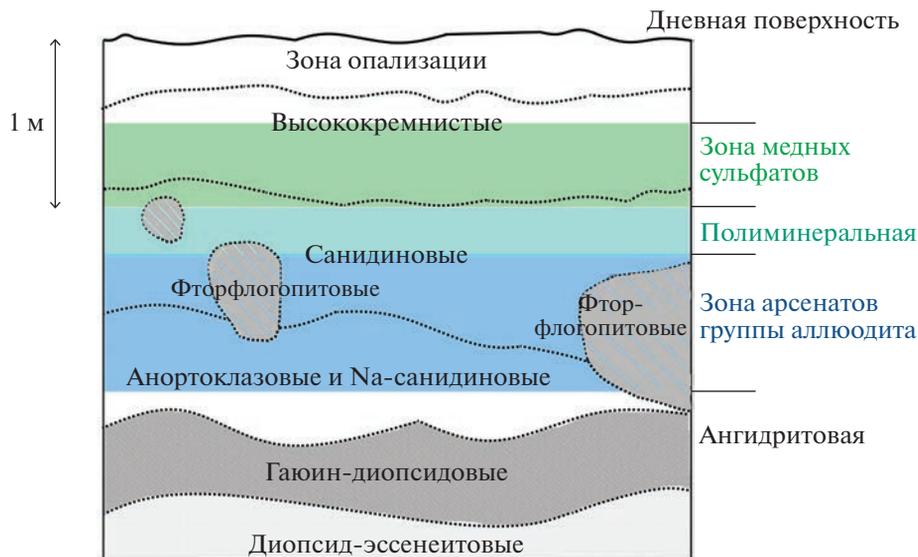


Рис. 1. Распределение газовых метасоматитов разных типов в вертикальном разрезе фумаролы Арсенатной и их приблизительные пространственные соотношения с зонами инкрустаций разного состава (подписаны справа), выделенными в работе (Pekov et al., 2018a). Границы зон газовых метасоматитов обозначены пунктирными линиями, зоны инкрустаций выделены цветом.

Fig. 1. The distribution of gas metasomatites of different types in the vertical section of the Arsenatnaya fumarole and their approximate spatial correlation with the zones of different incrustations (inscriptions at right side) described by Pekov et al. (2018a).

ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ И СОПРЯЖЕННЫЕ С НИМИ ИНКРУСТАЦИИ АКТИВНОЙ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ (ВТОРОЙ КОНУС СЕВЕРНОГО ПРОРЫВА БТТИ)

Как показали наши данные, распределение разных типов газовых метасоматитов в вертикальном разрезе активных фумарольных систем Второго конуса Северного прорыва БТТИ имеет отчетливо зональный характер. Наиболее полно картина зональности проявлена в фумароле Арсенатной, которую мы и будем считать “эталонным” в этом отношении объектом. Сведения об этой фумароле даны в работах (Pekov et al., 2018a; Shchipalkina et al., 2020b; Булах и др., 2023). В инкрустациях фумаролы Арсенатной разные минеральные ассоциации последовательно сменяют друг друга в вертикальном разрезе, так что в соответствии с минеральным составом эксгальационных корок в этой фумароле было выделено несколько зон (Pekov et al., 2018a). Пространственные соотношения между этими зонами, характеризующимися инкрустациями различного состава, и участками развития газовых метасоматитов разных типов показаны на рис. 1, а общая характеристика минерального и химического состава газометасоматических агрегатов и сопряженных с ними инкрустаций приведена в табл. 1.

Внутри слагающих стенки фумарольных камер обломков базальтового шлака и вулканических бомб метасоматические изменения прослеживаются на различную глубину и, как правило, в разных участках развиты неравномерно – в зависимости от степени пористости исходной породы, направления газовых струй, мощности нарастающих эксгальационных корок (последние могут создавать экранирующий эффект). В большинстве изученных образцов зоны метасоматитов имеют мощность не больше 2 см, но в сколах вулканических бомб, сложенных сильно пористым базальтом, иногда до-

Таблица 1. Характеристика газовых метасоматитов и пространственно сопряженных с ними эсталяционных инкрустаций фумаролы Арсенатной. Второй шлаковый конус Северного прорыва БТГИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 1. Characteristics of gas metasomatites and spatially related exhalative incrustations of the Arsenatnaya fumarole, the Second scoria cone of the North-east Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

Тип газовых метасоматитов	Предполагаемая температура формирования, °С	Минеральный состав метасоматического агрегата, развитого по основной массе базальта	Минеральный состав псевдоморфоз по вкрапленникам оливина	Главные петрогенные элементы метасоматитов	Минеральный состав инкрустаций (деление на зоны дано по: Rekov et al., 2018a)	Видообразующие компоненты инкрустаций
Высокремнистые	<450–500	Кристобалит и другие фазы кремнезема + фазы глинозема, ± флюорит, селлаит, ральстонит	Кристобалит ± гематит, фториды	Al, Si	<i>Зона медных сульфатов</i> Эвхлорин, вульфит, федотовит, долерфанит, дравертит, англезит, лангбейнит, метатенардит, ангидрит, тенорит, гематит, селлаит...	K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe ³⁺ , Al, S ⁶⁺ , F, Cl
			Кристобалит + гематит + тенорит			
Санидиновые	~450–550	Санидин ± кристобалит	Янжуминит + гематит Фтортефраферрит Флогопит Эгирин-авгит ± гематит	K, Al, Si	<i>Полиминеральная зона</i> Лангбейнит, кальциолангбейнит, минералы группы афталита, крашенинниковит, йохиллерит, брадучекит, ламмерит, ламмерит-β, поповит, урусовит, свабит, санидин, фторфлогопит, флюоборит, кристобалит, тридимит, гематит, тенорит, рутил, псевдобрुकит, сильвин	K, Na, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe ³⁺ , Al, Si, Sn, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F, Cl, B

Таблица 1. Окончание

Тип газовых метасоматитов	Предполагаемая температура формирования, °C	Минеральный состав метасоматического агрегата, развитого по осевой массе базальта	Минеральный состав псевдоморфоз по вкрапленникам оливина	Главные петрогенные элементы метасоматитов	Минеральный состав инкрустаций (деление на зоны дано по: Rekov et al., 2018a)	Видообразующие компоненты инкрустаций
Фторфлогопитовые, санидин-фторфлогопитовые	>450	Фторфлогопит ± санидин		K, Mg, Al, Si	Зона <i>арсенов группы аллоодита</i> , <i>верхи</i> : никенинит, йохиллерит, бадаловит, тилазит, санидин, фторфлогопит, флюоборит, минералы группы афтиталита, гематит, касситерит, сильвин	K, Na, Ca, Mg, Cu, Fe ³⁺ , Al, Si, Sn, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F, Cl
			Клиноэнстатит + гематит			
Анортоклазовые/Na-санидиновые	~550–650	Na-санидин, анортоклаз		Na, K, Al, Si	<i>Ангидритовая зона, верхи</i> : ангидрит, кальцийохиллерит, параберцеллит, свабит, тилазит, арсеновагнерит, гаюин, гематит	Na, Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, As ⁵⁺ , S ⁶⁺ , F
Гаюин-диопсидовые	~650–750	Диопсид + гаюин ± олигоклаз	Диопсид + гематит + магнезиоферрит	Na, Ca, Mg, Fe, Al, Si	<i>Ангидритовая зона, низы</i> : ангидрит, диопсид, форстерит, гаюин, минералы системы фторапатит-свабит-плинусит и серий берцеллит-шеферит-вагнерит-арсеновагнерит, тилазит-изоцит, удлиняйт-арсенидаунит, минералы группы работборита, людовит, шеелит, повеллит, гематит, магнезиоферрит	Na, Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, P, As ⁵⁺ , V ⁶⁺ , S ⁶⁺ , Mo, W, F, B
Диопсид-эссенитовые	~750–850	Пироксены ряда диопсид-эссенит ± анортит ± куспидин	Энстатит + гематит + магнезиоферрит ± фторэленит	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Диопсид, форстерит, андрадит, волластонит, минералы системы фторапатит-свабит-плинусит, повеллит, гематит, магнезиоферрит	Ca, Mg, Fe ³⁺ , Al, Si, P, W, F

стигают 10–12 см (рис. 2). В срезах породы видно, что в пределах этих зон метасоматический процесс начинался с поверхностей пор и затем распространялся вглубь на десятые доли миллиметра, иногда на первые миллиметры, а в “перемычках” между порами в том или ином количестве обычно сохраняются реликты микролитовой и стекловатой матрицы базальта. Встречаются и почти нацело замещенные обломки шлака величиной 2–3 см.

1. Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

В нижних частях разреза фумаролы Арсенатной, на глубине более 2.5–3 м от дневной поверхности, изменение базальта визуально выражено в развитии по нему желтовато-зеленого, песочно- или горчично-желтого существенно клинопироксенового агрегата (рис. 2, а), наследующего макроскопические текстурные особенности исходной породы.

Новообразованный клинопироксен отличается по химическому составу от минералов ряда диопсид–авгит из неизмененного базальта прежде всего повышенным содержанием эссенеитового $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ и кушироитового $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ (“молекула Чермака”) компонентнов – до 47 и 26 мол. % соответственно (табл. 2, ан. 3–10; рис. 3, а). Часть полученных составов соответствует минеральному виду диопсиду, но обычен здесь и клинопироксен, в котором суммарное содержание указанных компонентов достигает 64 мол. % (т.е. превышает содержание диопсидового компонента $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$) – он отвечает высокомагнезиальной разновидности эссенеита, имеющей упрощенную формулу $\text{Ca}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})[(\text{Al}, \text{Si})\text{SiO}_6]$. Как показывает расчет формул, достаточно часто в этом метасоматическом клинопироксене наряду с трехвалентным железом присутствует и некоторое количество Fe^{2+} (рис. 3, в). На диаграммах (рис. 3) видно, что некоторые анализы по соотношению Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также по концентрации и распределению Al попадают в область состава пироксенов ряда диопсид–авгит из неизмененного базальта – они, по-видимому, соответствуют реликтам магматического пироксена.

В незамещенном базальте в зоне развития этих метасоматитов вся стекловатая матрица раскристаллизована в тонкое срастание мельчайших кристаллов диопсида и плагиоклаза состава An_{53-55} , т.е. более кислого по сравнению с микролитами. Развитие метасоматического агрегата начинается с “вытеснения” минералами ряда диопсид–эссенеит именно этого мелкого позднего плагиоклаза; тогда же пироксен начинает замещать края более крупных микролитов лабрадора состава An_{60-70} . Таким образом, на начальной стадии изменения порода представляет собой агрегат в небольшой степени корродированных кристаллов магматического лабрадора с идиоморфными и ксеноморфными выделениями клинопироксена в интерстициях (рис. 4, а), где идиоморфные зерна по составу соответствуют первичному магматическому, а ксеноморфные – новообразованному пироксену, иногда с реликтами магматического. Постепенно кристаллы лабрадора теряют правильные очертания, а внутри них возникают мельчайшие (размером в несколько микрон) каверны и вкрапления диопсида, площадь которых постепенно увеличивается. Кроме того, лабрадор частично замещается анортитом An_{90-98} (табл. 3, ан. 3–5). На заключительной стадии процесса апобазальтовый агрегат состоит уже главным образом из клинопироксена, почти без реликтов магматического плагиоклаза (рис. 4, б, в); доля новообразованного анортита здесь тоже мала (иногда его нет вовсе) – очевидно, его в конце концов также замещает клинопироксен.

Акцессорные оксиды железа в новообразованном агрегате отсутствуют либо представлены единичными зернами гематита или магнезиоферрита размером до 20 мкм,

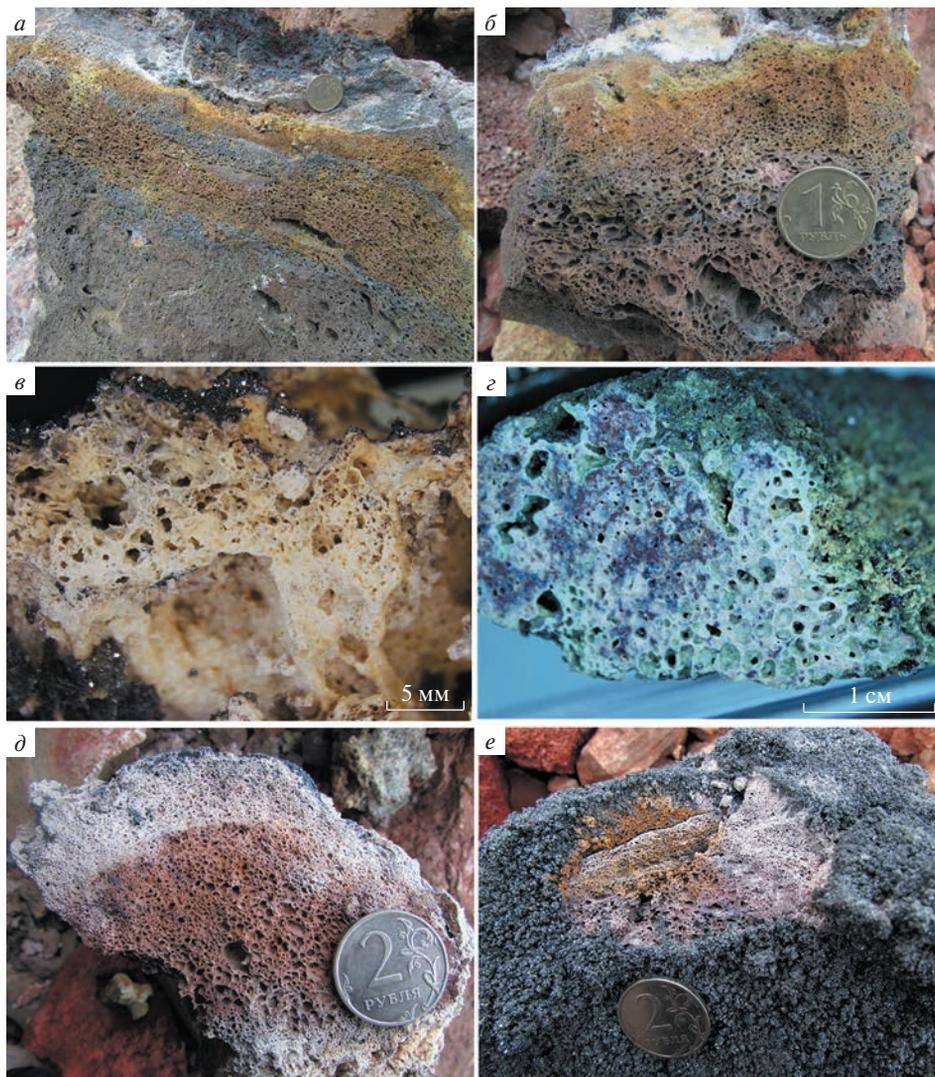


Рис. 2. Развитие газовых метасоматитов по базальтовому шлаку, фумарола Арсенатная (Второй конус Северного прорыва БТТИ): (а) диопсид-эссенеитовые под инкрустациями гематита, магнезиоферрита и красного форстерита, (б) гаюин-диопсидовые под инкрустациями белого ангидрита и желтого тилазита, (в) Насанидиновые под коркой гематита, (г) санидиновые под инкрустациями зеленого арсмирандита и тенорита, (д) санидиновые под инкрустациями синего йохиллерита, (е) фторфлогопитовые (рыжие) среди санидино-вых (белые) под инкрустациями гематита.

Fig. 2. Gas metasomatites replacing basalt scoria, the Arsenatnaya fumarole (the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE): (a) diopside-esseneite metasomatite under incrustations of hematite, magnesioferrite and red forsterite, (b) häüyne-diopside metasomatite under incrustations of white anhydrite and yellow tilasite, (c) Na-sanidine metasomatite under crust of hematite, (d) sanidine metasomatite under incrustations of green arsmirandite and tenorite, (e) sanidine metasomatite under inlays of blue johillerite, (e) fluorophlogopite (orange) metasomatite among sanidine (white) metasomatite under crusts of hematite.

Таблица 2. Химический состав исходных клинопироксенов ряда диопсид-авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТПИ (1–2) и новообразованных клинопироксенов ряда диопсид-эссенит из диопсид-эссенитовых (3–10) и гаюин-диопсидовых (11–15) газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Толбачинский дол, Камчатка

Table 2. Chemical composition of primary clinopyroxenes of the diopside-augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–2) and newly formed clinopyroxenes of the diopside-esseneite series from diopside-esseneite (3–10) and hainye-diopside (11–15) gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15				
	мас. %																		
Na ₂ O	0.31	0.50	12.56	0.26	6.83	7.16	5.30	4.93	4.89	4.78	1.39	1.33	0.98	1.81	1.83				
MgO	12.48	5.85	10.48	10.48	23.79	24.27	23.22	23.38	23.81	23.70	12.92	11.37	9.22	10.08	9.06				
CaO	21.11	21.85	25.49	24.27	0.54	0.37	0.94	0.94	0.29	0.46	0.30	0.18	21.91	21.14	20.61				
MnO	0.40	2.35		0.50	3.85	1.65	4.77	3.59	2.52	2.25	0.01	1.03	2.41	0.65	0.64				
FeO	6.68	12.45		11.57	14.14	15.98	15.82	15.94	19.56	21.44	7.14	6.35	8.21	4.53	0.54				
Al ₂ O ₃	7.72	5.99	13.91												6.24				
Cr ₂ O ₃	0.15												0.18						
Fe ₂ O ₃	2.80	5.56	3.34	8.00	10.77	11.13	11.00	15.96	12.84	10.41	7.25	9.90	11.82	15.24	17.11				
SiO ₂	47.20	45.87	44.39	41.57	37.94	37.32	35.49	34.83	35.03	32.29	45.73	45.77	41.76	44.14	42.74				
TiO ₂	1.61	0.76	1.11	1.90	1.88	1.33	2.94	0.70	0.15	3.42	2.84	0.82	1.64	1.01	1.29				
SnO ₂												1.34	1.10						
Сумма	100.46	101.18	100.80	98.55	99.76	99.21	99.67	99.33	99.09	98.75	99.50	100.36	99.67	98.60	100.06				
Na	0.02	0.04		0.02			Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4									0.10	0.07	0.13	0.14
Ca	0.84	0.91	0.99	0.99	0.98	1.00	0.97	0.99	0.99	0.99	0.88	0.90	0.91	0.88	0.85				
Mg	0.69	0.34	0.68	0.59	0.39	0.41	0.31	0.29	0.28	0.28	0.72	0.64	0.53	0.58	0.51				
Mn	0.01	0.08			0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02				
Fe ²⁺	0.21	0.40		0.02	0.12	0.05	0.16	0.12	0.08	0.07	0.01	0.03	0.08	0.02	0.02				
Al	0.10	0.05	0.21	0.10	0.11	0.17	0.12	0.11	0.26	0.24	0.01								
Cr ³⁺	0.00												0.01						
Fe ³⁺	0.08	0.16	0.09	0.23	0.31	0.32	0.32	0.47	0.38	0.30	0.18	0.28	0.32	0.36	0.42				
Ti	0.05	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.09	0.02	0.00	0.10	0.08	0.02	0.05	0.03	0.04				
Sn												0.02	0.02						
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				
Si	1.76	1.78	1.61	1.58	1.47	1.44	1.39	1.37	1.36	1.26	1.71	1.72	1.61	1.71	1.65				
Al	0.24	0.22	0.39	0.42	0.53	0.56	0.61	0.63	0.64	0.74	0.29	0.28	0.37	0.21	0.28				
Fe ³⁺													0.02	0.08	0.07				
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				

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

ΣM = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + \sum_{M} Al + Cr + Ti + Sn, ΣT = Si + \sum_{T} Al + Fe.

тогда как в реликтах микролитовой матрицы (и иногда вокруг кристаллов плагиоклаза) наблюдается равномерно рассеянная мельчайшая вкрапленность гематита.

Местами среди продуктов замещения базальтовой матрицы отмечается ксипидин, образующий мелкие (не более 20 мкм, чаще первые микроны) ксеноморфные выделения, достаточно редкие и неравномерно рассеянные (рис. 4, *a–в*). Его типичный химический состав таков (мас. %): 60.54 CaO, 0.32 MgO, 0.41 Fe₂O₃, 32.53 SiO₂, 10.40 F₂, –O=F₂ 4.38, сумма 99.81; эмпирическая формула, рассчитанная на сумму катионов,

равную 6, имеет вид Ca_{3.95}Mg_{0.03}Fe_{0.02}³⁺Si_{2.00}O_{7.00}F_{2.02}.

По вкрапленникам оливина здесь развиваются псевдоморфозы энстатита с гематитом и магнезиоферритом, иногда в сопровождении фторэденита или почти безглиноземистого диопсида (см.: Булах и др., 2023; анализы диопсида из таких псевдоморфоз нанесены на диаграммы на рис. 3).

Инкрустации на стенках полостей в зоне газовых метасоматитов этого типа представлены несколькими минеральными ассоциациями.

Наиболее простые по минеральному составу инкрустации состоят преимущественно из гематита и пироксенов ряда диопсид–эссенеит. Последние образуют корочки хорошо оформленных призматических кристаллов величиной до 1 мм (рис. 5, *a*). В срезах увидеть границу между апобазальтовым агрегатом последней стадии замещения и такой корочкой, кристаллизовавшейся в свободном пространстве, достаточно трудно, но по составу пироксены из инкрустаций отличаются от метасоматических в первую очередь тем, что все железо в них рассчитывается как Fe³⁺; это хорошо согласуется с данными работы (Shchipalkina et al., 2020b). В малом количестве в пироксеновых корках встречаются минералы системы фторапатит Ca₅(PO₄)₃F – плинусит Ca₅(VO₄)₃F – свабит Ca₅(AsO₄)₃F (см.: Pekov et al., 2022c).

Инкрустации другого типа представлены скоплениями весьма чистого по химическому составу волластонита с W-содержащим повеллитом Ca(Mo, W)O₄ и гранатами ряда андрадит–гроссуляр (как правило, с преобладанием андрадитового компонента) (рис. 6, *a*). Отмечаются здесь и другие минералы Ca – анортит и упомянутые выше члены группы апатита; распространен гематит.

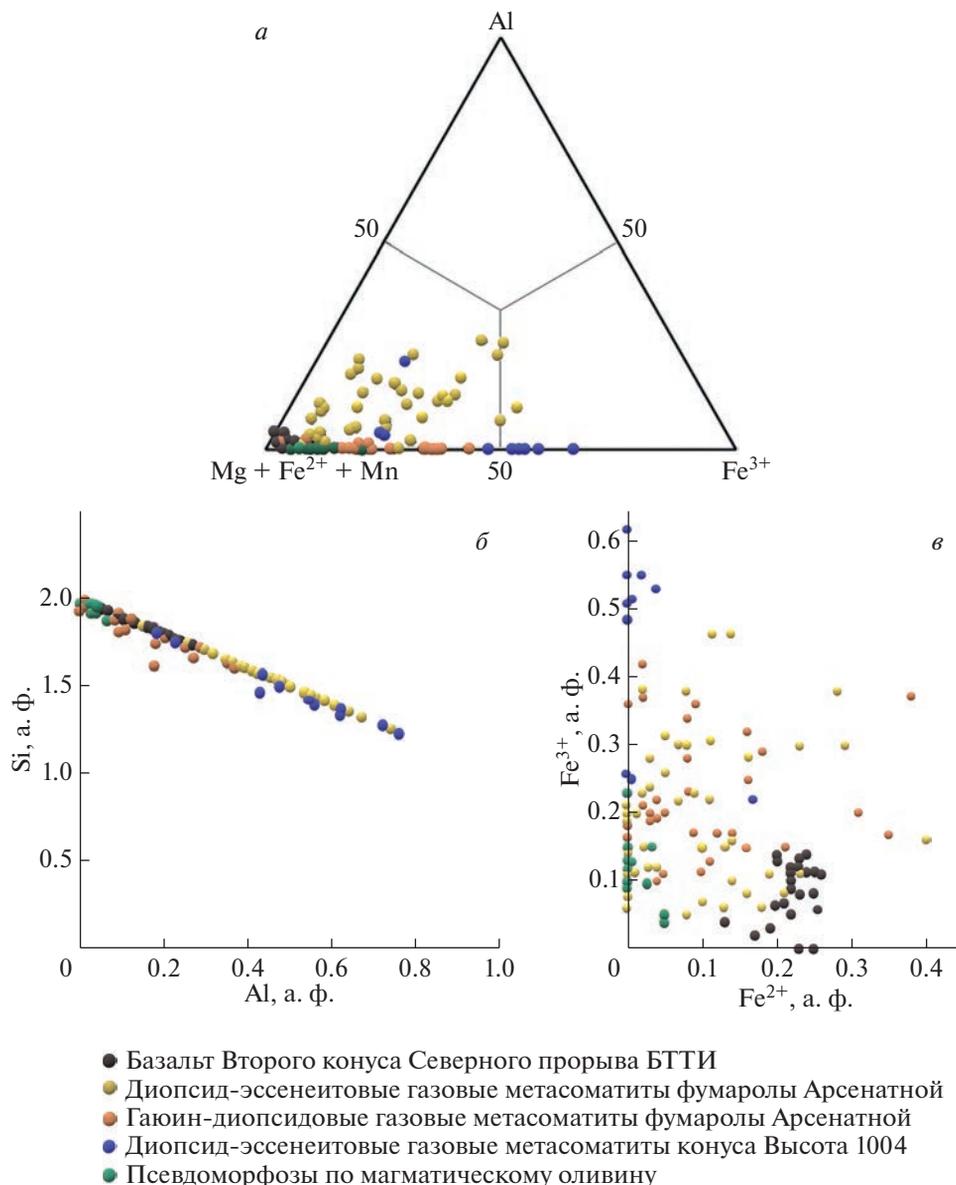
Еще один тип инкрустаций – корки мощностью до 1.5 см, состоящие из агрегатов гематита и магнезиоферрита MgFe₂O₄ с обильными скоплениями красного форстерита и шпинели, иногда с фторфлогопитом. Кальциевые минералы в таких инкрустациях играют второстепенную роль.

II. Гаюин-диопсидовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

На глубине 2–3 м от дневной поверхности наблюдается развитие по базальту светло-зеленых или горчично-желтых гаюин-диопсидовых метасоматических агрегатов (рис. 2, *б*), макроскопически трудно отличимых от описанных выше диопсид–эссенеитовых.

На РЭМ-изображениях полированных срезов породы в отраженных электронах видно, что апобазальтовый агрегат образован тесными срастаниями ксеноморфных зерен гаюина и диопсида, имеющих размеры от первых микронов до 50 мкм, среди которых обычно сохраняются реликты магматического лабрадора (рис. 4, *з, д*). Как и в зоне диопсид–эссенеитовых метасоматитов, замещению в первую очередь подвергается раскристаллизованная стекловатая матрица. Изменение лабрадора здесь тоже происходит последовательно – через замещение его олигоклазом или андезином с содержанием от 15 до 44 мол. % анортитового компонента CaAl₂Si₂O₈ (табл. 3, ан. 6–9). В гаюин-диопсидовых агрегатах, соответствующих конечным стадиям метасоматического изменения породы, такой плагиоклаз встречается преимущественно в виде небольших ксеноморфных включений в гаюине.

Новообразованный клинопироксен здесь относится по составу только к диопсиду (табл. 2, ан. 11–15; рис. 3). Он тоже весьма богат Fe³⁺ (до 0.49 атома на формулу, ниже



а. ф. Fe = 17.1 мас. % Fe_2O_3), но содержит существенно меньше Al (не более 0.37 а. ф. = 8.2 мас. % Al_2O_3), который в данном случае входит почти исключительно в тетраэдрическую позицию; кроме того, в ряде анализов фиксируется до 2 мас. % Na_2O , так что часть Fe^{3+} относится к эгириновому компоненту $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$, доля которого может достигать 14 мол. %.

Метасоматический гаюин нередко обогащен молибденом: до 4.1 мас. % MoO_3 = 0.32 а. ф. Mo (табл. 4), как и гаюин из инкрустаций (Shchipalkina et al., 2020c). Коли-

←
Рис. 3. Соотношения между: (а) $Mg + Fe^{2+} + Mn, Al$ и Fe^{3+} в позициях M ; (б) Si и Al в тетраэдрической позиции; (в) Fe^{2+} и Fe^{3+} (по данным расчета зарядово сбалансированных формул) в магматических клинопироксенах ряда диопсид-авгит из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ и новообразованных клинопироксенов системы диопсид-эссенеит-кушироит из диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов fumarole Арсенатной, из диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов палеофумарол конуса Высота 1004 и из псевдоморфоз по магматическому оливину из этих объектов.

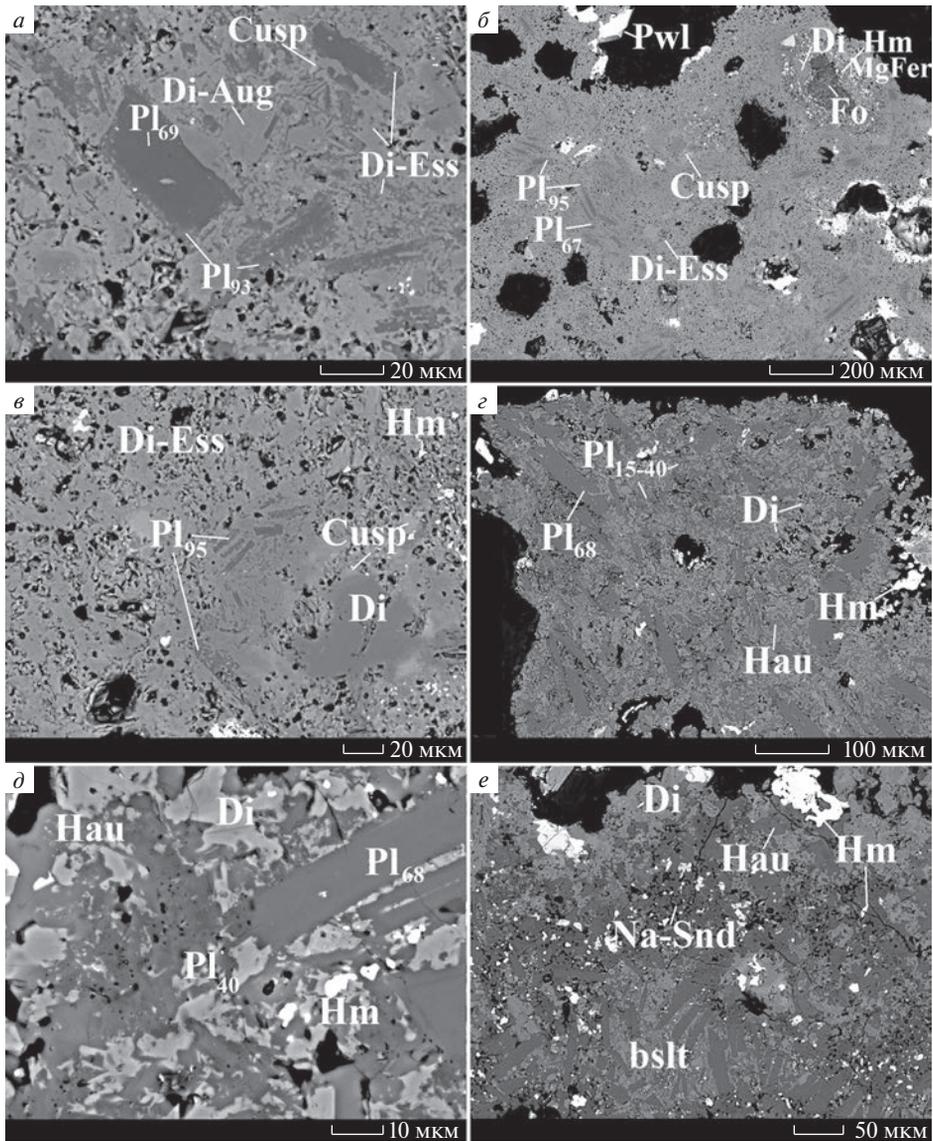
Fig. 3. Ratios of main constituents in clinopyroxenes: (a) $Mg + Fe^{2+} + Mn, Al$ and Fe^{3+} in M positions; (b) Si and Al in T position; (c) Fe^{2+} and Fe^{3+} (according to the calculation of charge-balanced formulae) for igneous clinopyroxenes of the diopside-augite series from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE and newly formed clinopyroxenes of the diopside-esseneite-kushiroite system from diopside-esseneite and h aüyne-diopside gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, from diopside-esseneite gas metasomatites of the Mountain 1004, and pseudomorphs after igneous olivine from these objects.

Таблица 3. Химический состав исходного плагиоклаза (лабрадора) из базальтов Второго конуса Северного прорыва БТТИ (1–2) и новообразованных плагиоклазов из диопсид-эссенеитовых (3–5) и гаюин-диопсидовых (6–9) газовых метасоматитов fumarole Арсенатной, Толбачинский дол, Камчатка

Table 3. Chemical composition of primary plagioclase (labradorite) from basalts of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (1–2) and newly formed plagioclase diopside-esseneite (3–5) and h aüyne-diopside (6–9) gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	3.82	3.48	0.75	0.62	0.45	8.73	7.66	6.84	5.78
K ₂ O	0.15	0.18		0.06		1.20	0.69	0.36	0.76
CaO	13.05	13.21	18.43	18.54	19.27	3.04	6.82	8.56	9.08
CuO							0.19		
Al ₂ O ₃	29.95	31.14	34.89	35.36	36.06	21.91	24.75	26.83	27.26
Fe ₂ O ₃	1.17	1.28	0.82	1.25	0.80	1.10	0.54	0.45	1.79
SiO ₂	50.12	49.77	43.93	42.96	43.09	63.11	57.68	55.90	56.17
TiO ₂	0.16	0.09		0.05		0.13			
Сумма	98.42	99.15	98.82	98.87	99.67	99.22	98.33	98.94	100.84
	Формула в расчете на 8 атомов O								
Na	0.34	0.31	0.07	0.06	0.04	0.76	0.68	0.60	0.50
K	0.01	0.01		0.00		0.07	0.04	0.02	0.04
Ca	0.65	0.65	0.92	0.93	0.96	0.15	0.33	0.42	0.44
ΣA	1.00	0.97	0.99	0.99	1.00	0.98	1.05	1.04	0.98
Cu							0.01		
Al	1.64	1.69	1.92	1.96	1.98	1.15	1.33	1.44	1.44
Fe ³⁺	0.04	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.06
Si	2.32	2.29	2.06	2.02	2.01	2.82	2.64	2.54	2.52
Ti	0.01	0.00		0.00		0.00			
ΣT	4.01	4.00	4.01	4.02	4.02	4.02	3.99	4.00	4.02
An	66	68	93	94	96	15	32	40	44

Примечание. ΣA = Na + K + Ca; ΣT = Al + Si + Fe³⁺ + Ti + Cu; An – содержание минала анортита Ca[Al₂Si₂O₈], мол. %.



чество хлора в этом минерале здесь очень мало: обычно ниже предела обнаружения электронно—зондовым методом.

По кристаллам оливина в зоне этих газовых метасоматитов развиты магнезиоферрит-гематит-диопсидовые псевдоморфозы (Булах и др., 2023).

Поверхность метасоматически измененных таким образом обломков вулканического шлака и бомб, как и поры в них, инкрустированы ажурными силикатными корочками толщиной до 1 мм, состоящими из тесно срастающихся оливково-зеленых или желтых призматических кристаллов диопсида, бесцветных, бледно-серых, светло-бежевых ромбододекаэдрических или псевдопризматических (искаженных, сдвойникованных) кристаллов гаюина, а также разнообразных по морфологии кристаллов

Рис. 4. Диопсид-эссенеитовые (*a–e*) и гаюин-диопсидовые (*z–e*) газовые метасоматиты фумаролы Арсенатной: (*a*) кристаллы магматического лабрадора (Pl₆₉), в разной степени замещенные анортитом (Pl₉₃) и пироксенами ряда диопсид-эссенеит Di-Ess, среди новообразованного пироксенового агрегата с включениями куспидина Cusp и реликтами магматического пироксена ряда диопсид-авгит (Di-Aug); (*b*) порода, почти полностью состоящая из пироксенов ряда диопсид-эссенеит, с включениями куспидина, реликтового магматического и новообразованного основного плаггиоклаза и частичной магнезиоферрит-гематит-диопсидовой (MgFer, Hm, Di) псевдоморфозой по вкрапленнику оливина (Fo) под корочками повеллита (Pwl); (*e*) увеличенный фрагмент рис. *b* с вкрапленником магматического диопсида, замещенным по краям куспидином; (*z*) апобазальтовый агрегат диопсида и гаюина (Hau) с реликтами магматического лабрадора, частично замещенного олигоклазом и андезином (Pl_{15–40}); (*d*) андезин, образующий каймы по краям кристаллов лабрадора и включения в гаюине; (*e*) гаюин-диопсидовый агрегат, сменяющийся Na-санидиновым вдоль фронта замещения основной массы базальта (bslt). Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 4. Diopside-esseneite (*a–e*) and haüyne-diopside (*z–e*) gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (*a*) crystals of magmatic labradorite (Pl₆₉) partially replaced by anorthite (Pl₉₃) and pyroxenes of the diopside-esseneite (Di-Ess) series, among the newly formed pyroxene aggregate with cuspidine inclusions and relics of magmatic pyroxene of the diopside-augite series (Di-Aug); (*b*) rock consisting of pyroxenes of the diopside-esseneite series, with inclusions of cuspidine, magmatic and newly formed plagioclase, and partial magnesioferrite-hematite-diopside (MgFer, Hm, Di) pseudomorphs after olivine (Fo) under the powellite crusts (Pwl); (*e*) enlarged fragment of (*b*) with magmatic diopside crystal, replaced at the edges by cuspidine; (*z*) apobasaltic aggregate of diopside and haüyne (Hau) with relics of magmatic labradorite, partially replaced by oligoclase and andesine (Pl_{15–40}); (*d*) andesine forming borders at the edges of labradorite crystals and inclusions in haüyne; (*e*) haüyne-diopside aggregate changing to Na-sandine aggregate along the replacement front of basalt (bslt). Polished sections. SEM (BSE) images.

бесцветного либо красного форстерита (рис. 5, *b*). Вариации состава этих минералов представлены в работах (Shchipalkina et al., 2020b, 2020c). Иногда в таких корочках отмечаются энстатит, повеллит и представители серии фторapatит – свабит.

Эти существенно силикатные агрегаты, как правило, покрыты мономинеральными корками мелкозернистого гематита (иногда с магнезиоферритом) толщиной от десятых долей миллиметра до 0.5–1 см и/или белоснежными корками ангидрита мощностью до 3 см. Эти корки обрастают, в свою очередь, ажурными агрегатами разнообразных арсенатов, ванадатов и фосфатов Ca, Mg и Na (рис. 6, *b*), представленных минералами серий тилазит CaMg(AsO₄)F – изокит CaMg(PO₄)F, удианит NaMg₄(VO₄)₃ – арсенудинаит NaMg₄(AsO₄)₃, вагнерит Mg₂(PO₄)F – арсеновагнерит Mg₂(AsO₄)F, берцелиит (Ca₂Na)Mg₂(AsO₄)₃ – шеферит (Ca₂Na)Mg₂(VO₄)₃, членами групп апатита [системы фторapatит – свабит – плинусит] и аллюодита [кальцийохиллерит NaCaMg₃(AsO₄)₃, параберцелиит NaCa₂Mg₂(AsO₄)₃] (см.: Кошлякова и др., 2020, 2022; Pekov et al., 2021, 2022a, 2022b). Обильны в таких инкрустациях существенно магнезиальные оксобораты – людовигит Mg₂Fe³⁺(BO₃)₂ (Булах и др., 2021) и представители группы рабдоборита с общей формулой Mg₁₂M_{1/3}⁶⁺O₆[(BO₃)_{6–x}(PO₄)_xF_{2–x}], где M = V⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, а x < 1 (Pekov et al., 2020b). Кроме того, поверх ангидритовых корок нарастают агрегаты гематита, иногда – силикатов поздних зарождений: диопсида, энстатита, форстерита, содалита, гаюина, различных по составу плаггиоклазов (см.: Shchipalkina et al., 2020b, 2020c).

III. Анортклавовые/Na-санидиновые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

В средних частях разреза фумаролы Арсенатной газовой метасоматическое изменение породы выражено развитием по основной массе базальта полевых шпатов серии санидин¹–анортклав, включая их обогащенные As разновидности (Shchipalkina et al., 2020a). Как известно, к номенклатуре представителей этой серии существует несколько подходов. В данной работе мы пользуемся классификацией, предложенной в работе (Deer et al., 2001), согласно которой минералы состава Or₁₀₀Ab₀–Or₇₀Ab₃₀ (Or = K[AlSi₃O₈], Ab =

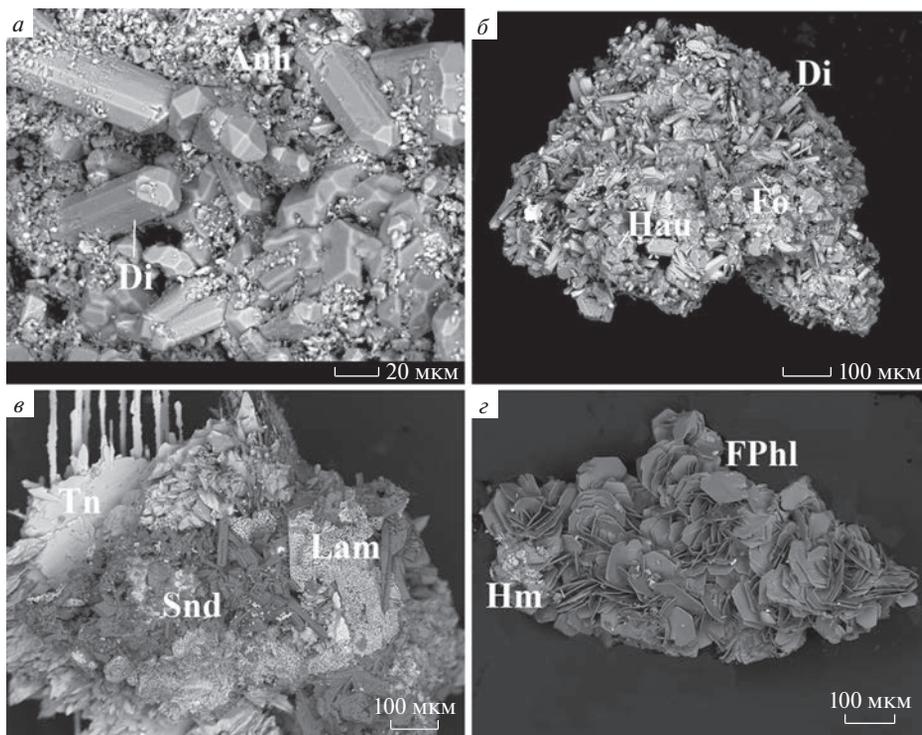
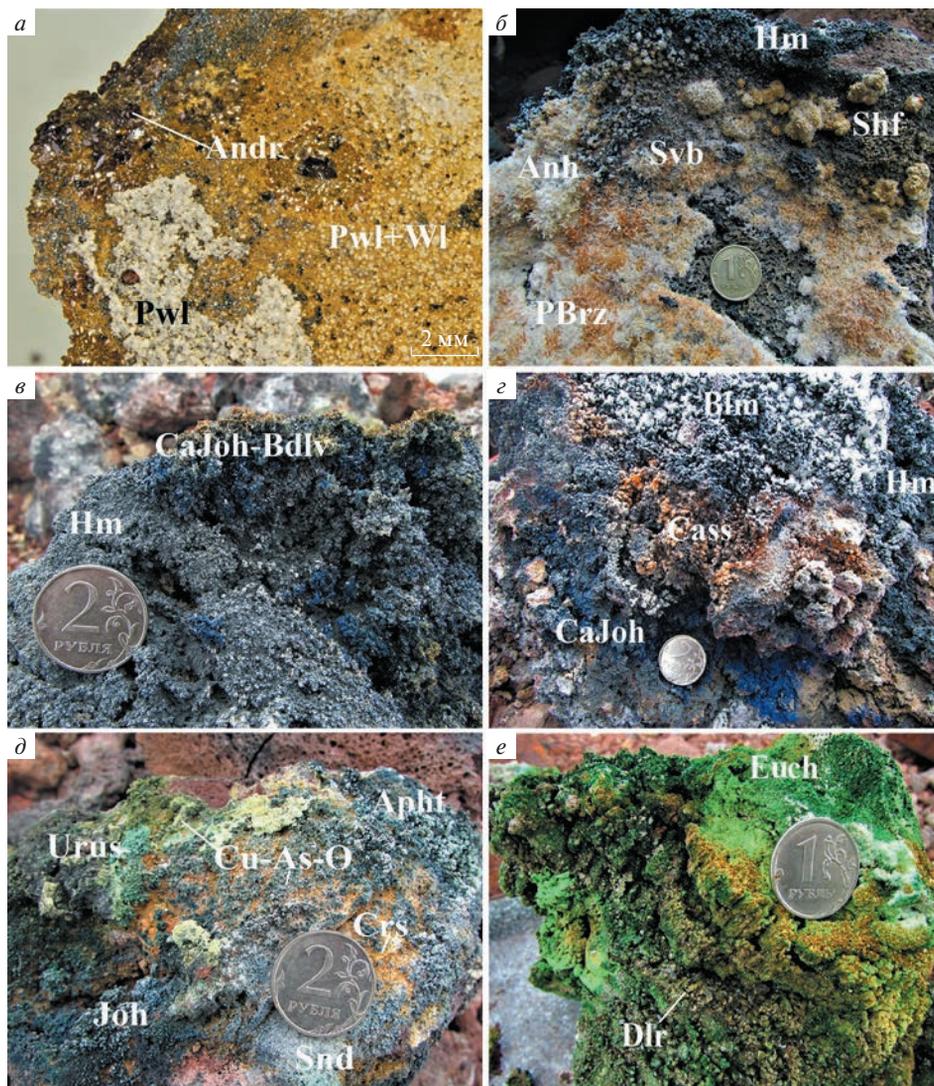


Рис. 5. Фрагменты существенно силикатных инкрустаций, покрывающих метасоматические агрегаты в полостях фумаролы Арсенатной: (а) кристаллы диопсида с корочкой ангидрита; (б) корка из тесно срастающихся кристаллов диопсида, гаюина и форстерита; (в) корка из кристаллов санидина и ламмерита, обрастающих теноритом; (г) агрегат кристаллов фторфлогопита с вростками гематита. РЭМ-фотографии, изображенные в отраженных электронах.

Fig. 5. Fragments of essentially silicate incrustations covering metasomatic aggregates from the cavities in the Arsenatnaya fumarole: (a) diopside crystals with anhydrite crust; (b) crust of diopside, haüyne and forsterite crystals; (c) crust of sanidine and lammerite crystals overgrown by tenorite; (d) aggregate of fluorophlogopite crystals with hematite in-growths. Polished sections. SEM (BSE) images.

Рис. 6. Эксгалиционные инкрустации фумаролы Арсенатной: (а) корочки бесцветного повеллита (Pwl) и желтого волластонита (Wl) с “гнездами” андрадита (Andr); (б) корки белого ангидрита (Anh) и черного гематита (Hm), обрастающие “почками” светло-желтого шеферита (Shf) и щетками призматических кристаллов темно-рыжего параберцелиита (PBrz) и бесцветного свабита (Svb); (в) агрегаты синего кальцийохиллерита (CaJoh) и коричневатого-зеленого бадаловита (Bdlv) на корке гематита; (г) скопления гематита, синего кальцийохиллерита, оранжевого касситерита (Cass) и белого беломаринаита (Blm); (д) ажурные агрегаты светло-голубовато-зеленого урусовита (Urus), синего йохиллерита (Joh) и различных медных арсенатов (Cu-As-O) разных оттенков зеленого цвета, обрастающие белым афгиталитом (Apht), на метасоматическом агрегате санидина (Snd) с рыжей корочкой кристобалита (Crs); (е) коричневые кристаллы долерофанита (Dlr) среди зеленого эвхлорина (Euch).

Fig. 6. Exhalative incrustations from the Arsenatnaya fumarole: (a) crusts of colourless powellite (Pwl) and yellow wollastonite (Wl) with andradite (Andr) clusters; (b) crusts of white anhydrite (Anh) and black hematite (Hm), overgrown with “kidneys” of light yellow schäferite (Shf) and brushes of prismatic crystals of dark red paraberzeliite (PBrz) and colourless svabite (Svb); (c) aggregates of blue calciojohillerite (CaJoh) and brownish-green badalovite (Bdlv) on a hematite crust; (d) aggregates of hematite, blue calciojohillerite, orange cassiterite (Cass) and white belomarinaite (Blm); (e) openwork aggregates of light bluish-green urusovite (Urus), blue johillerite (Joh) and various copper arsenates (Cu-As-O) of different shades of green, overgrown with white aphtitalite (Apht), on a metasomatic sanidine aggregate (Snd) with a red crust of cristobalite (Crs); (e) brown crystals of dolerophanite (Dlr) among green euchlorine (Euch).



$\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ относятся к санидину, $\text{Or}_{40}\text{Ab}_{60}$ – $\text{Or}_{10}\text{Ab}_{90}$ – к анортоклазу, а промежуточные ($\text{Or}_{40}\text{Ab}_{60}$ – $\text{Or}_{70}\text{Ab}_{30}$) – к т.н. Na-санидину. Нам представляется целесообразным выделить два подтипа полевошпатовых газовых метасоматитов – анортоклазовые/Na-санидиновые и санидиновые.

Анортоклазовые/Na-санидиновые метасоматиты сменяют вверх по разрезу фумаролы гаюин-диопсидовые, появляясь на глубине около 2–2.3 м от дневной поверхности. Они представляют собой хрупкие пористые полевошпатовые агрегаты кремво-бело-

¹ Детальные исследования полиморфизма и вариаций химического состава толбачикских эксгаляционных полевошпатов проводились Н.В. Шипалкиной с соавторами (Shchipalkina et al., 2020a); наше изучение метасоматического калиевого полевого шпата из фумарол Второго конуса Северного прорыва БТТИ методом КР-спектроскопии показало, что он является санидином.

Таблица 4. Химический состав гаюина из газовых метасоматитов fumarole Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 4. Chemical composition of haiyune from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8
	мас. %							
Na ₂ O	16.29	16.18	16.17	14.55	13.16	14.30	14.03	12.78
K ₂ O	0.38	0.46	0.53	0.47	0.47	0.49	0.44	0.51
MgO				0.06	0.17		0.15	
CaO	9.05	8.35	8.36	10.03	10.86	10.93	10.42	11.15
Al ₂ O ₃	27.10	28.19	27.36	26.83	26.77	26.82	27.87	26.73
Fe ₂ O ₃	0.68	0.40	0.58	0.68	0.58	0.60	1.44	0.83
SiO ₂	33.23	32.56	32.43	32.31	32.58	31.75	30.84	31.95
As ₂ O ₅					0.28			
SO ₃	13.60	12.94	13.80	13.43	11.32	12.32	11.82	11.35
MoO ₃				0.41	2.94	3.32	3.41	4.13
Cl		0.16	0.09					0.12
–O=Cl ₂		–0.04	–0.02					–0.03
Сумма	100.33	99.20	99.30	98.77	99.12	100.52	100.42	99.52
	Формула в расчете на $\Sigma T = 12$							
Na	5.77	5.70	5.78	5.25	4.73	5.21	5.04	4.64
K	0.09	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.10	0.12
Mg				0.02	0.05		0.04	
Ca	1.77	1.62	1.65	2.00	2.16	2.20	2.07	2.24
ΣA	7.63	7.43	7.55	7.38	7.05	7.53	7.25	7.00
Al	5.84	6.03	5.94	5.90	5.85	5.95	6.09	5.90
Fe ³⁺	0.09	0.05	0.08	0.10	0.08	0.08	0.20	0.12
Si	6.07	5.91	5.98	6.02	6.04	5.97	5.71	5.98
As ⁵⁺					0.03			
ΣT	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
S ⁶⁺	1.87	1.76	1.91	1.88	1.58	1.74	1.64	1.60
Mo ⁶⁺				0.03	0.23	0.26	0.26	0.32
Cl [–]		0.05	0.03					0.04

Примечание. $\Sigma A = Na + K + Ca + Mg$; $\Sigma T = Al + Si + Fe^{3+} + As$.

го цвета (рис. 2, в), которые либо целиком слагают небольшие (до 5 см) куски породы, либо наблюдаются в виде кайм разной мощности под эксгальционными корками.

Состав Na-санидина и анортоклаза, слагающих эти метасоматиты, меняется от Or₇₀Ab₃₀ до Or₂₀Ab₈₀ (табл. 5), причем вверх по разрезу fumarole содержание альбитового компонента в целом постепенно снижается. В срезах породы на площади менее 1 см² количество альбитового компонента в полевом шпате может варьировать в пределах 10–20%.

На микроскопическом уровне апобазальтовый анортоклазовый или Na-санидиновый агрегат неоднородный, испещренный многочисленными порами и кавернами (рис. 7, а, б). Черты микроструктуры исходной микролитовой матрицы в нем не про-

слеживаются. Среди метасоматического агрегата иногда встречаются реликты лабрадора, но из-за низкого контраста в отраженных электронах их трудно выделить на фоне общей массы анортоклаза или Na-санидина. Переходы между замещенными участками породы и микролитовой матрицей базальта обычно неровные, “рваные”, и разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет рассмотреть их в деталях. В относительно крупных микролитах лабрадора на границе с метасоматическим агрегатом видно, что изменение этого минерала происходит последовательно — через частичное замещение кристалла плагиоклазами состава An_{10-35} , которые затем сменяются Na-санидином или анортоклазом (рис. 7, в).

Стадийность изменения микролитов пироксенов ряда диопсид-авгит проследить не удастся: в реликтах основной массы базальта они выглядят неизменными, а среди полевошпатового агрегата уже не встречаются; однако в одном из образцов по краям достаточно крупного вкрапленника диопсида (субфенокристалла $\sim 0.3 \times 0.3$ мм в сечении), заключенного среди метасоматического Na-санидина, отмечена реакционная кайма толщиной 20–50 мкм, образованная почти безжелезистым энстатитом (либо клиноэнстатитом: полиморфная модификация не определялась) с включениями гематита (рис. 7, з).

Вкрапленники магматического оливина в зоне этих метасоматитов замещаются почти безглиноземистым диопсидом в сопровождении гематита и магнезиоферрита и/или клиноэнстатитом и гематитом.

В некоторых образцах с глубины около 2 м от дневной поверхности удастся наблюдать переход от гаюин-диопсидовых метасоматитов к анортоклазовым или Na-санидиновым. Метасоматит в таких случаях состоит из гаюин-диопсидового агрегата (в т.ч. с реликтами магматического лабрадора), среди которого рваной сетью неравномерно распределены участки, сложенные Na-K полевым шпатом. Объемное соотношение между разными типами агрегатов весьма изменчиво: преобладать может как тот, так и другой, а площадь участков разного минерального состава, по наблюдениям в срезах, варьирует от первых десятков до сотен квадратных микрон. Участки незамещенной микролитовой матрицы базальта обычно обрамлены каймами анортоклазового/Na-санидинового агрегата мощностью 30–100 мкм, тогда как вокруг пор развиты преимущественно диопсид и гаюин (рис. 4, е, 7, в); из них же состоят и корочки кристаллов, выполняющие поверхности пустот в измененном шлаке.

В тех участках фумарольных камер, где в стенках наблюдается пространственная смена гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов щелочнополевошпатовыми, развиты описанные выше ангидритовые корки с разнообразной фосфатно-арсенатно-ванадатной и боратной минерализацией. Вверх по разрезу появляются инкрустации иного типа, образованные скоплениями гематита и светло-сиреневыми, коричневыми, серовато-зелеными щеточками арсенатов группы аллюодита — кальцийохиллерита, параберцелиита, магнезиохатерита. В подчиненном количестве наблюдаются свабит, тилазит, арсеновагнерит, гаюин, содалит, иногда — не очень обильный фторфлогопит. Выделения арсенатов, алюмосиликатов и гематита местами покрыты сплошными тонкими (около 0.1–0.3 мм толщиной) корочками бесцветного ангидрита. В некоторых весьма обширных (площадью до нескольких десятков квадратных сантиметров) участках инкрустаций главными минералами являются гематит и касситерит (см.: Сандалов и др., 2019), тогда как арсенатная минерализация развита слабо.

IV. Санидиновые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

Как уже было сказано, концентрация Na в метасоматическом щелочном полевошпате постепенно уменьшается вверх по разрезу фумаролы, и на глубине около 1.5–1.7 м происходит смена Na-санидиновых газовых метасоматитов санидиновыми.

Таблица 5. Химический состав Na-санидина и анортоклаза из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка**Table 5.** Chemical composition of Na-sanidine and anorthoclase from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	3.61	4.59	5.42	5.86	5.92	7.05	7.61	7.64	8.82
K ₂ O	10.50	9.79	8.32	8.15	7.28	6.50	5.11	5.12	2.89
CaO	0.70	0.58	0.84	0.30	0.54	0.33	1.01	0.72	0.54
BaO	1.39			0.19					
Al ₂ O ₃	19.07	19.82	20.23	19.67	20.11	19.96	20.45	19.62	19.22
Fe ₂ O ₃	0.48	0.72	0.59	0.62	0.61	0.51	0.65	1.34	0.38
SiO ₂	61.93	64.02	61.94	65.00	64.05	65.12	65.19	65.04	65.87
TiO ₂			0.15		0.14			0.17	
P ₂ O ₅			1.42		0.25				
As ₂ O ₅	0.54		1.26		0.41				0.89
Сумма	98.22	99.52	100.17	99.79	99.31	99.47	100.02	99.65	98.60
	Формула в расчете на 8 атомов O								
Na	0.33	0.41	0.48	0.51	0.52	0.62	0.66	0.67	0.77
K	0.63	0.57	0.48	0.47	0.42	0.37	0.29	0.29	0.17
Ca	0.04	0.03	0.04	0.01	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03
Ba	0.03			0.00					
ΣA	1.03	1.01	1.00	1.00	0.97	1.01	1.00	0.99	0.97
Al	1.06	1.07	1.08	1.05	1.07	1.06	1.08	1.04	1.02
Fe ³⁺	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01
Si	2.91	2.92	2.81	2.94	2.90	2.94	2.91	2.92	2.96
Ti			0.01		0.00			0.01	
P			0.05		0.01				
As	0.01		0.03		0.01				0.02
ΣT	1.00	3.99	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.02	4.01
Ab	33	41	48	51	54	61	66	68	80
An	4	3	4	1	3	2	5	4	3

Примечание. ΣA = Na + K + Ca + Ba, ΣT = Al + Si + Fe + Ti + P + As. Ab – количество минала альбита NaAlSi₃O₈, An – количество минала анортита CaAl₂Si₂O₈, мол. %.

Макроскопически эти метасоматиты выглядят так же, как анортоклазовые/Na-санидиновые, и имеют кремово-белый, светло-желтый или палевый цвет (рис. 2, з, д). На микроскопическом уровне апобазальтовый агрегат тоже тонкопористый (рис. 8), но, в отличие от предыдущего типа, его микростроение во многом определяется текстурными и структурными особенностями замещающей матрицы базальта. Если в реликтах породы наблюдается интерсертальная или микролитовая структура с преобладанием плагиоклаза, то новообразованный агрегат состоит преимущественно из удлиненных в сечении хаотически ориентированных кристаллов санидина длиной от 5 до

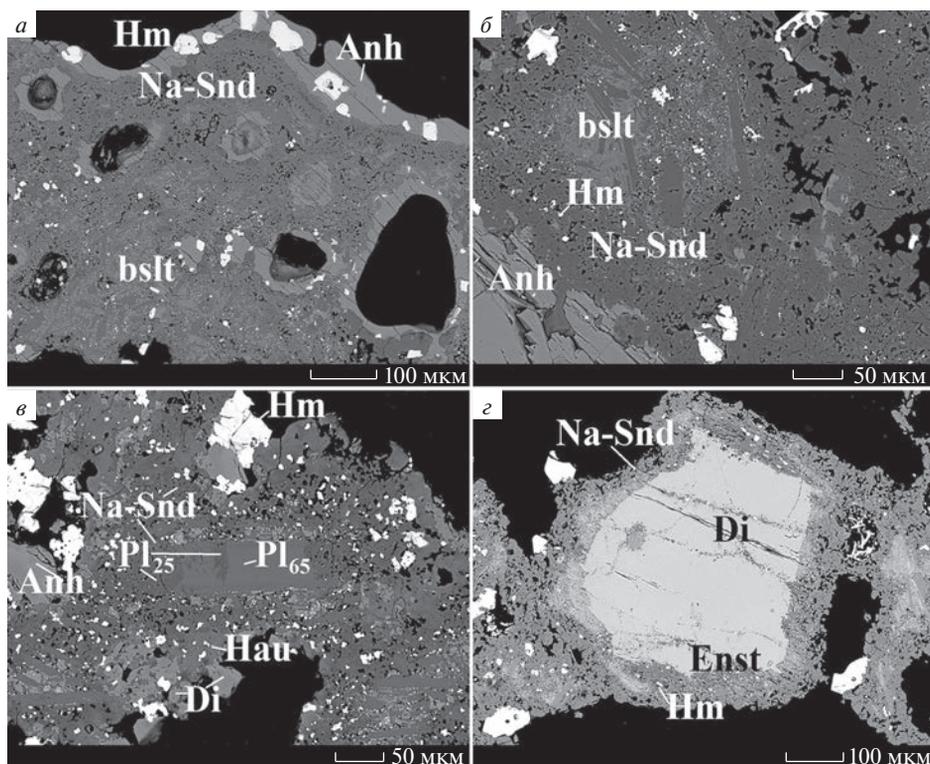


Рис. 7. Na-санидиновые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а–б) апобазальтовый агрегат Na-санидина (Na-Snd) с реликтами микролитовой и стекловатой матрицы базальта (bslt) и редкими включениями гематита (Hm) под эксгалиационной корочкой ангидрита (Anh) и гематита; (в) кристалл магматического лабрадора (Pl₆₅), частично замещенный олигоклазом (Pl₂₅), среди Na-санидинового апобазальтового агрегата, сменяющего гаюин-диопсидовый (Hau, Di), под корочками ангидрита, гематита и эксгалиационного диопсида; (г) кайма энстатита (Enst) с включениями гематита, развитая на границе вкрапленника магматического диопсида с агрегатом Na-санидина. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 7. Na-sanidine gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a–b) apobasaltic aggregate of Na-sanidine (Na-Snd) with relics of basalt matrix (bslt) and rare inclusions of hematite (Hm) under exhalative crust of anhydrite (Anh) and hematite; (в) magmatic labradorite crystal (Pl₆₅), partially replaced by oligoclase (Pl₂₅), among the Na-sanidine apobasaltic aggregate replacing haüyne-diopside (Hau, Di), under crusts of anhydrite, hematite and exhalative diopside; (г) enstatite rim (Enst) with hematite inclusions developed at the boundary of magmatic diopside crystal with Na-sanidine aggregate. Polished sections. SEM (BSE) images.

200 мкм, в ядрах которых иногда сохраняются реликты лабрадора (рис. 8, а, б). Эти кристаллы наследуют ориентировку, форму и размер микролитов плагиоклаза исходного базальта. В случае же значительного преобладания в исходной породе стекловатой массы отдельные индивиды санидина настолько мелкие, что на изображениях в отраженных электронах они трудноразличимы или вовсе не различимы (рис. 8, в, г). Надо отметить, что такая зависимость проявлена только в тех частях вертикального разреза fumarолы, где стекло в базальте остается “свежим” или слабо девитрифицированным, т.е. начиная приблизительно с верхней части зоны арсенатов группы аллюодита и выше по разрезу. В более глубоких зонах fumarолы, где стекловатая матрица

во всем объеме базальта полностью раскристаллизована в сростания диопсида и плагиоклаза, метасоматический агрегат почти всегда однородно-тонкопористый, без хорошо различимых индивидов.

Переходы от санидинового агрегата к неизменному базальту осуществляются в пределах узких зон, в которых пространство между микролитами плагиоклаза и редкими фрагментами вулканической стекловатой массы сложено преимущественно кристобалитом (по данным КР-спектроскопии) с обособлениями санидина, реликтами вулканического стекла и обильными вкраплениями гематита (рис. 8, *д*). Толщина таких переходных зон варьирует от 0.01 до 0.15 мм, однако часто они настолько узкие, что при используемых увеличениях их не удается разглядеть. Помимо SiO_2 в кристобалитовом агрегате фиксируется небольшое количество Al_2O_3 . Возможно, глинозем образует здесь собственную фазу, однако идентифицировать ее не удастся. Агрегаты кристобалита почти всегда содержат мельчайшие (<5 мкм) включения сульфатов групп афтиталита и/или лангбейнита. В нескольких образцах отмечены участки, аналогичные по фазовому составу этим переходным зонам, которые имеют размер до 0.5 мм в поперечном сечении и встречаются среди санидинового агрегата без “привязки” к крупным реликтам неизменной вулканической породы. Реликты магматических пироксенов в этих участках не встречаются — при метасоматическом изменении базальта минералы ряда диопсид—авгит оказываются одними из самых неустойчивых его составляющих; лишь в одном случае удалось наблюдать развитие фазы кремнезема (вероятно, тоже кристобалита) по сравнительно крупному зерну пироксена (рис. 8, *е*).

Исходя из сказанного, можно заключить, что по вулканическому стеклу и пироксенам ряда диопсид—авгит сначала развивается агрегат Al-содержащего кристобалита (или смеси кристобалита с некой фазой глинозема), а по нему, в свою очередь, санидин. Лабрадор оказывается более устойчивым по сравнению с клинопироксеном и стеклом. Он замещается непосредственно санидином; переходных зон, состоящих из кислого плагиоклаза, здесь нет, либо они настолько узкие, что разрешение сканирующего электронного микроскопа не позволяет их разглядеть.

В порах и на поверхности санидинового агрегата часто образуются рыхлые корочки кристобалита до 0.3 мм толщиной, которые служат подложкой для минералов-сублиматов (рис. 8, *а*, *б*). Мономинеральные прослои тонкозернистого кристобалита шириной 0.01–0.03 мм могут встречаться и непосредственно среди полевошпатового агрегата.

Вариации химического состава газовой метасоматической санидина показаны в табл. 6. Этот полевошпат бывает достаточно чистым химически, но чаще он содержит ощутимые примеси мышьяка (обычно его концентрация не превышает 10.5 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.27$ а. ф. As^{5+} , но в единичных случаях достигает 35 мас. % $\text{As}_2\text{O}_5 = 0.96$ а. ф. As^{5+}), фосфора (до 2 мас. % = 0.08 а. ф. P^{5+}), железа (до 1.5 мас. % $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.05$ а. ф. Fe^{3+}), иногда меди (до 1.4 мас. % $\text{CuO} = 0.05$ а. ф. Cu), цинка (до 2.3 мас. % $\text{ZnO} = 0.08$ а. ф. Zn) и ванадия (до 0.5 мас. % $\text{V}_2\text{O}_5 = 0.01$ а. ф. V^{5+}).

По оливину в зоне санидиновых метасоматитов образуются псевдоморфозы нескольких типов. В нижней части этой зоны апооливиновые агрегаты состоят из эгирин-авгита или клиноэнстатита с гематитом, нередко с фтормагнезиальными почти безглиноземистыми слюдами — янжуминитом $\text{KMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ и фтортетраферрифлогопитом $\text{KMg}_3[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$; выше становятся распространенными чисто гематит-янжуминитовые и фтортетраферрифлогопитовые псевдоморфозы, а на еще выше, на глубине около 1.2 м, они сменяются гематит-тенорит-кристобалитовыми (Булах и др., 2023).

Санидиновые газовые метасоматиты охватывают в разрезе фумаролы несколько зон инкрустаций — большую часть зоны арсенатов группы аллюодита, всю полиминеральную зону и нижнюю половину зоны медных сульфатов (рис. 1; табл. 1).

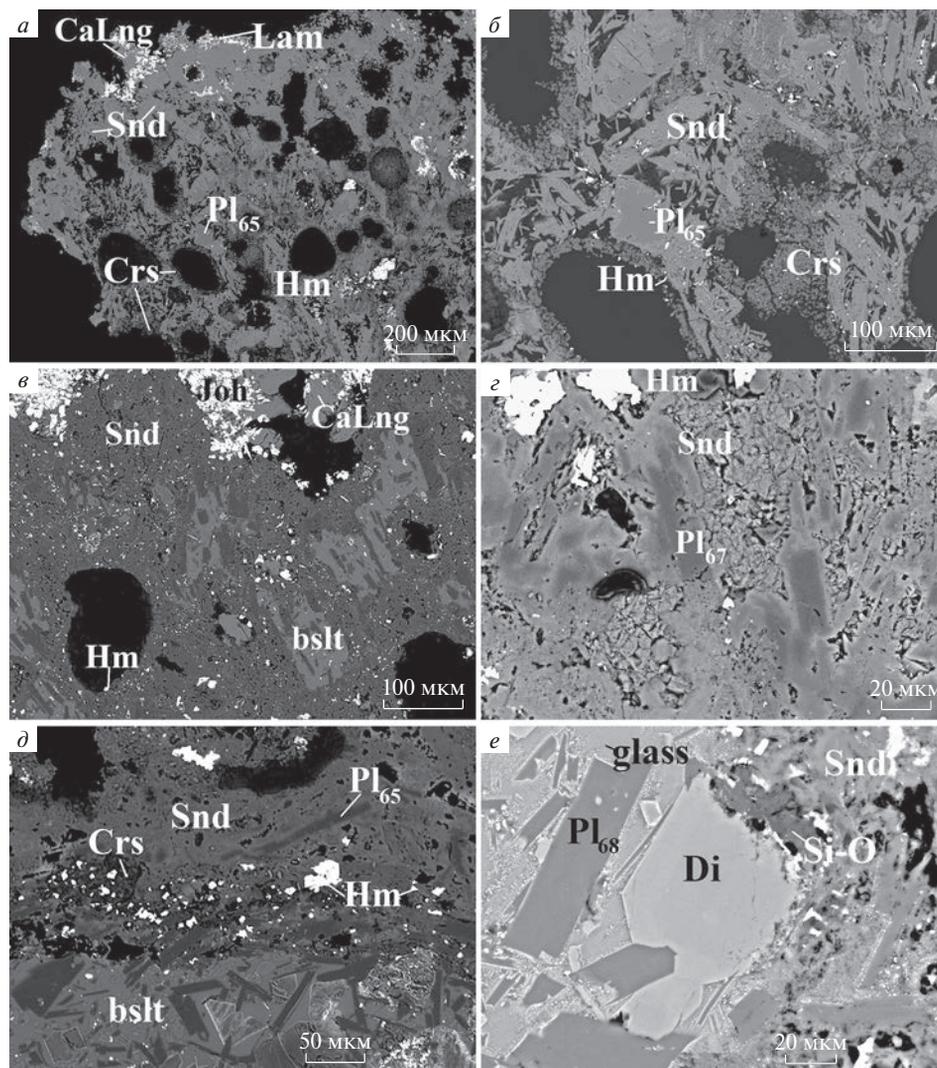


Рис. 8. Санидиновые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а) апобазальтовый агрегат, состоящий из вытянутых в сечении кристаллов санидина (Snd) с реликтами лабрадора (Pl_{65}) и заполняющим поры кристаллитом (Crs) с мельчайшими включениями гематита (Hm), под корочкой ламмерита (Lam); (б) увеличенный фрагмент рис. а; (в) тонкопористый апобазальтовый агрегат санидина с вкраплениями гематита и реликтами базальта (bslt) под корочкой кальциолангбейнита (CaLng) и йохиллерита (Joh); (г) реликты магматического лабрадора среди санидинового агрегата; (д) переходная кристаллитовая зона с вкраплениями гематита на границе неизмененного базальта и апобазальтового санидинового агрегата; (е) кристалл магматического диопсида (Di), частично замещенный фазой кремнезема (Si-O), на границе базальта и апобазальтового агрегата санидина (glass – вулканическое стекло). Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 8. Sanidine gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a) apobasaltic aggregate consisting of elongated sanidine crystals (Snd) with labradorite relicts (Pl_{65}) and pore-filling cristobalite (Crs) with minute inclusions of hematite (Hm), under a crust of lammerite (Lam); (b) an enlarged fragment of (a); (c) finely-porous apobasaltic sanidine aggregate with inclusions of hematite and basalt relicts (bslt) under the crust of calcic lanthanite (CaLng) and johillerite (Joh); (d) magmatic labradorite relicts among the sanidine aggregate; (e) intermediate cristobalite zone with inclusions of hematite at the border of unaltered basalt and apobasaltic sanidine aggregate; (f) crystal of magmatic diopside (Di) partially replaced by silica phase (Si-O) at the border of basalt and apobasaltic sanidine aggregate. Polished sections. SEM (BSE) images.

Границу, пусть и условную, между Na-санидиновыми и санидиновыми газовыми метасоматитами можно провести в самых низах зоны арсенатов группы аллюодита, где стенки fumarольных камер покрыты щетками темно-синих, коричневато-зеленых и коричневых кристаллов арсенатов группы аллюодита, которые здесь представлены преимущественно членами ряда кальцийохиллерит $\text{NaCaMg}_3(\text{AsO}_4)_3$ – бадаловит $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}(\text{AsO}_4)_3$ (рис. 6, в, з), агрегатами гематита, касситерита, фторфлогопита, рыжеватыми корочками фаз кремнезема – кристобалита и тридимита (Сандалов и др., 2021). В подчиненном количестве встречаются гаюин, содалит, F-содержащие арсенаты – тилазит, свабит, арсеновагнерит. Оксидные и арсенатные инкрустации местами обрастают обильным беломаринаитом KNaSO_4 (Shchipalkina et al., 2020d) либо Na-содержащим сильвином (“сильвинитом”); оба минерала в горячих fumarольных камерах прозрачны и бесцветны, а при охлаждении после извлечения на поверхность мутнеют, приобретая молочно-белый цвет – в них происходят явления распада (подробнее см.: Филатов, Вергасова, 2002; Shchipalkina et al., 2021).

Вверх по разрезу эти минеральные ассоциации в целом сохраняются, но среди арсенатов группы аллюодита преобладающими становятся обогащенные медью члены – никенихит $\text{Na}(\square, \text{Ca})(\square, \text{Cu})_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{AsO}_4)_3$ и йохиллерит $\text{NaCuMg}_3(\text{AsO}_4)_3$. Получают распространение, наряду с беломаринаитом, другие K-Na сульфаты – афтиталит, натроафтиталит и метатенардит (Shchipalkina et al., 2020d), появляется кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Псевдоморфозы по оливину под такими корками существенно слюдяные, пироксенов в них уже нет.

Еще выше – в т.н. полиминеральной зоне – широкое распространение получают собственные минералы меди. В полостях наряду с гематитом в изобилии появляется тенорит CuO . Наряду с членами группы аллюодита йохиллеритом, брадачекитом $\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$, а также менее распространенными хатертитом $\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Cu})_2(\text{AsO}_4)_3$, хреновитом $\text{Na}_3\text{Fe}_2^{3+}(\text{AsO}_4)_3$, никенихитом и бадаловитом, обширные скопления образуют чисто медные арсенаты – ламмерит, ламмерит- β $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$, поповит $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{AsO}_4)_2$, эриклаксманит и козыревскит $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, – а также урусовит $\text{Cu}(\text{AlAsO}_5)$ и аларсит $\text{Al}(\text{AsO}_4)$ (рис. 6, д). Встречаются в таких инкрустациях и другие арсенаты с разнообразными комбинациями катионов (Pekov et al., 2018a). Арсенатные скопления местами покрыты корками лангбейнита $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ и кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (см.: Булах и др., 2022), которые, в свою очередь, обрастают агрегатами щелочных сульфатов – арканита, метатенардита, афтиталита и натроафтиталита. Распространены здесь алюмосиликаты – обогащенный As санидин (рис. 5, в) и фторфлогопит (рис. 5, з). Из оксидов, помимо гематита и тенорита, отмечаются рутил, трипугиит $\text{Fe}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$, псевдобрукит $\text{Fe}_2^{3+}\text{TiO}_5$ (Сандалов и др., 2020, 2023), медные шпинелиды – купрошпинель CuFe_2O_4 и термаэрогенит CuAl_2O_4 , а также Cu-содержащий ганит $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_2\text{O}_4$ (Pekov et al., 2018b).

Псевдоморфозы по вкрапленникам магматического оливина под такими инкрустациями образованы кристобалитом, гематитом и теноритом.

Отдельными “пятнами” в полиминеральной зоне на агрегатах минералов группы аллюодита, медных арсенатов, сульфатов и тенорита встречаются тонкие густо-оливково-зеленые корочки арсмирандита $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$ и леманнита $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$ (Pekov et al., 2020a) в сопровождении обильного сильвина. Инкрустации с этими арсенатами примечательны тем, что под ними по оливину развиты комбинированные псевдоморфозы, в которых периферийные части состоят из кристобалита с гематитом и теноритом, а центральные – из янжуминита.

Таблица 6. Химический состав санидина из газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БГТИ, Толбачинский дол, Камчатка
Table 6. Chemical composition of sanidine from gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	мас. %													
Na ₂ O		0.39	0.39	0.34	16.42	0.38	14.80	11.81	0.22	0.18	1.25	0.31		4.59
K ₂ O	16.26	15.61	14.84	15.85		15.06		0.10	16.07	16.37	14.76	16.32	17.13	9.79
CaO		0.61	1.16	0.13					0.12			0.28		0.58
CuO			1.41	0.23			1.01							
ZnO								0.46						
Al ₂ O ₃	19.65	20.12	19.92	21.30	21.62	20.80	20.53	31.46	19.31	18.30	18.75	19.69	18.64	19.82
Fe ₂ O ₃	0.40			0.19		3.13		0.53	0.50	0.51	0.98	0.91	0.44	0.72
SiO ₂	61.35	62.06	59.85	56.65	52.75	49.60	52.27	19.73	60.80	63.18	63.23	62.49	62.36	64.02
TiO ₂		0.15										0.44		
P ₂ O ₅	0.77	0.48	0.43	0.46	0.30	1.20		1.58	0.37	0.48	0.38	0.86	0.54	
V ₂ O ₅										0.40	0.26	0.08		
As ₂ O ₅	0.69	1.15	1.50	5.52	9.21	9.32	10.46	34.96	1.60	0.34	0.26			
Сумма	99.12	100.57	99.52	100.67	100.31	99.49	99.07	100.62	98.99	99.76	99.60	101.38	99.14	99.52
								Формула в расчете на 8 атомов O						
Na	0.97	0.04	0.04	0.03		0.04			0.02	0.02	0.11	0.03		0.41
K		0.92	0.89	0.95	1.00	0.93	0.92	0.79	0.97	0.97	0.87	0.95	1.03	0.57
Ca		0.03	0.06	0.01				0.01	0.01	0.01		0.01		0.03
ΣА	0.97	0.99	0.99	0.99	1.00	0.97	0.92	0.80	1.00	0.99	0.98	0.99	1.03	1.01
Cu			0.05	0.01			0.04							
Zn														
Al	1.08	1.09	1.11	1.18	1.22	1.19	1.18	0.02	1.07	1.00	1.02	1.06	1.03	1.07
Fe ³⁺	0.01			0.01		0.11		1.94	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
Si	2.87	2.86	2.82	2.66	2.53	2.41	2.54	1.03	2.87	2.94	2.93	2.87	2.93	2.92
Ti		0.01										0.02		
P	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.05		0.07	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	
V ⁵⁺										0.01	0.01	0.00		
As ⁵⁺	0.02	0.03	0.04	0.14	0.23	0.24	0.27	0.96	0.04	0.01	0.01	0.00		
ΣТ	4.01	4.01	3.99	4.02	3.99	4.00	4.03	4.04	4.01	4.00	4.01	3.98	4.00	3.99

Примечание. ΣА = К + Na + Ca, ΣТ = Si + Al + Cu + Zn + Fe + Ti + P + V + As.

Ближе к дневной поверхности существенно арсенатные эксгальсионные корки сменяются сульфатными, образованными преимущественно лангбейнитом, метатенардитом, ангидритом, эвхлорином $KNaCu_3O(SO_4)_3$ (рис. 6, e), вульфитом $K_3NaCu_4O_2(SO_4)_4$, хлоротионитом $K_2Cu(SO_4)Cl_2$, фелитом $K_2Cu_3O(SO_4)_3$, халькокианитом $CuSO_4$, долерофанитом $Cu_2O(SO_4)$, дравертитом $CuMg(SO_4)_2$, англезитом $PbSO_4$, пальмиеритом $K_2Pb(SO_4)_2$, ассоциирующими с гематитом и теноритом, иногда с флюоритом, селлаитом, галитом и котуннитом $PbCl_2$ (см.: Pekov et al., 2014, 2017). В малых количествах здесь присутствуют Cu-содержащие арсенаты, санидин, фторфлогопит, псевдобрукит. Мощности санидинового агрегата, замещающего основную массу базальта, под такими инкрустациями существенно меньше, чем в нижележащих частях разреза – всего лишь десятые доли миллиметра.

V. Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты и связанные с ними инкрустации

Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты проявлены на том же гипсометрическом уровне, что и санидиновые, главным образом в зоне арсенатов группы аллюодита (рис. 1), причем преимущественно в южной части фумаролы. Небольшими участками они встречаются в зоне медных сульфатов, а местами уходят вглубь, в верхнюю часть ангидритовой зоны. Эти метасоматиты образуют гнезда неправильной формы и жилы мощностью в несколько сантиметров среди чисто полевошпатовых метасоматитов (рис. 2, e) и состоят либо из тесно срастающихся санидина и фторфлогопита, либо только из тонкочешуйчатого фторфлогопита (рис. 9, a). Санидин-фторфлогопитовые агрегаты макроскопически отличаются от чисто санидиновых насыщенным песочно-желтым или бежевым цветом и характерным блеском, связанным с присутствием большого количества мельчайших чешуек слюды. Существенно фторфлогопитовые участки обычно золотисто-желтые или рыжие.

В переходах от реликтов базальта к метасоматическому агрегату на изображениях в отраженных электронах иногда видно, что пластинки слюды граничат со стекловатой массой, а санидин замещает микролиты лабрадора (рис. 9, б, в); встречаются также участки измененной породы, где вся стекловатая матрица замещена слюдой, а среди нее сохраняются микролиты плагиоклаза (рис. 9, г). Таким образом, в процессе изменения базальта по стеклу и, вероятно, по пироксенам ряда диопсид-авгит развивается фторфлогопит, а по лабрадору – санидин. Впоследствии калиевый полевой шпат тоже замещается слюдой. Возможно, слюдяные метасоматиты могут развиваться по уже сформировавшимся чисто санидиновым.

Химический состав фторфлогопита из газовых метасоматитов приведен в табл. 7. Отметим, что поры в апобазальтовом агрегате тоже обильно инкрустированы слюдяными чешуйками, и не всегда можно однозначно различить метасоматический и кристаллизовавшийся непосредственно из газовой фазы фторфлогопит. Для большинства проанализированных образцов характерно низкое содержание железа – не более 2 мас. % $Fe_2O_3 = 0.11$ а. ф. Fe^{3+} , но в одной из полостей в порах отмечены зональные кристаллы, обогащенные железом (до 7.4 мас. % $Fe_2O_3 = 0.41 Fe^{3+}$) и титаном (до 6.9 мас. % $TiO_2 = 0.38$ а. ф. Ti) (табл. 7, ан. 9–10). Такая слюда существенно обеднена фтором и относится к минеральному виду оксифлогопиту.

Наиболее глубоко расположенные полости (гипсометрически относящиеся к “ангидритовой” зоне) с санидин-фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами, вскрытые в южной части фумаролы Арсенатной, инкрустированы агрегатами гематита, магнезиоферрита, красного форстерита и фторфлогопита с небольшим количеством фторпатита. Псевдоморфозы по магматическому оливину здесь состоят из диопсида и/или клиноэнстатита с включениями гематита и магнезиоферрита. Интересной на-

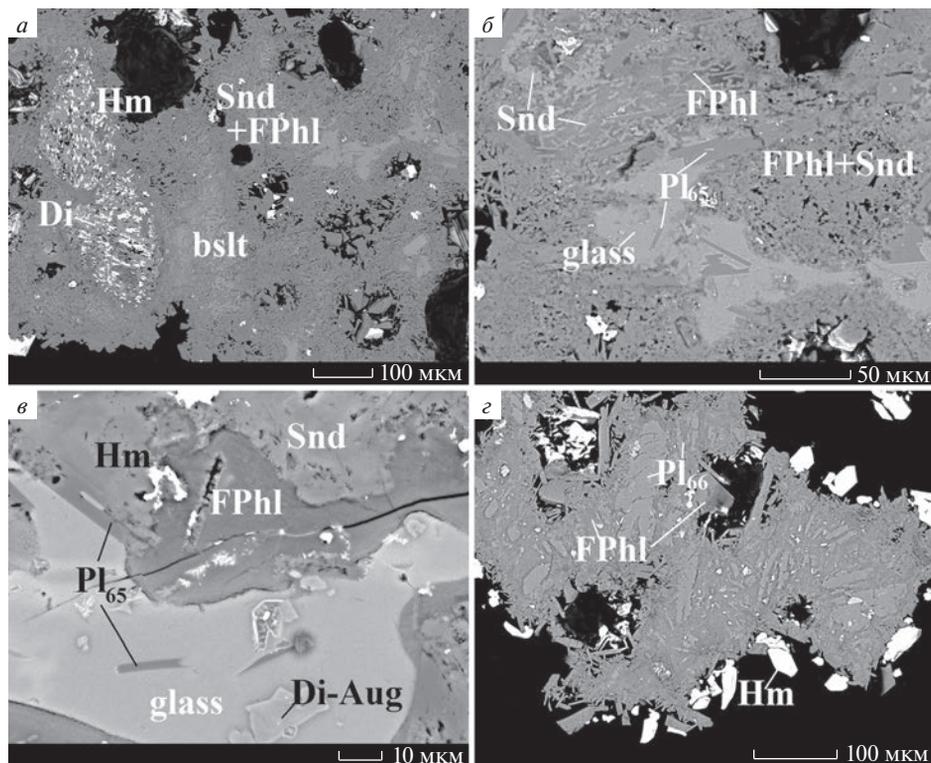


Рис. 9. Санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты fumarолы Арсенатной: (а) апобазальтовый агрегат, состоящий из тонких сростаний санидина (Snd) и фторфлогопита (FPhl), с реликтами основной массы базальта (bslt) и полной гематит-диопсидовой (Hm, Di) псевдоморфозой по вкрапленнику оливина; (б) развитие санидина по микролитам лабрадора (Pl_{65}) и фторфлогопита — по стеклу (glass); (в) развитие фторфлогопита по стеклу базальта; (з) реликты магматического лабрадора среди фторфлогопитового агрегата под инкрустациями гематита. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображение в отраженных электронах.

Fig. 9. Sanidine-fluorophlogopite and fluorophlogopite gas metasomatites from the Arsenatnaya fumarole: (a) apobasaltic aggregate consisting of thin accretions of sanidine (Snd) and fluorophlogopite (FPhl), with relics of basalt (bslt) and complete hematite-diopside (Hm, Di) pseudomorphs after olivine; (б) magmatic labradorite (Pl_{65}) replacing by sanidine and volcanic glass replacing by fluorophlogopite; (в) basalt glass replacing by fluorophlogopite; (з) relics of magmatic labradorite among fluorophlogopite aggregate under hematite inclusions. SEM (BSE) images.

ходкой в одной из таких полостей стал небольшой ксенолит ($3 \times 2 \times 2$ см), состоящий из серого тонкозернистого кварца (рис. 10, а). В изображениях его среза, полученных в отраженных электронах (рис. 10, б), просматриваются мелкие поры и трещинки, которые частично оказались заполнены силвином. На контакте с санидин-фторфлогопитовым агрегатом в этом кварцевом ксенолите наблюдается узкая (50–200 мкм) зона, состоящая из достаточно химически чистого диопсида и сменяющего его санидина (тоже почти без примесей). Поверхность ксенолита покрыта ажурными сростками хорошо ограненных столбчатых кристаллов оливково-зеленого диопсида.

Выше по разрезу фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты находятся, по сути, под теми же инкрустациями, что и санидиновые. Стоит отметить, что слюдяным метасоматическим агрегатам обычно сопутствуют скопления

“сильвинита”, F-содержащих арсенатов (тилазит, арсеновагнерит, свабит), иногда флюоборита $Mg_3(BO_3)F_3$.

Близ дневной поверхности, в пределах большей части зоны безводных медных сульфатов и выше, где инкрустации богаты гидроксил- и водосодержащими минералами, по базальту развиты высококремнистые газовые метасоматиты.

ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ БАЗАЛЬТА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЧАСТЯХ АКТИВНЫХ ФУМАРОЛЬНЫХ ПОЛЕЙ

В приповерхностных частях (на глубине до 0.5–1 м) активных фумарольных полей Первого и Второго конусов Северного прорыва БТТИ и конуса им. С.И. Набоко по базальту развиты мелкопористые, плохо поддающиеся полировке агрегаты, состоящие преимущественно из фаз кремнезема (кристобалита, тридимита, аморфного SiO_2 – по данным рамановской спектроскопии), нередко с тонкораспыленным гематитом (рис. 11, *а*), придающим измененной породе кирпично-красный цвет. Химический состав этих метасоматитов весьма изменчив (табл. 8, ан. 1–8). Обычно они содержат некоторое количество Al_2O_3 (в отдельных случаях его концентрация достигает 40 мас. %); форма его нахождения не ясна – вероятно, глинозем образует здесь собственную фазу.

В процессе изменения базальта в данном случае наименее устойчивым оказывается лабрадор: псевдоморфозы фаз кремнезема по его кристаллам встречаются среди девитрифицированной стекловатой матрицы, заключающей неизменные микролиты клинопироксена (рис. 11, *б*). Далее замещению подвергаются вулканическое стекло и оливин (по нему тоже развивается агрегат фаз кремнезема), а уже в последнюю очередь – пироксены ряда диопсид-авгит. В фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТТИ подобные высококремнистые агрегаты развиваются не только по базальту, но и по ранее образовавшимся санидиновым метасоматитам (рис. 11, *в*).

На Северном фумарольном поле Первого конуса, а также в фумаролах Пятно и Главная Теноритовая на Втором конусе Северного прорыва БТТИ среди высококремнистых метасоматитов встречаются участки, где апобазальтовый агрегат образован тонкими минеральными смесями на основе фторидов с подчиненным количеством фаз кремнезема (табл. 8, ан. 9–10; рис. 11, *г*). Основная часть фторидов здесь – это, по видимому, флюорит, селлаит и ральстонит, которые впервые были определены в подобной измененной породе рентгенографически С.И. Набоко и С.Ф. Главатских (1983), а нами идентифицированы по химическому составу.

У поверхности (до глубины около 20–30 см) в местах выхода газов на фумарольных полях базальтовый шлак частично превращен в пористые пестро окрашенные корки, состоящие из СТ-опала (Сандалов, 2020) с тем или иным количеством реликтов минералов базальта и вулканического стекла (рис. 12, *а*). Разные цвета породы соответствуют различным стадиям ее изменения. Так, коричнево-серые участки сложены неизменным базальтом, а в вишнево-красных и охристо-желтых наблюдаются девитрификация стекла, развитие гематита по магнетиту и замещение части кристаллов плагиоклаза опалом. Серо-зеленый цвет соответствует средней стадии опализации: гематита и реликтов плагиоклаза здесь уже почти нет, клинопироксен и стекло тоже отчасти замещены (рис. 11, *д*). На последней стадии процесса (рис. 11, *е*) шлак приобретает кремново-белый или желтый цвет. В отличие от описанных выше высококремнистых агрегатов, опал существенно более чист по химическому составу (табл. 8, ан. 11–12): в нем отмечаются только относительно небольшие примеси TiO_2 (до 2.8 мас. %), Fe_2O_3 (до 1.6 мас. %), MgO , Al_2O_3 и P_2O_5 (не более 0.5 мас. % каждого компонента).

Таблица 7. Химический состав фторфлогопита из газовых метасоматитов (1–8) и оксифлогопита (9–10) из пор в метасоматическом агрегате, fumarола Арсенатная, Второй конус Северного про-рыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка

Table 7. Chemical composition of fluorophlogopite from gas metasomatites (1–8) and oxyphlogopite (9–10) from pores in metasomatic aggregate, the Arsenatnaya fumarole, the Second cone of the Northern Breakthrough of GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	мас. %									
Na ₂ O	0.45	0.21	0.42	0.53	0.49	0.33	1.81	0.72	0.35	0.34
K ₂ O	11.09	11.15	11.37	11.00	10.54	11.17	9.82	10.59	10.42	10.77
CaO	0.07	0.08		0.21			0.07			
MgO	27.46	27.21	27.46	26.81	26.21	27.11	22.86	26.04	19.02	19.47
MnO								0.11		
CuO							3.53			
ZnO							0.52			
Al ₂ O ₃	10.15	12.69	12.65	11.75	14.58	12.29	9.96	12.26	16.02	14.68
Fe ₂ O ₃	0.89	1.50	0.93	0.88	1.83	1.59	2.13	1.55	7.17	7.37
SiO ₂	44.54	40.03	41.86	41.58	37.25	41.44	44.34	42.34	37.97	38.38
TiO ₂	0.31	0.34	0.81	0.95	1.66	1.90	1.40	1.19	6.94	6.71
P ₂ O ₅			0.17							
V ₂ O ₅			0.12	0.10						
As ₂ O ₅		1.24			2.61					
F	8.81	7.92	8.02	7.72	7.14	7.76	7.93	7.87	4.22	4.22
Cl		0.09					0.10	0.07		
O=(F,Cl) ₂	-3.71	-3.34	-3.38	-3.25	-3.38	-3.27	-3.36	-3.33	-1.77	-1.78
Сумма	100.06	99.13	100.43	98.28	98.94	100.32	101.12	99.41	100.33	100.16
	Формула в расчете на $\Sigma(O, F, Cl) = 12$									
K	0.99	1.02	1.02	1.01	0.97	1.01	0.89	0.96	0.97	1.01
Na	0.06	0.03	0.06	0.07	0.07	0.04	0.25	0.10	0.05	0.05
Ca	0.01	0.01		0.02			0.01			
ΣI	1.06	1.06	1.08	1.10	1.04	1.05	1.15	1.06	1.02	1.06
Mg	2.87	2.92	2.89	2.88	2.81	2.86	2.42	2.76	2.06	2.12
Mn								0.01		
Cu							0.19			
Zn							0.03			
Al		0.01	0.02		0.01			0.04	0.13	0.08
Fe ³⁺	0.02	0.08	0.05	0.05	0.10	0.05	0.11	0.08	0.39	0.41
Ti	0.02	0.02	0.04	0.05	0.09	0.10	0.07	0.06	0.38	0.37
ΣM	2.91	3.03	3.00	2.98	3.01	3.01	2.82	2.95	2.96	2.98
Si	3.13	2.88	2.95	3.00	2.68	2.94	3.16	3.01	2.76	2.81
Al	0.84	1.07	1.03	1.00	1.22	1.03	0.84	0.99	1.24	1.19
Fe ³⁺	0.03					0.03				
P ⁵⁺			0.01							
V ⁵⁺			0.01							
As ⁵⁺		0.05			0.10					
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
F	1.96	1.80	1.79	1.76	1.79	1.74	1.78	1.77	0.97	0.98
Cl		0.01					0.01	0.01		

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

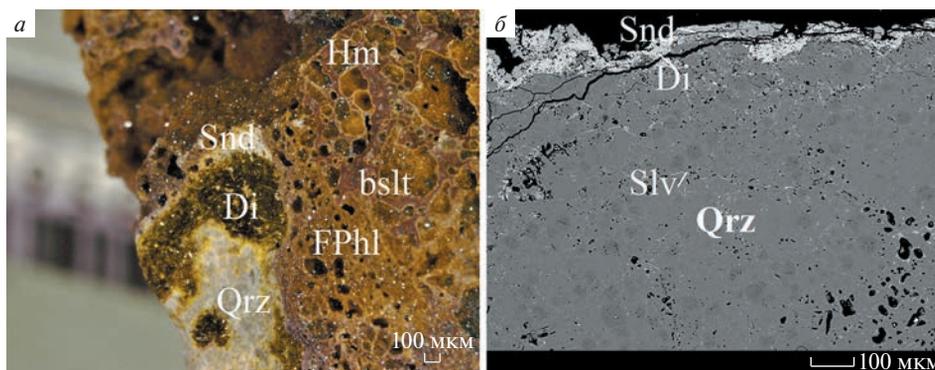


Рис. 10. Кварцитовый ксенолит, заключенный в апобазальтовом санидин-фторфлогопитовом агрегате из фумаролы Арсенатной: (а) корочка зеленых кристаллов диопсида (Di) на открытой поверхности ксенолита (Qrz – кварц, FPhl – фторфлогопит, Snd – санидин, bslt – базальт, Hm – гематит); (б) санидин-диопсидовый агрегат, частично замещающий кварц с тонкими прожилками вторичного сильвина (Slv). б – полированный срез, РЭМ-фотография, изображение в отраженных электронах.

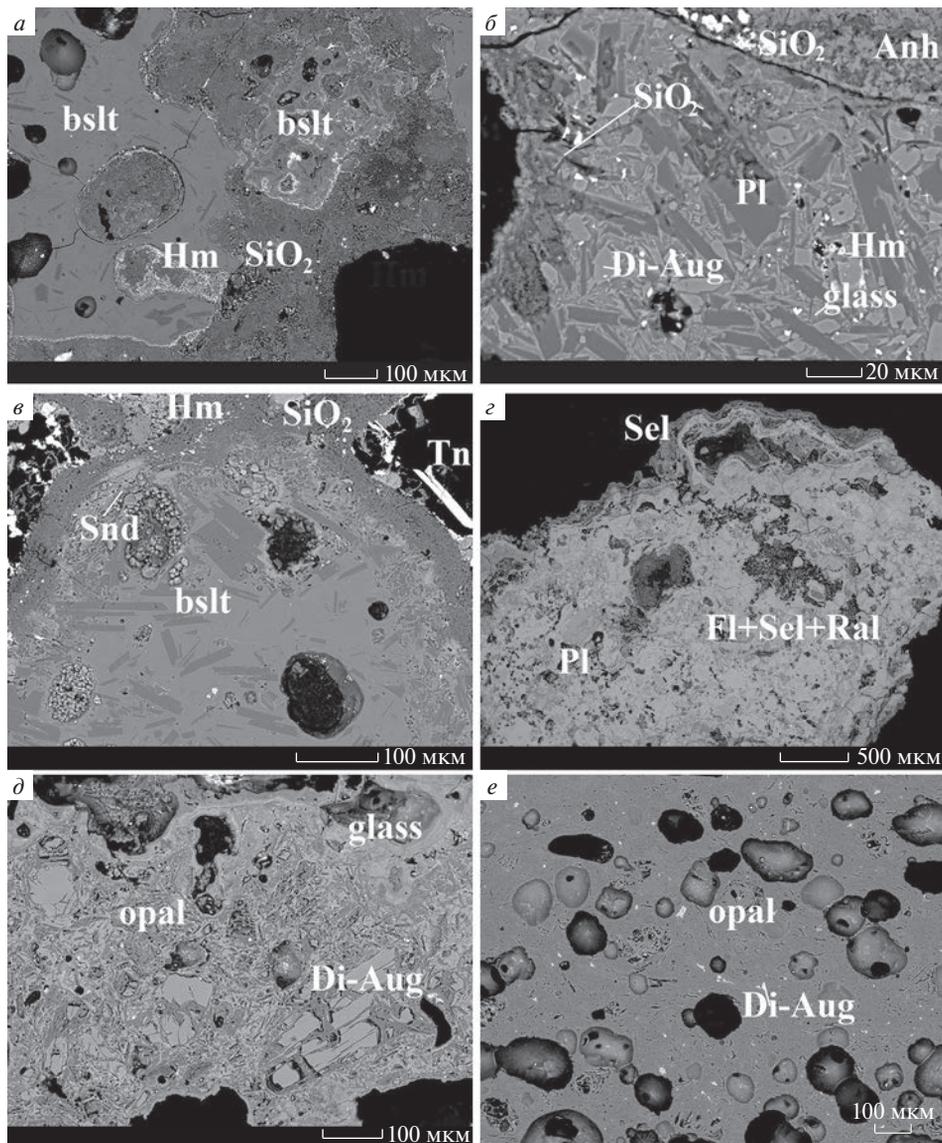
Fig. 10. Quartzite xenolith embedded in apobasaltic sanidine-fluorophlogopite aggregate from the Arsenatnaya fumarole: (a) crust of green diopside (Di) crystals on the open surface of xenolith (Qrz – quartz, FPhl – fluorophlogopite, Snd – sanidine, bslt – basalt, Hm – hematite); (b) sanidine-diopside aggregate partially replacing quartz with thin veins of secondary sylvite (Slv). б – polished section, SEM (BSE) image.

ГАЗОВЫЕ МЕТАСОМАТИТЫ ПАЛЕОФУМАРОЛ КОНУСА ВЫСОТА 1004

В пределах палеофумарольных площадок древнего шлакового конуса Высота 1004 выявлено несколько типов существенно силикатных апобазальтовых газовых метасоматитов, весьма близких к тем, что наблюдаются в активной фумароле Арсенатной на Втором конусе Северного прорыва БТТИ. В результате осыпания склонов древней вулканической постройки и разрушения фумарольных полостей такой метасоматически измененный шлак здесь образовал скопления непосредственно на поверхности конуса.

Рис. 11. Приповерхностные метасоматиты активных фумарольных полей Первого и Второго конусов северного прорыва БТТИ: (а) агрегат, состоящий преимущественно из фаз кремнезема (SiO₂), с реликтами базальта (bslt), окруженными каймами тонкозернистого гематита (Hm); (б) частичные псевдоморфозы фаз кремнезема по кристаллам магматического плагиоклаза (Pl) в базальте под корочкой ангидрита с включениями фазы кремнезема (Di-Aug – пироксен ряда диопсид-авгит, glass – стекло); (в) агрегат фаз кремнезема, развитый по санидиновому апобазальтовому агрегату (Snd), вокруг неизменной основной массы базальта; (г) агрегат, образованный тесно срастающимися флюоритом (Fl), селлаитом (Sel) и ральстонитом (Ral), с реликтами магматического плагиоклаза и корочкой ральстонита; (д) реликты вулканического стекла и магматического пироксена ряда диопсид-авгит (Di-Aug) среди опала (opal); (е) полностью опализированная порода с редкими реликтами магматического пироксена. а, б, в, г, е – Первый конус Северного прорыва БТТИ, в, д – фумарола Ядовитая, Второй конус Северного прорыва БТТИ. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображения в отраженных электронах.

Fig. 11. Near-surface metasomatites of active fumarole fields of the First and Second cones of the Northern Breakthrough of the GTFE: (a) aggregate consisting mainly of silica phases (SiO₂), with basalt relicts (bslt) surrounded by edges of fine-grained hematite (Hm); (b) partial pseudomorphs of silica phases by magmatic plagioclase (Pl) crystals in basalt under anhydrite crust with inclusions of the silica phase (Di-Aug – diopside-augite); (в) aggregate of silica phases developed by a sanidine apobasaltic aggregate (Snd) around unaltered basalt; (г) aggregate formed by fluorite (Fl), sellaite (Sel) and ralstonite (Ral) intergrowths, with relics of igneous plagioclase, and crust of ralstonite; (д) relics of volcanic glass and pyroxene of the diopside-augite (Di-Aug) series among opal; (e) completely opalized rock with rare relics of magmatic pyroxene. Polished sections. SEM (BSE) images.



Диопсид-эссенеитовые метасоматические агрегаты встречены на Южном палеофумарольном поле. Они имеют горчично-желтый или желто-коричневый цвет и прослеживаются в объеме кусков шлака на глубину 0.5–7 см от поверхности образцов (рис. 12, б). Микростроение таких метасоматитов и последовательность преобразования исходной породы в целом соответствуют описанному для диопсид-эссенеитовых метасоматитов фумаролы Арсенатной, однако новообразованный клинопироксен в данном случае почти не содержит кушироитового компонента $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ (значительная его доля – 21 мол. % – зафиксирована лишь в одном образце), количество же эссенеитового компонента $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ достигает 62 мол. % (табл. 9; рис. 3). Кроме того, иногда

Таблица 8. Химический состав приповерхностных высококремнистых (1–8) и существенно фторидных (9–10) газовых метасоматитов, а также опала (11–12) с активных fumarole полей Толбачинского дола, Камчатка

Table 8. Chemical composition of near-surface highly siliceous (1–8) and substantially fluoride (9–10) gas metasomatites, as well as opal (11–12) from active fumarole fields of Tolbachik volcano, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	мас. %											
Na ₂ O	0.55	0.70	0.86	1.22	1.79	1.65	2.53	5.69	1.79	2.93		
K ₂ O	0.20	0.51	2.89	3.99	2.57	4.58	3.85	1.34	1.87			
CaO	0.53	0.55			0.27	3.41	0.19	2.19	9.32	10.15		
MgO	0.57	0.69				1.97	1.22	1.13	10.95	11.23	0.47	0.26
MnO		0.12					0.24					
CuO	5.82	4.22	1.13	1.05	1.14	0.94						
ZnO				0.36						0.92		
Al ₂ O ₃	6.16	18.02	0.51	18.98	40.18	10.67	16.22	15.50	39.45	30.68	0.08	0.25
Fe ₂ O ₃	1.28	2.03	0.37	1.17	5.60	8.66	13.92	6.45	2.62	14.58	0.24	1.59
SiO ₂	80.21	69.30	90.90	67.05	37.04	63.51	57.43	62.07	13.34	10.88	85.94	80.83
TiO ₂	1.07	1.02		0.22	2.17	2.16	2.64	1.42				2.78
P ₂ O ₅				0.45	1.29	0.63	1.09	0.36				0.23
SO ₃			4.21	5.81	7.24	0.27		0.64				
F	1.94	0.90				1.54			32.04	28.77		
Cl	1.00	0.69				0.30		0.11	2.61	1.84		
O=(F,Cl) ₂	-1.05	-0.54				-0.72		-0.03	-14.09	-12.53		
Сумма	98.28	98.20	100.87	100.30	99.26	99.57	99.33	97.95	99.90	99.43	86.73	85.94

Примечание. 1–2, 12 – fumarole Арсенатная, 3–5 – fumarole Ядовитая, 6, 9–11 – Первый конус Северного прорыва БТТИ, 9–10 – конус им. С.И. Набоко.

среди апобазальтового агрегата встречаются единичные ксеноморфные выделения андрадита величиной 10–15 мкм (рис. 13, а). Его химический состав таков (мас. %): 33.05 CaO, 0.58 MgO, 7.86 Al₂O₃, 21.66 Fe₂O₃, 35.37 SiO₂, 0.87 TiO₂, сумма 99.39; рассчитанная на

12 атомов кислорода формула: (Ca_{2,90}Mg_{0,07})_{Σ2,97}(Fe³⁺_{1,33}Al_{0,65}Ti_{0,05})_{Σ2,03}[(Si_{2,89}Al_{0,11})_{Σ3,00}O₁₂].

Из эксгальационных инкрустаций, связанных с этим типом метасоматитов и образовавшихся непосредственно в период активности fumarole конуса Высота 1004, до наших дней сохранились главным образом корочки, сложенные кристаллами гематита, диопсида, энстатита, анортита и фторapatита (рис. 13, б), иногда с фторфлогопитом и норбергитом Mg₃[SiO₄]F₂. В западной части Южного палеофумарольного поля обломки этих газовых метасоматитов часто покрыты яркими желто-зелеными корочками и мелкими почками водного ванадата меди – фольборгита Cu₃(V₂O₇)(OH)₂·2H₂O. Этот гипергенный минерал определенно образовался за счет эксгальационных минералов Cu и V.

Щелочнополевошпатовые – санидиновые и Na-санидиновые – газовые метасоматиты, представленные кремово-белыми и светло-желтыми агрегатами, выявлены в пределах всех трех палеофумарольных полей Высоты 1004 – Южного, Западного и Юго-Западного. Содержание альбитового компонента в метасоматическом полевошпате меняется от 0 до 53 мол. % (табл. 10); причем “обычный” санидин встречается в тех же образцах измененного шлака, что и обогащенный Na. Примеси мышьяка и фосфора, типичные для санидина из fumarole Арсенатной, здесь отмечены в небольших концентрациях: в сумме они составляют не более 1 мас. % As₂O₅ и P₂O₅. Примечательно, что в образцах из палеофумарол среди полевошпатового агрегата нередко сохраняются реликты магматических пироксенов ряда диопсид-авгит, т.е. в данном случае пироксен оказался весьма устойчив в метасоматическом процессе.

На Южном палеофумарольном поле с щелочнополевошпатовыми метасоматитами связаны эксгальационные инкрустации нескольких типов. Во-первых, это корочки ди-

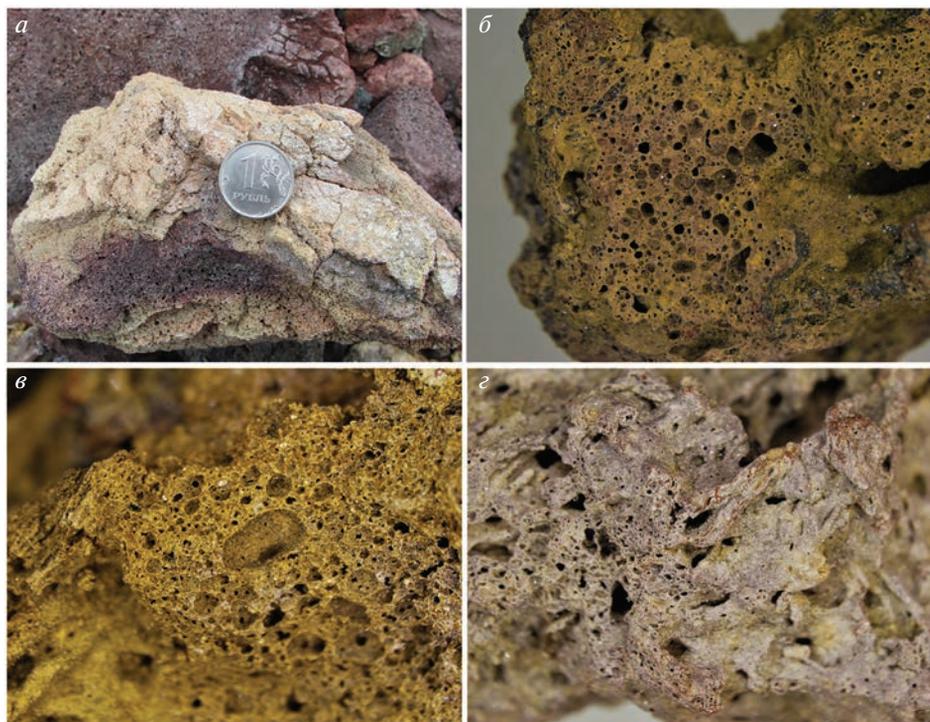


Рис. 12. Опализированная вулканическая бомба с Главного фумарольного поля Второго конуса Северного прорыва БТТИ (а) и развитые по базальтовому шлаку силикатные газовые метасоматиты с палеофумарольных полей конуса Высота 1004: (б) диопсид-эссенеитовые с корочкой гематита (Южное фумарольное поле), (в) фторфлогопитовые (Южное фумарольное поле), (г) санидин-фторфлогопитовые (Западное фумарольное поле).

Fig. 12. Opalized volcanic bomb from the Main fumarole field of the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE (a) and apobasaltic gas metasomatites from the paleofumarole fields of the Mountain 1004: (б) diopside-esseneite gas metasomatites with a hematite crust (Southern fumarole field), (в) fluorophlogopite gas metasomatites (Southern fumarole field), (г) sanidine-fluorophlogopite gas metasomatites (Western fumarole field).

опсида, анортита, гематита и фторапатита. Метасоматический полевой шпат (с разным содержанием Na) в таких образцах развит незначительно, а отдельные участки базальта здесь же замещены диопсид-эссенеитовым агрегатом. Инкрустации второго типа представлены скоплениями бесцветных кристаллов почти безжелезистого форстерита, иногда обросшие теноритом. Третий тип – гематит-теноритовые агрегаты, иногда со шпинелью, покрытые корочками гипергенных атакамита, хризоколлы и герарксутита (рис. 13, в). На Западном и Юго-Западном палеофумарольных полях полевошпатовые метасоматические агрегаты обрастают гематитом и фторфлогопитом.

Фторфлогопитовые и санидин-фторфлогопитовые газовые метасоматиты тоже встречаются на всех палеофумарольных полях Высоты 1004 (рис. 12, в, г). На Южном поле как метасоматические, так и инкрустирующие пустоты слюдяные агрегаты имеют густо-медово-желтый цвет, а на Западном и Юго-Западном полях они серебристо-белые или бледно-желтые. Щелочной полевой шпат, находящийся в сростаниях с фторфлогопитом, представлен здесь не только санидином, но и Na-санидином, содержащим 30–32 мол. % альбитового компонента (рис. 13, г). В эксгалиационных корочках на такой метасоматической породе среди слюдяных пластинок встречаются кристаллы форстерита и гематита.

Таблица 9. Химический состав исходных пироксенов ряда диопсид-авгит из базальта (1–3) и метасоматических пироксенов ряда диопсид-эссенеит с Южного палеофумарольного поля конуса Высота 1004 (4–9), Толбачинский дол, Камчатка

Table 9. Chemical composition of the primary pyroxenes of the diopside-augite series from basalt (1–3) and metasomatic pyroxenes of the diopside-esseneite series from the Southern paleofumarole field of the Mountain 1004 (4–9), Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	мас. %								
Na ₂ O	0.11	0.20	0.37	0.59	0.38	0.24		0.47	0.26
MgO	17.55	16.88	15.08	6.91	7.75	7.19	7.01	5.23	4.35
CaO	19.90	19.25	19.72	23.78	21.67	22.68	23.61	22.29	22.28
MnO	0.22	0.22	0.23	0.22	0.27	0.41	0.29	2.44	2.40
FeO	6.22	7.97	6.53		5.35	1.17	0.60		
Al ₂ O ₃	2.24	3.05	4.51	9.31	14.38	10.93	11.63	13.05	16.01
Cr ₂ O ₃	0.88		0.14						
Fe ₂ O ₃			1.00	19.62	7.64	18.82	20.10	20.13	20.60
SiO ₂	52.10	51.41	49.95	36.96	40.38	36.86	36.09	32.67	30.75
TiO ₂	0.53	0.76	1.12	1.50	0.70	0.59	0.51	1.95	2.00
Сумма	99.75	99.70	98.65	98.89	98.53	98.89	99.78	98.23	98.64
Формула в расчете на сумму всех катионов, равную 4									
Na	0.01	0.01	0.03	0.05	0.03	0.02		0.04	0.02
Ca	0.78	0.76	0.79	1.01	0.89	0.96	0.99	0.96	0.96
Mg	0.96	0.93	0.84	0.41	0.45	0.42	0.41	0.31	0.26
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.08
Fe ²⁺	0.19	0.24	0.20		0.17	0.04	0.02		
Al	0.01	0.03	0.07		0.21				
Cr	0.03								
Fe ³⁺			0.03	0.48	0.22	0.53	0.55	0.55	0.62
Ti	0.01	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.06
ΣM	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Si	1.91	1.90	1.87	1.46	1.56	1.46	1.42	1.31	1.24
Al	0.09	0.10	0.13	0.43	0.44	0.51	0.54	0.62	0.76
Fe ³⁺				0.11		0.03	0.04	0.07	
ΣT	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

Примечание. ΣM = Na + Ca + Mg + Mn + Fe + Al + Cr + Ti, ΣT = Si + Al.

Псевдоморфозы по магматическому оливину в палеофумарольных диопсид-эссенеитовых метасоматитах образованы энстатитом с включениями гематита и магнезиоферрита, а в щелочнополевошпатовых и фторфлогопитовых – диопсидом, клиноэнстатитом или, реже, хондритом в сопровождении гематита (Булах и др., 2023).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температуры образования газовых метасоматитов фумаролы Арсенатной

В нашем “эталонном” объекте – фумароле Арсенатной – пространственная смена типов газовых метасоматитов происходит в вертикальном разрезе снизу вверх в таком порядке: диопсид-эссенеитовые → гаюин-диопсидовые → анортклазовые → Na-санидиновые → санидиновые → высококремнистые. Некую отдельную (в аспекте зональности) ветвь представляют собой санидин-фторфлогопитовые и фторфлогопитовые газовые метасоматиты.

Вулканогенно-экспаляционные минералообразующие системы в целом принято считать очень нестационарными. В инкрустациях фумаролы Арсенатной (как и дру-

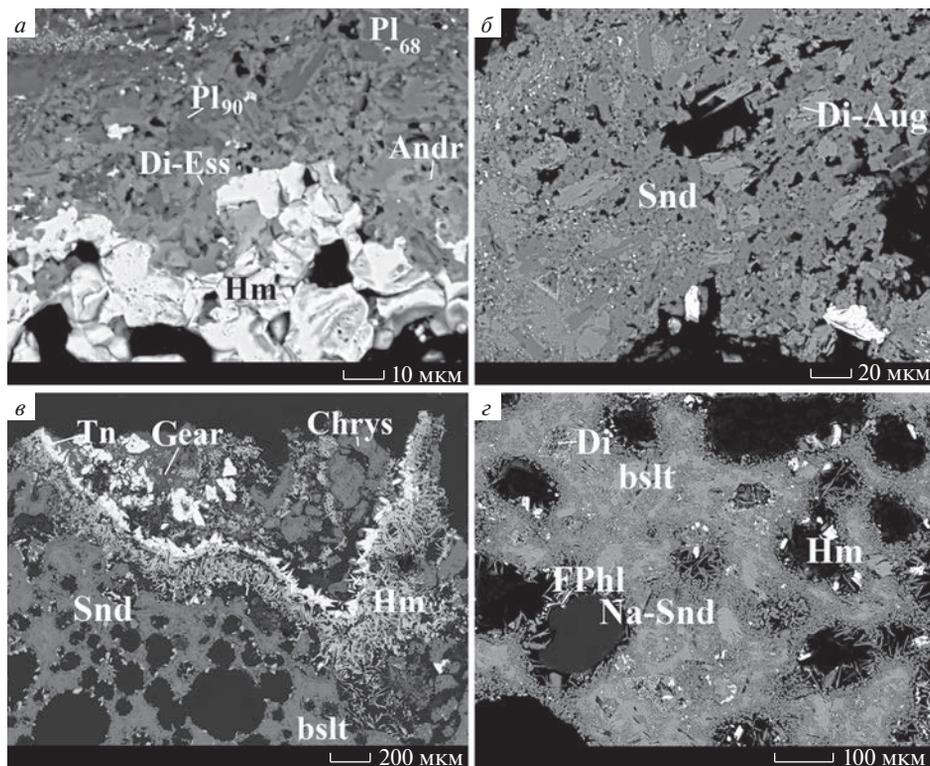


Рис. 13. Газовые метасоматиты из палеофумарол конуса Высота 1004: (а) апобазальтовый агрегат, образованный пироксенами ряда диопсид–эссенеит (Di-Ess) с включениями новообразованных анортита (Pl₉₀) и андрадита (Andr), а также реликтами лабрадора (Pl₆₈), под коркой гематита (Hm); (б) реликты магматического пироксена ряда диопсид–аугит (Di-Aug) в апобазальтовом агрегате санидина (Snd); (в) санидиновый агрегат с реликтами базальта (bslt), покрытый коркой из гематита, тенорита (Tn), хризоколлы (Chrys) и гeарксутита (Gear); (г) Na-санидин-фторфлогопитовый (Na-Snd, FPhl) апобазальтовый агрегат, заключающий полную псевдоморфозу диопсида (Di) по оливину. Полированные срезы. РЭМ-фотографии, изображенные в отраженных электронах.

Fig. 13. Gas metasomatites from paleofumarole fields of the Mountain 1004: (a) apobasalt aggregate consisting of pyroxenes of the diopside–esseneite (Di-Ess) series with inclusions of newly formed anorthite (Pl₉₀) and andradite (Andr), as well as labradorite relicts (Pl₆₈), under the hematite crust (Hm); (б) relics of magmatic pyroxene of the diopside–augite (Di-Aug) series in the apobasaltic sanidine aggregate (Snd); (в) sanidine aggregate with basalt relicts (bslt) under crust of hematite, tenorite (Tn), chrysocolla (Chrys) and gearksutite (Gear); (г) Na-sanidine–fluorophlogopite (Na-Snd, FPhl) apobasaltic aggregate enclosing a complete pseudomorphs of diopside (Di) after olivine. Polished sections. SEM (BSE) images.

гих активных фумаролах вулкана Толбачик) об этом свидетельствуют в первую очередь изменчивость химического состава и инверсия возрастных взаимоотношений минералов в одной и той же ассоциации. Тем не менее, на более высоком уровне – уровне минеральных ассоциаций газовых метасоматитов и сопутствующих эксгальционных корок – проявлена весьма отчетливая зональность, которая могла сформироваться, по нашему мнению, только в условиях относительно устойчивого температурного градиента.

В настоящее время максимальная температура, зафиксированная нашей исследовательской группой в фумарольных камерах Второго конуса Северного прорыва БТТИ (в т.ч. в фумароле Арсенатной), составляет 490–500 °С (данные измерений с помощью

Таблица 10. Химический состав санидина и Na-санидина из газовых метасоматитов Южного (1–8), Западного (9) и Юго-Западного (10–11) палеофумарольных полей конуса Высота 1004, Толбачинский дол, Камчатка

Table 10. Chemical composition of sanidine and Na-sanidine from gas metasomatites of the Southern (1–8), Western (9) and Southwestern (10–11) paleofumarole fields of the Mountain 1004, Tolbachik, Kamchatka

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	мас. %										
Na ₂ O		0.68	1.38	2.20	3.04	3.10	3.72	5.79	5.70	3.10	3.42
K ₂ O	15.07	15.92	13.99	13.79	12.17	9.86	8.98	9.24	5.72	11.87	10.76
CaO	0.29	0.07	1.30	0.60	0.59	1.41	2.18		2.16	0.35	0.63
CuO				0.35							
Al ₂ O ₃	18.70	17.73	18.26	18.65	19.09	17.85	19.21	22.64	20.01	19.02	18.73
Fe ₂ O ₃	2.66	1.53	2.36	0.77	0.72	1.07	1.15	0.74	1.58	0.95	0.96
SiO ₂	62.31	63.71	62.10	62.77	65.01	64.67	63.54	60.43	63.15	65.03	63.66
TiO ₂	0.50		0.16		0.16	0.24	0.17			0.09	
P ₂ O ₅						0.19	0.43	0.24			
As ₂ O ₅						0.18	0.41				
Сумма	99.53	99.64	99.55	99.13	100.78	98.57	99.79	99.08	98.32	100.41	98.16
	Формула в расчете на 8 атомов O										
Na		0.06	0.13	0.20	0.27	0.28	0.33	0.52	0.51	0.27	0.31
K	0.90	0.95	0.83	0.82	0.70	0.58	0.52	0.54	0.33	0.69	0.64
Ca	0.01	0.00	0.07	0.03	0.03	0.07	0.11		0.11	0.02	0.03
ΣA	0.91	1.01	1.03	1.05	1.00	0.93	0.96	1.06	0.95	0.98	0.98
Cu				0.01							
Al	1.03	0.98	1.01	1.03	1.02	0.97	1.03	1.23	1.08	1.02	1.02
Fe ³⁺	0.09	0.05	0.08	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03
Si	2.91	2.97	2.90	2.93	2.95	2.97	2.89	2.78	2.89	2.96	2.95
Ti	0.02		0.01		0.01	0.01	0.01			0.00	
P						0.01	0.02	0.01			
As						0.00	0.01				
ΣT	4.05	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.05	4.02	4.01	4.00
An	2	0	6	3	3	7	11	0	11	2	3
Ab	0	6	12	19	27	30	34	49	53	30	32

Примечание. ΣA = Na + K + Ca, ΣT = Al + Si + Fe + Cu + Ti + P + As.

хромель-алюмелевой термопары, регулярно проводившихся в период с 2012 по 2022 г.), но интенсивный газовый метасоматоз и кристаллизация большинства минералов в инкрустациях, скорее всего, происходили при более высоких температурах в первые годы после завершения БТТИ. Так, в 1976–1977 гг. газ некоторых фумарол Второго конуса даже у дневной поверхности был нагрет до 700 °С (Меняйлов и др., 1980). Микрограбен, где расположена фумарола Арсенатная, сформировался в его нынешнем виде только к 1980 году, и измерявшаяся там в устьях фумарол температура газа в то время достигала 400–500 °С (Вергасова, Филатов, 2016). В закрытых камерах на глубине свыше 1 м температурный режим тогда не измерялся, но наши оценки, в т.ч. основанные на изучении продуктов окислительного распада оливина (Булах и др., 2023), показывают, что закрытые полости, расположенные ниже 0.5–1 м от дневной поверхности, определенно прогрелись до температур не менее 600 °С, и далее вглубь температура еще повышалась. Наибольшие же температуры в глубинных полостях Арсенатной, скорее всего, достигали 850–900 °С: хотя на застывающих лавовых потоках температура фумарол может превышать 1000 °С (Zelenski et al., 2014), в нашем случае смешение вулканического газа с воздухом и некоторые потери тепла при подъеме газовой смеси к вершине шлакового конуса должны способствовать снижению температуры. Так или иначе, верхняя температурная граница газовой-метасоматического процесса однозначно лежит ниже температуры солидуса базальта.

Сейчас для фумаролы Арсенатной характерен значительный температурный градиент — около 200 °С на 1–1.5 м глубины, поэтому логичным будет предположить, что смена одних типов газовых метасоматитов другими в вертикальном разрезе происходила главным образом в результате постепенного охлаждения газовых струй по мере их движения к поверхности фумарольного поля. С ростом глубины температурный градиент, по-видимому, уменьшается, иначе поднимающийся из глубин конуса газовый поток не сохранил бы столь высокую температуру.

Попытаемся оценить температуры формирования тех или иных газовой-метасоматических парагенезисов косвенным путем. Отметим, что дать точные оценки в нашем случае достаточно трудно, поскольку большинство геотермометров разработаны для магматических или метаморфических систем, которые отличаются от рассматриваемой эксгальационной системы по целому ряду физико-химических параметров, и в первую очередь по давлению.

Санидиновые метасоматиты образуются, определенно, при температурах не менее 450–500 °С — при более низких значениях калиевый полевоый шпат (за исключением морских осадочных систем, где иначе действуют кинетические факторы) должен относиться к другой структурной модификации (Brown, Parsons, 1989; Сендеров, 1990; Боруцкий, 2010). На это же указывают наблюдения первых лет после завершения эруптивного процесса Северного прорыва БТГИ (Набоко, Главатских, 1983), согласно которым в результате переработки базальта фумарольным газом температурой до 500 °С возникали существенно фторидные, а не силикатные метасоматические агрегаты. Кристаллизация основного объема сопутствующих санидиновым метасоматитам инкрустаций происходит, по-видимому, приблизительно в той же температурной обстановке, о чем свидетельствуют широкая распространенность в эксгальационных корках санидина и “сильвинита” — твердого раствора (K, Na)Cl, для образования которого требуется температура >450 °С (Филатов, Вергасова, 2002).

Добавим, что наблюдаемые в зоне санидиновых метасоматитов проявления окислительного распада магматического оливина с образованием гематита (нижняя температурная граница данного процесса около 600 °С) (Булах и др., 2023) не противоречат этим оценкам: окислительный распад, по-видимому, происходил весьма быстро на ранних этапах активности фумарол, когда вулканическая порода была прогрета до наибольших температур; развитие же газовых метасоматитов требовало более длительного временного интервала и могло протекать по завершении “окисления” оливина.

Из изобарической диаграммы системы щелочных полевоых шпатов $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ (Brown, Parsons, 1989; Сендеров, 1990; Боруцкий, 2010) следует, что для появления Na-санидина с содержанием более 30% альбитового компонента требуются температуры не ниже 550 °С, а для анортоклаза состава $Or_{40}Ab_{60}$ — уже около 650 °С; эти данные позволяют приблизительно оценить диапазон формирования Na-санидиновых и анортоклазовых метасоматитов. Добавим, что в тех участках, где вкрапленники магматического оливина замещены клиноэнстатитом, газовой-метасоматический процесс, по-видимому, протекал при температурах ниже 600 °С — выше образуется ромбическая модификация $Mg_2[Si_2O_6]$ — энстатит (Smyth, 1974).

Поскольку гаюин-диопсидовые метасоматиты проявлены глубже по разрезу, чем обсуждавшиеся выше полевошпатовые, их формирование, скорее всего, происходило при температурах не менее 600–650 °С. Метасоматическая ассоциация диопсида и фельдшпатоидов с дополнительными анионами характерна для месторождений лазурита Прибайкальской и Бадахшанской лазуритоносных провинций. Агрегаты, состоящие из диопсида, лазурита, содалита/гаюина, иногда со скаполитом, нефелином и апатитом, там наблюдаются в эндоконтактах будин альбитизированных алюмосиликатных (кварц-полевошпатовых) пород с кальцифирами (Коржинский, 1957; Юргенсон, Сухарев, 1984; Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001). Температура формирования данной ассоциации в таких объектах оценивается в 550–750 °С (Faryad, 1999; Янсон, Пономарева, 2001), что вполне согласуется с нашими предположениями о диапазоне, в котором протекало развитие гаюин-диопсидовых метасоматитов, хотя обстановку минералообразования в нашей эксгальационной системе, конечно, нельзя

считать идентичной той, что существует при контактово-метасоматическом процессе (в первую очередь, в силу различий в давлении).

Плаггиоклаз-пироксеновые агрегаты, похожие на те, что развиты в глубинных зонах фумаролы Арсенатной, описаны в некоторых малоглубинных (что сближает их в части низкого давления с нашими объектами) скарновых проявлениях в западной части Румынских Карпат (Pascal et al., 2005). Диопсид и битовнит (Ap_{80}), находящиеся в тесном сростании друг с другом, там развиваются по кристаллам плаггиоклаза состава Ap_{40-60} в зоне эндоконтакта диоритов с кальцитовыми мраморами; в сторону карбонатных пород эти сростки сменяются агрегатом обогащенного Al диопсида, содержащего по 17–18% эссенейтового и кушироитового компонентов, т.е. весьма похожего по составу на наш метасоматический пироксен. В тех же объектах в виде включений в волластонит-гроссуляровых скарнах обнаружен высокоглиноземистый клинопироксен, содержащий в сумме до 72% указанных миналов. Вообще же кальциевый пироксен метасоматического происхождения, содержащий 25–50 а. ф. Al в тетраэдрической координации и, соответственно, такое же количество компенсационных высокозарядных катионов в позициях M – фассаит, – сравнительно часто встречается в малоглубинных скарнах (Гинзбург, 1972). Его кристаллизацию относят к самому раннему этапу скарнообразования при температурах 750–800 °С (Александров, 1990; Pascal et al., 2005). В условиях низкого, по сути, атмосферного (как и в фумаролах Толбачика) давления богатый кушироитовым компонентом клинопироксен образуется при пирометаморфизме в т.н. парабазальтах – продуктах плавления (>900 °С) карбонатсодержащих песчаников, алевролитов, глинистых сланцев (Сокол и др., 2005). Искусственным путем при атмосферном давлении он получен путем медленной кристаллизации из расплава смеси оксидов Al, Si, Mg и Ca (при 1100 °С); при этом вместе с пироксеном, содержащим более 40 мол. % $CaAl[AlSiO_6]$, среди продуктов синтеза отмечен и анортит (Цветков, 1951). Таким образом, достаточно большая доля кушироитового компонента в метасоматическом пироксене диопсид-эссенейтовых газовых метасоматитов указывает на весьма высокотемпературную обстановку их формирования. Парагенетическая ассоциация волластонита и гранатов ряда андрадит-гроссуляр, которая наблюдается в инкрустациях, связанных с этим типом газовых метасоматитов, типична для известковых скарнов, но там она формируется при $T < 600$ °С, поскольку при больших температурах и значительной активности CO_2 в обстановке повышенного давления кальциевые силикаты неустойчивы и легко разлагаются с образованием кальцита (Александров, 1990). При атмосферном давлении в условиях высоких температур карбонаты не образуются (CO_2 не фиксируется в твердой фазе), поэтому кальциевые гранаты и волластонит в этом случае вполне могут кристаллизоваться в более высокотемпературном диапазоне. Так, в фумарольных эксгаляциях вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильский архипелаг) эти силикаты отмечены в зонах с температурой 700–900 °С (Ganino et al., 2019).

Если обобщить сказанное, то приблизительные диапазоны температур формирования газовых метасоматитов таковы: выше 600–650 и до ~850–900 °С – гаюин-диопсидовые и диопсид-эссенейтовые, 550–650 °С – Na-санидиновые и анортклозвые, 450–550 °С – санидиновые.

Температуры образования фторфлогопитовых газовых метасоматитов оценить сложно. Фумарольный фторфлогопит Ti-содержащий, однако применять геотермометр из работы (Nengy et al., 2005), основанный на изменении соотношений между количеством Ti и величиной магнезиальности Mg : $(Mg + Fe^{2+})$ в зависимости от температуры, представляется не очень корректным: во-первых, он разработан для метапелитов, сформировавшихся в условиях 4–6 кбар, а в рассматриваемой нами системе давление, по сути, атмосферное; во-вторых, если все железо в составе слюды считать трехвалентным (благодаря высокоокислительной обстановке в эксгаляционной системе), то магнезиальность эксгаляционного фторфлогопита формально всегда будет равна 100%. Достоверно можно только сказать, что, поскольку с фторфлогопитовыми газовыми метасоматитами в фумароле Арсенатной связаны скопления “сильвинита”, температура образования этих метасоматитов не ниже 450 °С.

Отметим также, что в настоящее время в зонах диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов температура составляет около 500 °С, однако развития санидиновых агрегатов там не наблюдается (как не отмечается и смена минеральных ассоциаций в инкрустациях). Скорее всего, при том незначительном количестве глубинной парогазовой составляющей, какое сейчас фиксируется в фумарольном газе Второго конуса (<1 об. % кислотных компонентов, остальное – нагретый воздух: Zelenski et al., 2011), метасоматический процесс практически затухает, поэтому мы и не можем наблюдать его развитие.

ХИМИЗМ ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФУМАРОЛЕ АРСЕНАТНОЙ

Зона диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов

Развитие наиболее высокотемпературных диопсид-эссенеитовых газовых метасоматитов сопровождается обеднением породы кремнеземом, существенным обогащением ее кальцием и практически полным выносом Na (табл. 11, 12).

Главным источником Al для образующегося высокоглиноземистого пироксена-II, очевидно, является плагиоклаз. При замещении пироксеном-II мелких индивидов лабрадора на начальной стадии процесса высвобождается некоторое количество глинозема, за счет которого более крупные кристаллы лабрадора частично замещаются анортитом. Анортит выступает “промежуточным” концентратором алюминия; затем этот плагиоклаз тоже вытесняется пироксеном-II. В целом, содержание Al в породе в ходе данного метасоматического процесса практически не меняется; то же справедливо и для Fe: оно не выносятся, а только окисляется, переходит в трехвалентную форму.

Поверх этих газовых метасоматитов в разных участках кристаллизуются инкрустации, обогащенные либо кальцием (ассоциация волластонит + андрадит + повеллит), либо магнием (магнезиоферрит + форстерит + шпинель), либо и тем и другим (корки диопсида). Если в составе газово-метасоматического агрегата доля Ca может увеличиваться в том числе за счет выноса Na и Si, то для формирования инкрустаций кальциевых минералов определенно требуется привнос Ca фумарольным газом. Концентрация Mg в метасоматите сколь-нибудь значимо понижается относительно исходной породы только в том случае, если последняя представлена магнезиальными базальтами умеренной щелочности (I тип). Поскольку данный тип базальта является преобладающим в глубине Второго конуса (Большое..., 1984), то он, вероятно, и служит основным источником Mg для высокомагнезиальных инкрустаций обсуждаемой зоны. Мобилизация магния из базальта других типов может происходить за счет процессов замещения вкрапленников оливина энстатитом или диопсидом.

Зона гаюин-диопсидовых газовых метасоматитов

Здесь продолжается привнос вулканическим газом Ca: концентрация этого элемента в метасоматите повышена относительно исходного базальта (табл. 11, 12), а в свободном пространстве кристаллизуются мощные и обширные корки ангидрита. Как в метасоматические фазы, так и в минералы инкрустаций начинает входить Na, и начальное изменение магматического лабрадора протекает иначе, чем ниже по разрезу – с развитием плагиоклаза более кислого по сравнению с исходным.

Железо из породы частично выносятся, хотя существенное его количество все еще входит в метасоматический пироксен. Содержание SiO₂ в этих метасоматитах выше, чем в диопсид-эссенеитовых, но несколько пониженное по отношению к базальтам. Концентрации Mg и Al, как и в предыдущем случае, остаются на одних и тех же уровнях.

Зона анортитовых/Na-санидиновых газовых метасоматитов

В метасоматическом агрегате здесь концентрируются одновременно калий и натрий, причем доля калия постепенно возрастает вверх по разрезу фумаролы. Кальций, магний и железо полностью выносятся (табл. 11, 12). Мобилизованные из базальта

элементы фиксируются в инкрустациях этой же зоны. Стоит отметить, что распределение щелочноземельной минерализации на стенках полостей весьма неравномерное: так, в касситерит-гематитовых корках (достаточно обширных: до сотен см²) зачастую полностью отсутствуют собственные фазы Mg, а Ca входит только в ангидрит или не очень обильный гаюин.

Концентрации Al и Si в полевошпатовых метасоматитах выше, чем в исходном базальте (табл. 11); вероятно, обогащение этими элементами (особенно Al) происходит преимущественно за счет выноса щелочноземельных металлов и железа.

Зона санидиновых газовых метасоматитов

Здесь натрий почти не входит в метасоматический полевой шпат, уступая место калию, и при изменении породы активно выносятся из нее вместе с Ca, Mg и Fe (табл. 11, 12).

Метасоматическое преобразование базальта начинается с развития по магматическому пироксену-I, в данном случае наименее устойчивому, фазы кремнезема (предположительно кристобалита). При последующем замещении лабрадора санидином в условиях привноса газом калия появляется избыток алюминия, за счет реакции которого с высвобожденным из пироксена SiO₂ тоже образуется санидин. Кроме того, базальт в этой зоне фумаролы Арсенатной обычно содержит много нераскристаллизованного стекла, и оно тоже участвует в газово-метасоматическом процессе. В стекле из наших образцов атомное соотношение Si : Al в среднем приблизительно равно 3 : 1 (химические анализы стекла см.: Булах и др., 2023), что близко к таковому в калиевом полевошпате, так что для развития санидина за счет стекловатой матрицы не требуются дополнительные источники Si и Al. Таким образом, в зависимости от количества в исходной породе стекла и пироксена санидиновый агрегат приобретает разные текстурные особенности: в случае гиалопилитовой и гиалиновой структуры основной массы базальта калиевый полевой шпат развивается главным образом по измененному стеклу, и метасоматит выглядит однородно-микропористым, а в образцах базальта с микролитовой или интерсертальной структурой — путем замещения и обрастания микролитов лабрадора, так что газово-метасоматическая порода получается состоящей из хорошо различимых кристаллов санидина, как было показано выше.

Фторфлогопитовые газовые метасоматиты

Эти газовые метасоматиты не имеют собственной выраженной зоны в вертикальном разрезе фумаролы и, предположительно, могут развиваться как по базальту, так и по санидиновым газовым метасоматитам. По сравнению с базальтами фторфлогопитовая метасоматическая порода значительно обогащена не только калием, но и магнием: содержание MgO (26.2 мас. %) в ней почти в три раза выше, чем в магнезиальном базальте (табл. 11). Поры и поверхность обломков шлака здесь тоже инкрустированы обильным фторфлогопитом, так что минералообразование в этих участках фумарольных камер, по-видимому, происходит за счет привноса Mg. Валовые концентрации SiO₂ и Al₂O₃ понижаются по сравнению с исходной породой, но эти компоненты, скорее всего, перераспределяются на месте, участвуя в образовании слюдяных инкрустаций.

Высококремнистые газовые метасоматиты

Высококремнистые метасоматиты сменяют санидиновые и могут развиваться в т.ч. за счет них. В результате метасоматического процесса исходная порода теряет большинство компонентов, за исключением SiO₂, Al₂O₃ и TiO₂ (глинозем с понижением температуры тоже выносятся — в опаловых корках его нет). Вынесенные Na, Mg и Ca фиксируются в минералах инкрустаций или рассеиваются.

Таблица 11. Средние химические составы базальтов БТТИ (Большое..., 1984), а также диопсид-эссенеитовых, гаюин-диопсидовых, Na-санидиновых, санидиновых и фторфлогопитовых газовых метасоматитов fumarole Арсенатной (без учета оливина и продуктов его изменения), Второй конус Северного прорыва БТТИ, Толбачинский дол, Камчатка

Table 11. Average chemical compositions of basalts of the GTFE (Bolshoe..., 1984), as well as diopside-esseneite, haüyne-diopside, Na-sanidine, sanidine and fluorophlogopite gas metasomatites of the Arsenatnaya fumarole (excluding olivine and its products of change), the Second cone of the Northern Breakthrough of the GTFE, Tolbachik, Kamchatka

	Базальты БТТИ (Большое..., 1984)				Газовые метасоматиты fumarole Арсенатной, Второй конус Северного прорыва БТТИ				
	I	II	III	IV	диопсид-эссенеит.	гаюин-диопсид.	анортоткл.-Na-санидин.	санидин.	фтор-флог.
	мас. %								
Na ₂ O	2.6	3.0	3.4	3.1	0.1	7.4	7.7	0.3	0.4
<i>SD</i>	(0.30)	(0.34)	(0.23)	(0.30)	(0.13)	(0.32)	(1.57)	(0.16)	(0.15)
K ₂ O	1.2	1.5	1.9	1.8		0.4	5.1	14.5	11.0
<i>SD</i>	(1.22)	(1.49)	(1.88)	(1.77)		(0.36)	(1.84)	(0.33)	(1.35)
CaO	10.1	9.6	8.7	8.9	24.2	14.2	0.9	0.4	0.1
<i>SD</i>	(0.81)	(0.47)	(0.57)	(0.59)	(0.71)	(0.73)	(0.15)	(0.14)	(0.09)
MgO	9.4	7.7	4.9	6.0	7.4	6.6			26.2
<i>SD</i>	(0.69)	(0.37)	(0.46)	(0.86)	(1.60)	(0.36)			(1.92)
MnO	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3			
<i>SD</i>	(0.03)	(0.02)	(0.05)	(0.14)	(0.12)	(0.15)			
Al ₂ O ₃	14.4	15.1	17.3	15.9	16.2	16.2	20.7	21.2	12.0
<i>SD</i>	(0.66)	(0.55)	(0.90)	(0.93)	(1.02)	(0.85)	(0.53)	(0.51)	(1.22)
Fe ₂ O ₃ *	10.2	10.6	10.2	10.7	12.5	3.0	0.8	0.4	0.8
<i>SD</i>	(0.70)	(0.83)	(0.79)	(0.63)	(0.87)	(0.74)	(0.31)	(0.33)	(1.36)
SiO ₂	50.0	50.3	50.8	50.5	37.8	46.2	64.0	58.8	41.0
<i>SD</i>	(0.56)	(0.83)	(0.57)	(0.54)	(0.82)	(0.45)	(0.86)	(0.60)	(1.37)
TiO ₂	1.2	1.4	1.5	1.5	1.5	0.5	0.1	0.1	1.0
<i>SD</i>	(1.22)	(1.41)	(1.54)	(1.51)	(1.03)	(0.78)	(0.04)	(0.05)	(1.25)
P ₂ O ₅	0.3	0.4	0.4	0.4		0.1	0.3	0.7	0.2
<i>SD</i>	(0.11)	(0.10)	(0.11)	(0.11)		(0.06)	(0.08)	(0.15)	(0.15)
As ₂ O ₅							0.3	3.6	0.1
<i>SD</i>							(0.33)	(8.22)	(0.25)
SO ₃						5.0			
<i>SD</i>						(0.69)			
F									7.6
<i>SD</i>									(0.99)
-O=F ₂									-3.3
Сумма	99.6	99.8	99.3	99.0	99.9	99.9	99.9	100.0	100.0

Примечание. Базальты: I – магнезиальной умеренной щелочности, II – магнезиальный промежуточный, III – субщелочной глиноземистый, IV – глиноземистый промежуточный. *SD* – среднеквадратичное (стандартное) отклонение (standard deviation). * Для анализов из литературы содержание железа дано в виде FeO + Fe₂O₃. Пустая клетка означает содержание компонента ниже предела обнаружения. Для газовых метасоматитов составы получены с помощью расфокусированного электронного пучка (площадка 25 × 25 мкм) и усреднены по 4–7 анализам, выполненным в разных образцах.

Добавим, что разные газово-метасоматические парагенезисы, сменяющие друг друга в вертикальном разрезе fumarole, можно условно рассматривать как фации единой “фумарольной” метасоматической формации.

Метасоматический процесс в фумарольной обстановке осуществляется путем диффузии компонентов из вулканического газа в породу и в обратном направлении. Здесь не образуются явные метасоматические колонки с резкими границами между зонами, какие характерны для большинства эндогенных метасоматитов, тем не менее на микроуровне внутри каждой из “фаций” можно заметить развитие своеобразной зональ-

Таблица 12. Изменение состава породы при формировании разных типов апобазальтовых газовых метасоматитов
Table 12. Composition changes in basalt when gas metasomatites of different types form

Главные минералы исходного базальта	Типы газовых метасоматитов	Привносимые компоненты	Главные минералы метасоматитов	Выносимые компоненты
пироксен-I ₂₊ ⁺ Ca _{0,8} Mg _{0,8} Fe _{0,25} Fe _{0,15} ³⁺ [Si _{1,85} Al _{0,15} O ₆] + лабрадор Ca _{0,65} Na _{0,35} [Al _{1,65} Si _{2,35} O ₈]	Диопсид-эссенеитовые	Ca	Пироксен-II Ca _{1,0} Mg _{0,4} Fe _{0,4} ³⁺ [Si _{1,4} Al _{0,6} O ₆] ± анортит Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	Na, Si
	Гаюин-диопсидовые	Na, Ca, SO ₃	Пироксен-II Ca _{1,0} Mg _{0,7} Fe _{0,3} ³⁺ [Si _{1,7} Al _{0,3} O ₆] + гаюин Na ₆ Ca ₂ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄](SO ₄) ₂ ± олигоклаз Ca _{0,2} Na _{0,8} [Al _{1,2} Si _{2,8} O ₈]	Si, Fe
	Анортклавовые/На-санидиновые	K, Na	Na-санидин K _{0,5} Na _{0,5} [AlSi ₃ O ₈] ± олигоклаз Ca _{0,2} Na _{0,8} [Al _{1,2} Si _{2,8} O ₈]	Ca, Mg, Fe
	Санидиновые	K	Санидин K[AlSi ₃ O ₈] ± кристобалит SiO ₂	Na, Ca, Mg, Fe
	Фторфлогопитовые	K, Mg, F	Фторфлогопит KMg ₃ [AlSi ₃ O ₁₀]F ₂ ± санидин K[AlSi ₃ O ₈]	Na, Ca, Fe, Si

ности, пусть и не очень отчетливой. Она проявлена в последовательном изменении химического и минерального состава породы в зависимости от степени ее переработки вулканическим газом; это выражается прежде всего в появлении и последующем исчезновении плагиоклазов различного состава в существенно пироксеновых типах газовых метасоматитов, энстатитоподобной фазы (замещающей пироксены ряда диопсид-авгит) – в Na-санидиновых, кристобалита – в санидиновых. Подобное постепенное уменьшение числа фаз по мере роста интенсивности преобразования породы, т.е. от фронта замещения к тыловым зонам, с формированием в конечном счете мономинерального агрегата, согласно теории Д.С. Коржинского, является характерной особенностью метасоматических процессов в целом и связано с последовательным переходом компонентов из инертного состояния во вполне подвижное (Коржинский, 1969).

ПОВЕДЕНИЕ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ (НА ПРИМЕРЕ ФУМАРОЛЫ АРСЕНАТНОЙ)

Прежде чем рассматривать поведение различных элементов в нашей системе, приведем краткие общие сведения об особенностях переноса вещества в вулканическом газе. Для того, чтобы условно охарактеризовать подвижность химических элементов в высокотемпературном газе, принято использовать понятие *летучесть* (*volatility*) – способность элемента в той или иной форме находиться в газовой фазе (Bernard, Le Guern, 1986; Symonds et al., 1987; Symonds, Reed, 1993; Korzhinsky et al., 1996; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013, 2014; Chaplygin et al., 2016; Renggli, Klemme, 2020). Для оценки летучести и форм переноса элементов используют *фактор обогащения* газа данным компонентом, или *фактор концентрации* (EF – *enrichment factor*), который определяется по формуле: $EF_x = (C_x/C_r)_{\text{газ}} : (C_x/C_r)_{\text{порода}}$, где C_x – концентрация конкретного элемента, C_r – концентрация эталонного элемента с низкой летучестью (Zoller et al., 1974). Наибольшие величины фактора обогащения в температурном диапазоне 500–1100 °С характерны для галогенов, халькофильных и некоторых сидерофильных элементов, наименьшие – для Mg, Ca, Al, Ti, REE. Конкретные значения EF одного и того же элемента различаются в разных эксгаляционных системах и зависят от температуры, состава газа и типа вулканической породы. Для вулканического газа Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. с температурой около 1060 °С расчетные величины $\lg(EF)$ для петрогенных элементов таковы (в порядке увеличения): Mg – 0.00 (в данной работе он был выбран эталонным элементом для расчета EF), Ti – 0.02, P – 0.34, Ca – 0.38, Al – 0.42, Fe – 0.61, Mn – 0.83, Si – 0.93, Na – 2.37, K – 2.55; для сравнения: $\lg(EF)$ для S в том же газе составляет 7.13, для Cl – 5.98, F – 5.49, As – 5.01, Cu – 3.31, Zn – 3.04, Sn – 3.14 (Zelenski et al., 2014).

На примере фумаролы Арсенатной выделим основные черты поведения элементов, непосредственно участвующих в газовой-метасоматическом процессе.

Кремний в процессе формирования газовых метасоматитов выносятся из самых высокотемпературных зон и начинает накапливаться в новообразованной породе вверх по разрезу по мере остывания минералообразующего “флюида”, так что наиболее высококремнистые метасоматиты развиваются в верхних частях фумарольной системы. Для разнообразных силикатов, кристаллизующихся в полостях, источником Si могут быть как глубинные горизонты фумаролы, так и первичный вулканический газ, который несет сравнительно много этого элемента в форме SiO_2 , SiF_4 и SiCl_4 (Чураков и др., 2000).

Накопление в метасоматитах *натрия* – щелочного металла, обладающего значительной летучестью, – происходит в зонах гаюин-диопсидовых и анортоклазовых/Na-санидиновых метасоматитов, т.е. в температурном диапазоне ~550–750 °С; в других обстановках он является подвижным компонентом и активно выносится из породы. Начиная с зоны гаюин-диопсидовых метасоматитов собственные минералы Na образуют значительные скопления в инкрустациях.

Калий (обычно характеризующийся еще более высоким EF по сравнению с Na) начинает входить в метасоматические фазы (а именно – в анортоклаз) при температурах

около 650 °С и затем по мере охлаждения газа становится одним из главных видообразующих катионов в минералах метасоматитов и сопутствующих эксгалационных инкрусций.

Обогащение газовых метасоматитов кальцием — щелочноземельным металлом с весьма низкой летучестью — происходит только в наиболее высокотемпературной обстановке (>650 °С). Приблизительно в тех же условиях (возможно, с чуть более низкой границей по температуре) за счет привноса Са возникает богатая этим элементом эксгалационная минерализация. При снижении температуры начинается вынос этого компонента из породы, а в инкрусциях число и объемное содержание Са-содержащих минералов заметно снижается, и образуются они уже, очевидно, в основном за счет мобилизованного из базальта, а не привнесенного газом кальция. Последний вывод хорошо подтверждается данными, полученными на других вулканах: в естественных фумарольных камерах обильная кальциевая минерализация возникает в самых разных по температуре условиях (Stoiber, Rose, 1974; Africano et al., 2003; Jakobsson et al., 2008; Чаплыгин, 2009; Balić-Žunić et al., 2016), тогда как при проведении экспериментов по кристаллизации возгонов из вулканического газа *in situ* собственные фазы Са (чаще всего это ангидрит, флюорит, волластонит) появляются только в наиболее высокотемпературных частях (выше 550–600 °С) трубок-газоприемников (Symonds, 1993; Taran et al., 2001), причем далеко не всегда (см., например: Bernard, Le Guern, 1986; Africano et al., 2002). Кальций, предположительно, переносится в вулканическом газе главным образом в виде летучих хлоридных комплексов и сульфатного аэрозоля (Symonds et al., 1987; Чураков и др., 2000; Zelenski et al., 2013); активное участие последнего в эксгалационном минералообразовании в нашем случае косвенно подтверждается формированием мощных ангидритовых корок в глубинных фумарольных полостях.

Магний принято считать практически нелетучим элементом с близким к нулю коэффициентом обогащения вулканического газа (Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2013, 2014). В экспериментах с трубками образование его собственных фаз до сих пор не отмечалось, и, хотя в анализах газовых конденсатов обычно все же присутствует некоторое количество этого элемента (Меняйлов и др., 1980; Symonds, Reed, 1993; Zelenski et al., 2013; Chaplygin et al., 2016), предполагается, что он переносится только в составе мельчайших частиц вулканической породы (Zelenski et al., 2013). По другим данным, полученным на основании результатов термодинамического моделирования (Чураков и др., 2000), газовый транспорт магния при температуре ниже 900 °С возможен в форме $MgCl_2$. В наших диопсид-эссенеитовых и гаюин-диопсидовых метасоматитах концентрация Mg по сравнению с исходной породой фактически не меняется, тем не менее, в некоторых участках фумаролы Арсенатной эти метасоматиты покрыты высокомагнезиальными минеральными корками, состоящими из форстерита, диопсида, магнезиоферрита, а на отложения ангидрита в этой же высокотемпературной зоне нарастают арсенаты, ванадаты и бораты с видообразующим Mg. Возможно, одним из значимых источников магния для кристаллизации этих сублиматов являются богатые оливином магнезиальные базальты умеренной щелочности (см. табл. 11), слагающие стенки газоподводящих каналов в шлаковом конусе. При формировании полевошпатовых метасоматитов в средних зонах фумаролы Арсенатной магний, как и кальций, полностью выносятся из породы и концентрируется в арсенатах, сульфатах, оксидах и фторфлогопите. Здесь также стоит отметить неравномерное распределение эксгалационной магнезиальной минерализации: например, в достаточно обширных (до сотен см²) участках, покрытых корками гематита и касситерита, собственных минералов Mg практически нет, тогда как из породы под этими инкрусциями данный компонент оказывается вынесен. И, конечно, особое внимание привлекают самые высокомагнезиальные газовые метасоматиты — фторфлогопитовые. К условиям их формирования вернемся ниже, а пока отметим, что приведенные наблюдения свидетельствуют в пользу того, что осязательный газовый транспорт магния все же имеет место при фумарольном процессе.

Алюминий, тоже характеризующийся низкой летучестью, в газово-метасоматическом процессе малоподвижен. На это указывают в том числе крайне низкие концентрации алюминия в минералах, замещающих оливин базальта — даже слюды в апооливино-

вых псевдоморфозах почти безглиноземистые. В то же время, собственные минералы Al (полевые шпаты, фторфлогопит, Al-шпинелиды) довольно широко распространены в инкрустациях как сублиматы, так что его перенос фумарольным газом в нашей системе очевиден. При температурах ниже 800 °С газовый транспорт Al возможен в форме $KAlF_4$ или $NaAlF_4$ (Чураков и др., 2000).

Железо в значимых количествах входит в состав метасоматических силикатов, как и магний, в наиболее высокотемпературных нижних зонах фумаролы, а также в участках развития слюдяных апобазальтовых агрегатов и псевдоморфоз по оливину. Главной особенностью поведения этого элемента в высокоокислительной фумарольной среде является тенденция к окислению — от Fe^{2+} до Fe^{3+} , что, в частности, способствует вытеснению железистых магматических пироксенов членами ряда диопсид-эссенеит. Преобладающая форма нахождения железа в инкрустациях во всех зонах фумарол — оксидная (гематит, местами Fe^{3+} -шпинелиды), но при замещении микролитовой и стекловатой матрицы базальта возникающая эмульсионная вкрапленность гематита не сохраняется: происходит перераспределение и затем собирательная перекристаллизация этого минерала, приводящая к образованию скоплений (корочек, щеток кристаллов) этого минерала в пустотах и осветлению метасоматического силикатного агрегата. Значительная часть железа для формирования инкрустаций, очевидно, привносится фумарольным газом (вероятно, в форме хлорида: Чураков и др., 2000). Коэффициент обогащения фумарольного газа для этого элемента обычно сравнительно мал [$lg(EF) < 1$], но в вулканических возгонах (в т.ч. в используемых в экспериментах *in situ* трубках) те или иные минералы железа всегда присутствуют в большом количестве (Symonds et al., 1987, 1992; Africano et al., 2002; Zelenski et al., 2013, 2014).

Еще два петрогенных элемента с малыми коэффициентами обогащения вулканического газа — *титан* и *фосфор* — играют подчиненную роль при газово-метасоматическом процессе. Мобилизация из породы фосфора происходит при развитии наиболее высокотемпературных существенно пироксеновых газовых метасоматитов (табл. 11); в этих же зонах P интенсивно концентрируется в инкрустациях, образуя собственные минералы (прежде всего, фторапатит) или замещая As^{5+} и V^{5+} в арсенатах и ванадатах. Выше по разрезу он накапливается в щелочнополевошпатовых метасоматических агрегатах, но перестает быть видообразующим элементом в эксгальционных корках. Поведение титана иное: интенсивность его выноса из породы, напротив, возрастает по мере снижения температуры. Обратим внимание, что при развитии фторфлогопитовых метасоматитов Ti снова начинает концентрироваться в апобазальтовом агрегате.

В целом, если исключить из рассмотрения фторфлогопитовые метасоматиты, то можно видеть, что от наиболее высокотемпературных нижних горизонтов фумаролы Арсенатной к менее “горячим” верхним зонам набор главных катионов породообразующих силикатов и алюмосиликатов (без учета элементов в тетраэдрической координации) газовых метасоматитов меняется в такой последовательности: $Ca + Mg + Fe + Al \rightarrow Na + Ca + Mg + Fe \rightarrow Na + K \rightarrow K$. Этот ряд вполне согласуется с различиями в степени летучести элементов в вулканическом газе: в наиболее высокотемпературных обстановках в метасоматитах концентрируются элементы с самыми низкими величинами EF, а по мере падения температуры при подъеме газа к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы. К мобилизации Ca и Mg из базальта в “среднетемпературных” зонах полевошпатовых метасоматитов приводит, вероятно, значительное снижение концентрации этих элементов в остывающем фумарольном газе по мере падения температуры, в результате чего начинается диффузия катионов из области большей концентрации в область меньшей, т.е. из породы в газ.

Изменение химических потенциалов разных элементов возможно объяснить также вариациями кислотности/основности минералообразующей среды: повышение кислотности способствует выносу из породы оснований — CaO, MgO, FeO, — и обогащению ее кислотными и амфотерными компонентами, такими как SiO_2 и Al_2O_3 , тогда как в условиях низкой кислотности происходит обратный процесс (Коржинский, 1960; Метасоматизм..., 1998). Надо отметить, что данный параметр минералообразова-

ния характеризует водные системы, и в нашем случае его рассмотрение требует осторожности, поскольку содержание воды и вообще водородсодержащих соединений в фумарольном газе Второго конуса Северного прорыва БТТИ составляет лишь первые объемные проценты (Меняйлов и др., 1980). Тем не менее, очевидно, что магматогенная парогазовая составляющая при фумарольном метасоматическом процессе играет далеко не последнюю роль, следовательно, кислотно-основное взаимодействие здесь тоже имеет место. С такой позиции обстановка формирования минеральных парагенезисов пироксен-содержащих газовых метасоматитов соответствует среде с повышенной основностью, свидетельством чего являются существенное обеднение породы кремнеземом и “вытеснение” кремния алюминием из тетраэдрических позиций в пироксене. Процесс развития гаюин-диопсидовых метасоматитов имеет еще и отчетливо выраженный щелочной характер. Появление щелочнополевошпатовых метасоматитов сопровождается некоторым повышением кислотности среды, в результате чего начинается активный вынос из породы Ca, Mg и Fe, а при формировании фторфлогопитовых метасоматитов кислотность снова снижается, на что указывает обогащение метасоматитов магнием и замещение кварца (в кварцитовом ксенолите – см. выше) диопсидом и санидином; общий тренд процесса при этом остается щелочным. В образовании более низкотемпературных высококремнистых газовых метасоматитов, переходящих на поверхности фумарольного поля в корки опала, участвует “флюид” с повышенной кислотностью, так что выносу подвергаются все компоненты, кроме SiO_2 , TiO_2 и, частично, Al_2O_3 .

Фторфлогопитовые газовые метасоматиты, как уже говорилось, не удастся рассматривать в рамках складывающейся модели последовательной смены разных типов метасоматического изменения породы под влиянием температурного градиента. Главные особенности этих метасоматитов – отсутствие четкого положения в вертикальном разрезе фумаролы, неравномерное распределение их тел в пространстве фумарольной системы и высокие концентрации элементов, сильно различающихся по степени летучести (Mg и K). Нами отмечена пространственная связь между этими существенно слюдяными газовыми метасоматитами и инкрустациями “сильвинита”. По-видимому, она не случайна. Из данных изучения процессов минералообразования в фумаролах известно, что количественные соотношения между сульфатами и хлоридами щелочных металлов в эксгальационных отложениях определяются пропорцией $\text{SO}_2 : \text{HCl}$ и фугитивностью кислорода в вулканическом газе (Oskarsson, 1981; Symonds et al., 1993; Taran et al., 2001). Если в фумаролах восстановительного типа галит и сильвин кристаллизуются совместно с сульфатами даже при большом количестве в системе SO_2 , то в высокоокислительной обстановке, при фугитивности кислорода выше куприт-теноритового буфера, их появление требует существенного преобладания в газе HCl над SO_2 ; так, например, в фумаролах окислительного типа на вулкане Колима (Мексика) K-Na хлориды не образуются (Taran et al., 2001). Следовательно, в толбачинских фумаролах возникновение значительных по масштабу отложений “сильвинита” (притом обычно пространственно обособленных от корок K-Na сульфатов группы афтиталита) могло быть вызвано поступлением порций газа с повышенной концентрацией HCl. Стоит отметить, что в вулканическом газе БТТИ 1975–76 гг. объемное содержание HCl, хотя и варьировало в широких пределах, всегда на порядки превышало количество SO_2 (Меняйлов и др., 1980); вероятно, при достижении некоей пороговой величины отношения $\text{SO}_2 : \text{HCl}$ в фумароле и происходит смена K-Na сульфатов хлоридами. Соотношения кислотных компонентов в газовой смеси, определено, влияют и на перенос металлов в эксгальационной системе. Выше отмечено, что, согласно данным работы (Чураков и др., 2000), газовый транспорт Mg при температурах ниже 900 °C может осуществляться в хлоридной форме, так что богатый хлором высокотемпературный газ, по-видимому, способен “поднять” довольно существенное количество Mg. Если при этом в газовой смеси много фтора, то будет происходить и перенос Al (в форме KAlF_4 или NaAlF_4 ; см. ту же работу). За счет указанных соединений и SiF_4 как раз и может образоваться фторфлогопит. Агрегаты этой слюды иногда встречаются в инкрустациях фумаролы Арсенатной вместе с сульфатами, так что для

ее кристаллизации из газа определяющим фактором является, скорее всего, не соотношение $\text{HCl} : \text{SO}_2$ как таковое, а присутствие достаточного количества летучих галогенсодержащих соединений Mg, Al и Si.

Развитие же фторфлогопита непосредственно метасоматическим путем по базальту регулируется, вероятно, совокупностью нескольких факторов, приводящих к смене доминирующих реакций при газово-метасоматическом процессе. Первый возможный фактор — это значительное повышение концентраций фтора и хлора в газовой смеси. Вторым фактором — рост щелочности минералообразующей среды. Третьим фактором могут быть колебания температуры поступающего с глубины газа. Однако пока условия, в т.ч. температурные, формирования фторфлогопитовых газовых метасоматитов не удается оценить сколь-нибудь достоверно.

ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ КОНУСА ВЫСОТА 1004

Апобазальтовые силикатные агрегаты, выявленные в образцах с палеофумарольных полей конуса Высота 1004, как по минеральному составу, так и по характеру изменения магматических минералов очень близки к газовым метасоматитам, развитым в активной фумароле Арсенатной, хотя и имеют некоторые индивидуальные особенности. Отметим главные из них.

Диопсид-эссенеитовые газовые метасоматиты палеофумарол Высоты 1004 отличаются от своих аналогов из фумаролы Арсенатной присутствием небольшого количества андрадита, а также более высоким содержанием эссенеитового компонента $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ и очень малым — кушироитового $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$ — в составе клинопироксена (рис. 3).

В полевошпат-слюдяных метасоматических агрегатах из палеофумарол Высоты 1004 в сростаниях с фторфлогопитом нередко находится Na-санидин. Кроме того, в инкрустациях здесь тоже зачастую вместе встречаются те минералы, которые в фумароле Арсенатной обычно наблюдаются в разных температурных зонах: например, форстерит, фторapatит и санидин; форстерит и тенорит. Еще одной особенностью можно считать появление хондродита в псевдоморфозах по оливину.

Такие различия между газовыми метасоматитами активных и потухших фумарол, вероятно, связаны с несколько отличающимися параметрами среды минералообразования в древних и современных фумарольных системах Толбачинского дола — прежде всего с меняющимися пропорциями компонентов вулканического газа и степенью его разбавления атмосферным воздухом. Кроме того, специфичные минеральные ассоциации в инкрустациях могли возникнуть в результате наложения менее высокотемпературных парагенезисов на сформировавшиеся ранее более высокотемпературные в процессе медленного остывания фумарольной системы.

ГАЗОВО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ СИЛИКАТНЫЕ АССОЦИИ В ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ДРУГИХ ВУЛКАНОВ (ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ)

В работе (Getahun et al., 1996) упомянуто, что в одной из высокотемпературных (640 °C) фумарол вулкана Сент-Августин (Аляска, США) в измененной породе выявлены силикатные фазы, по качественному составу относящиеся к системам Fe—Al—Si, Ca—Mg—Si, Al—Si, Fe—Mg—Al—Si—Cl, K—Na—Al—Si—Cl и др.; к сожалению, они не были точно идентифицированы, не приведены и описания их агрегатов. Более полно описаны силикатные (в т.ч. метасоматические) агрегаты из высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (Africano et al., 2003; Чаплыгин, 2009; Ganino et al., 2019). Вулканисты там представлены андезибазальтами, состоящими главным образом из авгита, основного плагиоклаза (от лабрадора до битовнита), гиперстена и оливина (Fo_{78}). В образцах, отобранных из фумарол с температурой около 900 °C, вокруг пор в породе развит вторичный агрегат, состоящий из ксеноморфных выделений содалита, давина, нефелина и альбита, местами из санидина. Вкрапленники первичных пироксенов замещены пироксенами ряда диопсид-геденбергит и рассеяны прожилками содалита и санидина. Местами наблюдаются агрегаты, образованные гранатами ряда

андрадит-гроссуляр, волластонитом, геденбергитом, анортитом (Ganino et al., 2019). Эта ассоциация схожа с той, что отмечена в нижних горизонтах фумаролы Арсенатной, но имеет важное отличие: клинопироксен и волластонит здесь железистые; например, волластонит, по данным (Ganino et al., 2019), содержит до 12.8 мас. % FeO (можно предположить, что это не волластонит, а ферробустамит). Судя по тому, что содалит и санидин образуют прожилки во вторичном клинопироксене, по отношению к нему эти минералы поздние. Интересно отметить, что похожей минеральной ассоциацией *анортит + геденбергит + диопсид* с прожилками железистого волластонита и андрадита сложены перекристаллизованные ксенолиты платобазальтов основания Ключевской группы вулканов (Давыдова и др., 2023). Процесс преобразования первичных базальтов тоже, очевидно, носил метасоматический характер: из породы был вынесен почти весь Na. В работе (Kamenetsky et al., 2019) сообщается о развитии вторичных силикатных агрегатов по андезибазальту в лавовых трубах Трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг. В этих агрегатах установлены эссенейт (содержащий около 20 мол. % $\text{CaAl}[\text{AlSiO}_6]$), волластонит, алюмоакерманит, монтichelлит, гроссуляр и титанит; не совсем ясно, впрочем, какие из этих минералов замещали магматические фазы, а какие кристаллизовались в свободном пространстве.

Таким образом, взаимодействие высокотемпературного вулканического газа с эффузивными породами основного и среднего состава как в восстановительной, так и в окислительной среде приводит к формированию метасоматических силикатных и алюмосиликатных минеральных ассоциаций, главные минералы которых представлены пироксенами, полевыми шпатами и фельдшпатоидами. Из приведенных данных видно, что описанные в разных объектах картины высокотемпературного газовой-метасоматического преобразования эффузивных пород сопоставимы с теми, что мы наблюдаем в активных фумаролах Второго конуса Северного прорыва БТГИ и палеофумаролах конуса Высота 1004, но не аналогичны им. Для того, чтобы достоверно выделить общие закономерности развития газовой-метасоматического процесса в фумарольных системах разных типов, требуется проведение более полных исследований изменения породы в других окислительных системах. Отличительной же чертой метасоматического процесса в окислительных системах, однозначно, можно считать важнейшую в геохимико-генетическом отношении тенденцию к окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} , чем непосредственно определяется устойчивость первичных и состав новообразованных железосодержащих минералов.

МЕТАСОМАТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ЧАСТЯХ ФУМАРОЛЬНЫХ СИСТЕМ

Повторим, что газовые метасоматиты силикатного состава – образования высокотемпературные, формирующиеся в достаточно глубоких зонах фумарольных систем при температурах не ниже 450–500 °С. В приповерхностных же частях (до полуметра от поверхности) этих систем на активных фумарольных полях Толбачинского дола вместо силикатов главными составляющими метасоматических агрегатов оказываются фазы кремнезема, местами – фториды. Наши наблюдения хорошо согласуются с результатами исследований С.И. Набоко и С.Ф. Главатских, проведенных в первые годы после завершения БТГИ на шлаковых конусах Северного и Южного прорывов. Этими исследователями были выявлены три типа метасоматического преобразования базальта фумарольным газом: (а) фторметасоматоз, протекающий при температурах 400–500 °С с образованием агрегатов, состоящих из флюорита, селлаита и ральстониита; (б) хлорметасоматоз (300–400 °С), приводящий к развитию по базальту высококремнистого (существенно опалового) агрегата с корками хлоридов и фторидов; (в) сульфатный метасоматоз (<300 °С) с развитием опала и корок гипса/ангидрита (Набоко, Главатских, 1983). Очевидно, апобазальтовые высококремнистые, опаловые и фторидные агрегаты, выявленные в наших образцах из приповерхностных зон активных фумарол, соответствуют этим типам изменений.

Отметим, что подобные метасоматические агрегаты, состоящие из фаз кремнезема с подчиненным количеством галогенидов и сульфатов, описаны и в активных высоко-

температурных (до 700 °С) фумаролах восстановительного типа на вулканах Усу в Японии (Africano, Bernard, 2000) и Сент-Августин на Аляске в США (Kodoski, Keskeinen, 1990; Getahun et al., 1996), а также в палеофумаролах вулкана Новарупта тоже на Аляске (Parike et al., 1991); первичные эффузивные породы в этих объектах представлены дацитами и андезитами.

Процесс развития таких метасоматитов можно рассматривать, пусть и с определенной условностью, как формирование своеобразных вторичных кварцитов, подобных хорошо известным высококремнистым породам сольфатарного происхождения. Последние широко развиты в областях современной андезито-базальтовой вулканической деятельности и образуются при воздействии на эффузивные породы сульфатных и сульфатно-хлоридных гидротерм с температурой до 100 °С. Главными минералами этих пород являются фазы кремнезема (кварц, кристобалит, тридимит, опал), в подчиненном количестве присутствуют сульфаты (гипс, ярозит, алунит), каолинит, гидроксиды Al и Fe, иногда самородная сера (Русинов, 1989; *Метасоматизм...*, 1998; Zimbelman et al., 2005; Ладыгин и др., 2014). На сложенных высокопроницаемым вулканическим шлаком конусах Толбачинского дола нет гидротерм как таковых, мала доля водяного пара и в фумарольном газе, однако атмосферные осадки, взаимодействующие с горячим газом, в приповерхностных условиях вполне могут участвовать в преобразовании породы.

ВЫВОДЫ

В фумарольных системах окислительного типа на вулкане Толбачик в температурном интервале от 800–850 до 450–500 °С происходит развитие по базальту специфических, не имеющих в других геологических формациях аналогов существенно силикатных газовых метасоматитов разного состава, среди которых нами выделены пять типов: (1) диопсид-эссенеитовые (>700–750 °С), (2) гаюин-диопсидовые (750–650 °С), (3) анортотлазовые/Na-санидиновые (650–550 °С), (4) санидиновые (550–450 °С), (5) санидин-фторфлогопитовые/фторфлогопитовые (>450 °С). Последовательная смена газовых метасоматитов первых четырех типов определяется температурным градиентом в вертикальном разрезе фумаролы. Набор главных катионов металлов в метасоматических породообразующих силикатах меняется на фоне снижения температуры в таком порядке: Ca + Mg + Fe + Al → Na + Ca + Mg + Fe → Na + K → K. Это в целом отражает различия в степени летучести элементов в фумарольном газе: в наиболее высокотемпературных условиях (>650 °С) в породе концентрируются элементы с самыми низкими коэффициентами обогащения газовой фазы, а по мере охлаждения газа при его подъеме к дневной поверхности в кристаллические фазы начинают входить более летучие щелочные металлы – сначала Na, затем K. Появление фторфлогопитовых и санидин-фторфлогопитовых газовых метасоматитов выходит за рамки этой последовательности; их развитие связано, предположительно, с действием нескольких факторов, главный из которых – повышение концентраций фтора и хлора в вулканическом газе.

При температурах ниже 450–500 °С по базальту развиваются высококремнистые метасоматиты на основе фаз кремнезема (иногда с существенным количеством фторидов – флюорита, селлаита и ральстонита), на поверхности фумарольных полей сменяющиеся опаловыми корками.

С газово-метасоматическим процессом непосредственно связано формирование эсквационных инкрустаций в фумарольных камерах. Каждому типу газовых метасоматитов сопутствуют определенные минералогические типы инкрустаций, химический состав которых закономерно связан с составом сопряженных газовых метасоматитов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050 (минералогическое и петрологическое изучение материала, интерпретация химических данных, генетический анализ: М.О.Б. и И.В.П.). Данные по химическому составу минералов и РЭМ-изображения в отраженных электронах получены в Лаборатории

локальных методов исследования вещества кафедры петрологии Геологического факультета МГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М.* Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, **1990**. 344 с.
Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975–1976 / под ред. Федотова С.А. М.: Наука, **1984**. 637 с.
- Боруцкий Б.Е.* Очерки по фундаментальной и генетической минералогии: 5. Минеральные виды и метастабильное минералообразование // Новые данные о минералах. **2010**. Вып. 45. С. 153–166.
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г.* Людивигит и юаньфуилит из фумарольных эксгалций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 6. С. 67–87.
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Бритвин С.Н., Назарова М.А.* Минералы группы лангбейнита и вантгоффит из фумарольных эксгалций вулкана Толбачик (Камчатка) // ЗРМО. **2022**. Т. 151. № 3. С. 96–122.
- 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.
- Верегазова Л.П., Филатов С.К.* Опыт изучения вулканогенно-эксгалляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. **2016**. № 2. С. 3–17.
- Гинзбург И.В.* Об алумосиликатном пироксене – фассаите метасоматических и магматических горных пород // Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана. **1972**. Вып. 21. С. 17–27.
- Давыдова В.О., Шербаков В.Д., Некрылов Н.А., Плечов П.Ю., Янаскурт В.О.* Сульфидная минерализация в пирометаморфизованных верхнекоровых ксенолитах вулкана Безымянный, Камчатка // Петрология. **2023**. Т. 31. № 3. С. 321–346.
- Коржинский Д.С.* Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья / Труды Института геологических наук. **1947**. Вып. 29. 170 с.
- Коржинский Д.С.* Кислотность-щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов / Магматизм и связь с ним полезных ископаемых: труды 2-го Всесоюзного петрографического совещания. **1960**. С. 21–30.
- Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, **1969**. 114 с.
- Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Карташов П.М., Сидоров Е.Г., Пуцаровский Д.Ю.* Новый твердый раствор со структурой граната: изоморфный ряд берцелиит-шеферит из фумарольных эксгалций вулкана Толбачик, Камчатка // ЗРМО. **2020**. Т. 49. № 6. С. 69–84.
- Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Вигасина М.Ф., Агаханов А.А., Назарова М.А.* Новый изоморфный ряд вагнерит-арсеновагнерит // Доклады РАН. Науки о Земле. **2022**. Т. 507. №1. С. 56–60.
- Ладыгин В.М., Фролова Ю.В., Рычагов С.Н.* Преобразование эффузивных пород под действием кислотного выщелачивания поверхностными термальными водами (геотермальная система Баранского, о. Итуруп) // Вулканология и сейсмология. **2014**. № 1. С. 20–37.
- Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шанарь В.Н.* Геохимические особенности эксгалций Большого трещинного Толбачинского извержения. М.: Наука, **1980**. 235 с.
- Метасоматизм и метасоматические горные породы / под ред. Жарикова В.А. и Русинова В.Л. М.: Научный мир, **1998**. 492 с.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф.* Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, **1983**. 165 с.
- Русинов В.Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, **1989**. 213 с.
- Сандалов Ф.Д.* Простые оксиды из фумарол вулкана Толбачик (Камчатка): новые данные. Магистерская работа. М.: МГУ, **2020**. 78 с.
- Сандалов Ф.Д., Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Янаскурт В.О., Ханин Д.А., Сидоров Е.Г.* Касситерит из фумарольных эксгалций 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., Янаскурт В.О., Агаханов А.А., Сидоров Е.Г., Бритвин С.Н.* Богатый халькофильными элементами (Sb, Sn, Te) рутит и высокотитанистые разновидности трипунита и касситерита из вознонов активных фумарол вулкана Толбачик (Камчатка, Россия) // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 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) // Вестник Московского университета. Сер. 4: Геология. **2021**. Т. 2. С. 87–96.
- 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.
- Сендеров Э.Э.* Процессы упорядочения каркасных силикатов. М.: Наука, **1990**. 205 с.
- Сокол Э.В., Калугин В.М., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Шарыгин В.В.* Пирогенный метаморфизм. Новосибирск: изд-во СО РАН, **2005**. 251 с.

Филатов С.К., Вергасова Л.П. Процессы распада и гомогенизации двойных солей NaCl-KCl из инкrustаций фумарол по данным терморентгенографии // Вулканология и сейсмология. 2002. № 5. С. 25–31.

Цветков А.И. Изоморфные замещения в группе бесщелочных пироксенов / Труды Института геологических наук. 1951. Вып. 138. № 41. 108 с.

Чаплыгин И.В. Рудная минерализация высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый. Автореф. дисс. к. г.-м. н. М., ИГЕМ РАН, 2009. 24 с.

Чураков С.В., Ткаченко С.И., Коржинский М.А., Бочарников Р.Е., Шмулович К.И. Термодинамическое моделирование эволюции состава высокотемпературных фумарольных газов вулкана Кудрявый, о. Итуруп, Курильские о-ва // Геохимия. 2000. № 5. С. 485–501.

Юргенсон Г.А., Сухарев Б.П. Условия локализации и минеральная зональность лазуритонесных тел Бадахшана // ЗВМО. 1984. Т. 113. № 4. С. 498–505.

Янсон С.Ю., Пономарева Н.И. Физико-химические условия формирования лазуритовых метасоматитов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. 7. 2001. № 3. С. 68–71.

Basalt Alteration in High-Temperature Oxidizing-Type Fumaroles at the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). Part 2. Gas Metasomatites

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

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

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

*e-mail: aregon27@mail.ru

Five specific types of silicate apobasaltic gas metasomatites formed in the temperature range from 850–900 to 450–500 °C have been identified and characterized in oxidizing-type fumaroles at the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia): (1) diopside-esseneite, (2) haüyne-diopside, (3) anorthoclase/Na-sanidine, (4) sanidine, and (5) fluorophlogopite/sanidine-fluorophlogopite metasomatites. Exhalation incrustations of certain mineral and chemical composition are related to each of these types. In the vertical section of the fumarole system from bottom to top, against the background of volcanic gas cooling, a sequential spatial change of the first four types of gas metasomatites occurs. Fluorophlogopite and sanidine-fluorophlogopite gas metasomatites have not a clear position in the vertical section of the fumarole system and presumably are formed under the action of a gas significantly enriched with Cl and F. Highly siliceous metasomatites, consisting mainly of silica phases, form instead of silicate rocks at temperatures below 450–500 °C.

Keywords: gas metasomatism, esseneite, haüyne, sanidine, fluorophlogopite, fumarole, Tolbachik volcano

REFERENCES

Africano F., Bernard A. Acid alteration in the fumarolic environment of Usu volcano, Hokkaido, Japan. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 2000. Vol. 97. P. 475–495.

Africano F., Van Rompaey G., Bernard A., Le Guern F. Deposition of trace elements from high temperature gases of Satsuma-Iwojima volcano. *Earth Planets Space.* 2002. Vol. 54. P. 275–286.

Africano F., Bernard A., Korzhinsky M. High temperature volcanic gas geochemistry (major and minor elements) at Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuril arc, Russia. *Vulcanica.* 2003. Vol. 1. P. 87–94.

Aleksandrov S.M. Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), 1998. 300 p.

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

Bernard A., Le Guern F. Condensation of volatile elements in high temperature gases of Mt. St. Helens. *J. Volcanol. Geoth. Res.* 1986. Vol. 28. P. 91–105.

Borutsky B.E. Essays on fundamental and genetic mineralogy: 5. Mineral species and metastable mineral formation. *New Data on Minerals.* 2010. Issue 45. P. 153–166 (in Russian).

Brown W.L., Parsons I. Alkali feldspars: ordering rates, phase transformations and behavior diagrams for igneous rocks. *Miner. Mag.* 1989. Vol. 53. P. 25–42.

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Ludwigite and yuanfuliite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Geol. Ore Deposits.* 2022. Vol. 64. N 8. P. 607–621.

Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Nazarova M.A. Minerals of the langbeinite-group and vanthoffite from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 3. P. 96–122 (in Russian).

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).

Chaplygin I.V. Ore mineralization of high-temperature fumaroles of Kudryavy Volcano (Iturup Island, Kurile Islands). PhD thesis, summary. Moscow, IGEM RAS, **2009**. 24 p. (in Russian).

Chaplygin I.V., Lavrushin V.Y., Dubinina E.O., Bychkova Y.V., Inguaggiato S., Yudovskaya M.A. Geochemistry of volcanic gas at the 2012–13 New Tolbachik eruption, Kamchatka. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2016**. Vol. 33. P. 186–193.

Churakov S.V., Tkachenko S.I., Korzhinsky M.A., Bocharnikov R.E., Shmulovich K.I. Evolution of composition of high-temperature fumarolic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands: the thermodynamic modeling. *Geochem. Int.* **2000**. Vol. 38(5). P. 436–451.

Davydova V.O., Shcherbakov V.D., Nekrylov N.A., Plechov P.Yu., Yapaskurt V.O. Sulfide mineralization in pyrometamorphosed upper crustal xenoliths, Bezymianny Volcano, Kamchatka. *Petrology*. **2023**. Vol. 31. N 3. P. 390–414.

Deer W.A., Howie R.A., Jussman J. Rock-forming Minerals. Framework Silicates: Feldspars. 2nd edition. London: Geological Society, **2001**. 972 p.

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

Faryad S.W. Metamorphic evolution of the Precambrian South Badakhshan block, based on mineral reactions in metapelites and metabasites associated with white schists from Sare Sang (western Hindu Kush, Afghanistan). *Precambrian Res.* **1999**. Vol. 98. N 3–4. P. 223–241.

Filatov S.K., Vergasova L.P. Dissociation and homogenization of double salines NaCl–KCl from fumarole deposits based on high-temperature X-ray diffraction data. *Volcanol. Seismol.* **2002**. Vol. 5. P. 25–31 (in Russian).

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

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

Ginzburg I.V. About aluminosilicate pyroxene – fassaite of metasomatic and igneous rocks. *Proc. Fersman Miner. Museum*. **1972**. Issue 21. P. 17–27 (in Russian).

Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanism. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 316–328.

Jakobsson S.P., Leonardsen E.S., Balić-Žunić T., Jonsson S.S. Encrustations from three recent volcanic eruptions in Iceland: the 1963–1967 Surtsey, the 1973 Eldfell and the 1991 Hekla eruptions. *Fjölrit Náttúrufræðistofnunar (Special Publication of the Icelandic Institute of Natural History)*. **2008**. Issue 52. 65 p.

Jurgenson G.A., Sukharev B.P. Localization conditions and mineral zonality of lapis lazuli bodies of Badakhshan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. Vol. 113. N 4. P. 498–505 (in Russian).

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

Kodosky L., Keskinen M. Fumarole distribution, morphology and encrustation mineralogy associated with the 1986 eruptive deposits of Mount St. Augustine, Alaska. *Bull. Volcanol.* **1990**. Vol. 52. P. 175–182.

Korzhinsky D.S. Bimetasomatic phlogopite and lapis lazuli deposits of the Archean of the Baikal Region. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1947**. Issue 29. 170 p. (in Russian).

Korzhinsky D.S. Acidity-alkalinity as the main factor of magmatic and post-magmatic processes. In: *Magmatism and the connection of minerals with it: Proc. 2nd Petrographic Meeting*. **1960**. P. 21–30 (in Russian)

Korzhinsky D.S. Theory of metasomatic zoning. Moscow: Nauka, **1969**. 114 p. (in Russian).

Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Bulgakov R.F., Shmulovich K.I. Condensate composition and native metals in sublimates of high-temperature gas streams of Kudryavy volcano, Iturup Island, Kuriles. *Geochem. Int.* **1996**. Vol. 34. P. 1057–1064.

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Kartashov P.M., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A new solid solution with garnet structure: the berzelite–schäferite isomorphous series from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 49. N 6. P. 69–84 (in Russian).

Koshlyakova N.N., Pekov I.V., Vigasina M.F., Agakhanov A.A., Nazarova M.A. A novel solid solution between wagnerite and arsenowagnerite. *Doklady Earth Sciences*. **2022**. Vol. 507. N 1. P. 900–903.

Ladygin V.M., Frolova Yu.V., Rychagov S.N. The alteration of effusive rocks due to acidic leaching by shallow thermal waters: The Baranskii geothermal system, Iturup Island. *J. Volc. Seismol.* **2014**. Vol. 8. N 1. P. 17–33.

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

Metasomatism and Metasomatic Rocks (eds. Zharikov V.A. and Rusinov V.L.). Moscow: Nauchnyi Mir, **1998**. 492 p. (in Russian)

Naboko S.I., Glavatskikh S.F. Post-eruptive Metasomatism and Ore Genesis: the Great Tolbachik Fissure Eruption 1975–76 at Kamchatka. Moscow: Nauka, **1983**. 165 p. (in Russian).

Óskarsson N. The chemistry of Icelandic lava incrustations and the latest stages of degassing. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1981**. Vol. 10. P. 93–111.

Papike J.J., Keith T.E.C., Spilde M.N., Galbreath K.C., Shearer C.K., Laul J.C. Geochemistry and mineralogy of fumarolic deposits, Valley of Ten Thousand Smokes, Alaska: Bulk chemical and mineralogical evolution of dacite-rich protolith. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1662–1673.

Pascal M.-L., Katona L., Fonteilles M., Verkaeren J. Relics of high-temperature clinopyroxene on the join Di-CaTs with up to 72 mol. % Ca(Al, Fe³⁺)AlSiO₆ in the scarns of Ciclova and Magureaua Vatei, Carpathians, Romania. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. N 3. P. 857–881.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Savelyev D.P., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Wulfite, K₃NaCu₄O₇(SO₄)₄, and parawulfite, K₂Na₃Cu₈O₄(SO₄)₈, two new minerals from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Canad. Miner.* **2014**. Vol. 52. N 4. P. 619–716.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Dravertite, CuMg(SO₄)₂, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. N 2. P. 323–330.

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., Polekhovskiy Y.S., Britvin S.N., Sidorov E.G., Turchkova A.G. Copper in natural oxide spinels: the new mineral thermaerogenite CuAl₂O₄, cuprospinel and Cu-enriched varieties of other spinel-group members from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Minerals*. **2018b**. Vol. 8. N 11. Paper 498.

Pekov I.V., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Polekhovskiy Y.S., Göttlicher J., Chukanov N.V., Vigasina M.F., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Arsmirandite, Na₁₈Cu₁₂Fe³⁺O₈(AsO₄)₈Cl₅, and lehmannite, Na₁₈Cu₁₂TiO₈(AsO₄)₈FCl₅, new mineral species from fumarole exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020a**. Vol. 149. N 3. P. 1–17.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. Rhabdoborite-(V), rhabdoborite-(Mo) and rhabdoborite-(W): a new group of borate minerals with the general formula Mg₁₂M_{1–2}O₆[(BO₃)_{6–x}(PO₄)_xF_{2–x}] (M = V³⁺, Mo⁶⁺ or W⁶⁺ and x < 1). *Phys. Chem. Miner.* **2020b**. Vol. 47. N 10. Paper 44.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Agakhanov A.A., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XV. Calciojohillerite, NaCaMgMg₂(AsO₄)₃, a member of the alluaudite group. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 2. P. 215–223.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XVII. Paraberzeliite, NaCaCaMg₂(AsO₄)₃, an alluaudite-group member dimorphous with berzeliite. *Miner. Mag.* **2022a**. Vol. 86 (1). P. 103–111.

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Agakhanov A.A., Ksenofontov D.A., Turchkova A.G., Britvin S.N., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu. A natural vanadate–arsenate isomorphous series with jeffbenite-type structure: new fumarolic minerals udinaite, NaMg₄(VO₄)₃, and arsenudinaite, NaMg₄(AsO₄)₃. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. N 7. DOI: 10.3390/min12070850

Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Krz̄at̄ala A., Belakovskiy D.I., Galuskina, I.O., Galuskina E.V., Britvin S.N., Sidorov E.G., Vapnik Y., Pushcharovsky D.Yu. Pliniusite, Ca₅(VO₄)₃F, a new apatite-group mineral and the novel natural ternary solid-solution system pliniusite–svabite–fluorapatite. *Amer. Miner.* **2022c**. Vol. 107. N 8. P. 1626–1634.

Renggli C.J., Klemme S. Experimental constraints on metal transport in fumarolic gases. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2020**. Vol. 400.

<https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2020.106929>

Rusinov V.L. Metasomatic processes in volcanic strata. Moscow: Nauka, **1989**. 213 p. (in Russian)

Sandalov F.D. Simple oxides from the fumaroles of the Tolbachik volcano (Kamchatka): new data. Master's thesis. Moscow: MSU, **2020**. 78 p. (in Russian).

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

Sandalov F.D., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Sidorov E.G., Britvin S.N. Rutile Enriched in chalcophile elements (Sb, Sn, Te), and Ti-rich varieties of tripuhyute and cassiterite

from sublimates of active fumaroles at the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Geol. Ore Deposits*. **2021a**. Vol. 63. N 7. P. 682–695.

Sandalov F.D., Shchepalkina 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). *Moscow University Geol. Bul.* **2021b**. Vol. 76. N 3. P. 87–96.

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).

Senderov E.E. Processes of Ordering in Tectosilicates. Moscow: Nauka, **1990**. 205 p. (in Russian).

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Arsenic and phosphorus in feldspar framework: sanidine-filatovite solid-solution series from fumarolic exhalations of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Phys. Chem. Miner.* **2020a**. Vol. 47. N 1. P. 1–15.

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

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

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphtitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natrophthalite, and new data on belomarinait. *Canad. Miner.* **2020d**. Vol. 58. N 2. P. 167–181.

Shchepalkina N.V., Pekov I.V., Britvin S.N., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. Alkali sulfates with aphtitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. III. Solid solutions and exsolutions. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 713–727.

Smyth J.R. Experimental study on the polymorphism of enstatite. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 345–352.

Sokol E.V., Kalugin V.M., Maksimova N.V., Nigmatulina E.N., Sharygin V.V. Pyrogenic metamorphism. Novosibirsk: SB RAS, **2005**. 251 p. (in Russian).

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

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

Symonds R.B., Rose W.I., Reed M.H., Lichte F.E., Finnegan D.L. Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1987**. Vol. 51. P. 2083–2101.

Symonds R.B., Reed M.H., Rose W.I. Origin, speciation, and fluxes of trace-element gases at Augustine volcano, Alaska: Insights into magma degassing and fumarolic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1992**. Vol. 56. P. 633–657.

Symonds R.B., Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria in gas-solid-liquid systems: calculation methods, thermochemical data, and applications to studies of high-temperature volcanic gases with examples from Mount St. Helens. *Amer. J. Sci.* **1993**. Vol. 293. P. 758–864.

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

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

Tsvetkov A.I. Isomorphic substitutions in the group of alkali-free pyroxenes. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1951**. Iss.138. N 41. 108 p. (in Russian).

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

Yanson S.Yu., Ponomareva N.I. Physico-chemical conditions of formation of lapis lazuli metasomatites. *Bull. Saint Petersburg University*. **2001**. N 3. P. 68–71 (in Russian).

Yurgenson G.A., Sukharev B.P. Localization conditions and mineral zonality of lapis lazuli bodies of Badakhshan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1984**. Vol. 113. N 4. P. 498–505 (in Russian).

Zelenski M.E., Zubkova N.V., Pekov I.V., Boldyreva M.M., Pushcharovskiy D.Yu., Nekrasov A.N. Pseudolyonsite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2011**. Vol. 23. P. 475–481.

Zelenski M.E., Fisher T.P., De Moor J.M., Marty B., Zimmermann L., Ayalew D., Nekrasov A.N., Karandashev V.K. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chem. Geol.* **2013**. Vol. 357. P. 95–116.

Zelenski M., Malik N., Taran Yu. Emissions of trace elements during the 2012–2013 effusive eruption of Tolbachik volcano, Kamchatka: enrichment factors, partition coefficients and aerosol contribution. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2014**. Vol. 285. P. 136–149.

Zimbelman D.R., Rye R.O., Breit G.N. Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chem. Geol.* **2005**. Vol. 215. P. 37–60.

Zoller W.H., Gladney E.S., Duce R.A. Atmospheric concentrations and source of trace metals at the South pole. *Science*. **1974**. Vol. 183. P. 198–200.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МИНЕРАЛОВ В МАНТИИ ЗЕМЛИ:
НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ
ОЛИВИНА И ВОЛЛАСТОНИТА**

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

*Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия***e-mail: dmitr01@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 04.07.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Представлен обзор важных результатов изучения высокобарических (high-pressure, HP) минералов, достигнутых в 2018–2022 гг. Особый акцент сделан на характеристике открытых в этот период полиморфных модификаций оливина (асимовит, пуарьерит) и волластонита (брейит и дейвмаоит). Пуарьерит (ϵ - Mg_2SiO_4) содержит новый вид (Si₂O)-цепочек с периодом в 1 тетраэдр. Соответственно структурная формула этой природной фазы – $Mg_2[SiO_3]O$, а его сростания с вадслеитом/рингвудитом в ударных хондритах подтверждают идею о том, что трансформация оливина в ригвудит происходит через образование пуарьерита. Найдено подобие отношений параметров элементарных ячеек волластонита (1Т) при 8.9 ГПа и его синтетического аналога $CaGeO_3$. Отмечена устойчивость полиморфных модификаций волластонита (1Т, 2М, псевдоволластонита и синтетического аналога брейита) в широком диапазоне глубин верхней мантии. Структуры и состав новых HP-минералов из импактных зон, метеоритов и алмазных включений несут информацию о сложной петрологии глубинных геосфер, которая не может проявиться в продуктах лабораторных экспериментов.

Ключевые слова: HP-трансформации минералов, HP-полиморфы оливина и волластонита, асимовит, пуарьерит, брейит, дейвмаоит

DOI: 10.31857/S0869605523050064, EDN: JCQCFU

ВВЕДЕНИЕ

Ультравысокие давления в глубинных оболочках Земли и ударные воздействия на внеземные метеориты сопровождаются образованием многих минералов с особым химическим составом и структурой. Современные представления о минералогии мантии Земли позволяют заключить, что ее разнообразие значительно шире, чем это предполагалось всего лишь 30–40 лет назад (табл. 1; Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012). Характеристика допускаемых в глубинных геосферах минеральных фаз обогащает представления об их структурной топологии, координации атомов и других ключевых понятиях сравнительной кристаллохимии. Число этих фаз увеличивается. Стоит отметить, что еще недавно, в 1991 и в 2000 гг., структуры высокобарических (high-pressure, HP) силикатов описывались в рамках 12 и 20 структурных типов, соответственно. Однако уже сейчас, согласно (Krivovichev, 2021), свыше 160 силикатов, кристаллизующихся при высоком давлении, рассматриваются как представители более 115 структурных типов.

Таблица 1. Минералы глубинных геосфер (Пушаровский, 2022)
Table 1. Minerals of deep geospheres, after (Pushcharovsky, 2022); s.t. – structural type

Верхняя мантия	Оливин $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$; ромбические (<i>Pbca</i>) и моноклинные (<i>P2/c</i>) пироксены $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$; гранат (пироп) $(\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Al,Cr})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$; KAlSi_3O_8 – с.т. голландита
Переходная зона	Вадслеит $\beta\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$ – асимовит Fe_2SiO_4 (с.т. вадслеита); рингвудит $\gamma\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$ – аренсит Fe_2SiO_4 – с.т. шпинели; акимотоит MgSiO_3 (с.т. ильменита) – хемлеит FeSiO_3 ; мейджорит $\text{Mg}_3(\text{Fe}^{2+}\text{Si})(\text{SiO}_4)_3$ (с.т. граната); $(\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – с.т. голландита; стишовит SiO_2 – с.т. рутила TiO_2
Нижняя мантия	Бриджманит MgSiO_3 – хиросеит FeSiO_3 ; периклаз-вюстит $(\text{Mg,Fe})\text{O}$; дейвмаоит CaSiO_3 – с.т. ромбического перовскита; $\text{MgAl}_2\text{SiO}_4$, карнегит NaAlSiO_4 – с.т. CaFe_2O_4 ; постстишовит SiO_2 – с.т. CaCl_2 ; сейфертит SiO_2 – с.т. $\alpha\text{-PbO}_2$; граница с зоной D" – постперовскит MgSiO_3 – с.т. CaIrO_3

Примечание. с.т. – структурный тип.

Среди силикатов и оксидов плотные синтетические модификации кремнезема – аналоги коэсита и стишовита – стали первыми кристаллами, присутствие которых допускается в глубинных оболочках Земли и планет (Miyahara et al., 2021). Искусственный аналог коэсита был синтезирован в 1953 г. при температуре 700 °С и давлении 4 ГПа. В 1960 г. минерал коэсит был открыт в песчаниках Аризонского импактного метеоритного кратера Метеор, также известного под названием Каньон Дьявола (Chao et al., 1960). Через два года там же была установлена более плотная (на 46% по отношению к коэситу) высокобарическая модификация кремнезема, получившая название стишовит (Chao et al., 1962). Третья еще более плотная полиморфная модификация кремнезема – минерал сейфертит со структурным типом $\alpha\text{-PbO}_2$ – была найдена только в марсианских (Шерготти) и лунных метеоритах (El Goresy et al., 2008).

Из этих высокобарических модификаций кремнезема лишь коэсит связан с породами земного происхождения. Он был также найден в виде ксенолитов в содержащих алмаз кимберлитах. Кроме того, включение частично трансформировавшегося в кварц коэсита в крупных (до 25 см) кристаллах граната пироп-альмандинового состава позволили связать его образование с процессами высоко-барического метаморфизма и особенностями петрологии вмещающих его пород Западных Альп (Chopin, 1984). Моноклинная структура коэсита с плотностью на 14% выше по сравнению с кварцем представлена на рис. 1. В ее основе – каркас из власовитовых лент, содержащих характерные четверные кольца.

Среди природных объектов лишь включения в алмазах дают представления о глубинных минералах Земли. Вместе с тем, планетный материал, образование которого происходило при давлении, большем 35 ГПа, может служить источником для поиска возможных в мантийных условиях минеральных фаз. Поэтому минералы, присутствующие в метеоритах и в породах, залегающих вблизи земных импактных кратеров, становятся объектами детальных исследований.

В течение последующих десятилетий число высоко барических минералов значительно возросло. Полученные результаты расширили представления о минералогически возможных фазах глубинных геосфер. Новые возможности обработки геофизических (прежде всего сейсмотомографических) данных в сочетании с прогрессом в техническом обеспечении экспериментов, направленных на изучение состояния вещества в условиях высоких давлений и температур, позволили высказать новые идеи о составе, строении и эволюции Земли и ряда других планет (Пушаровский, Пушаровский, 2016). При этом в фокусе внимания оказались возможные структурные перестройки минералов в глубинных оболочках Земли.

В настоящее время известно 44 минерала, сформировавшихся под давлением большим ~1 ГПа (рис. 2) (Miyahara et al., 2021). Среди них – ранее неизвестные полиморфные модификации важнейших породообразующих минералов: оливина (асимовит,

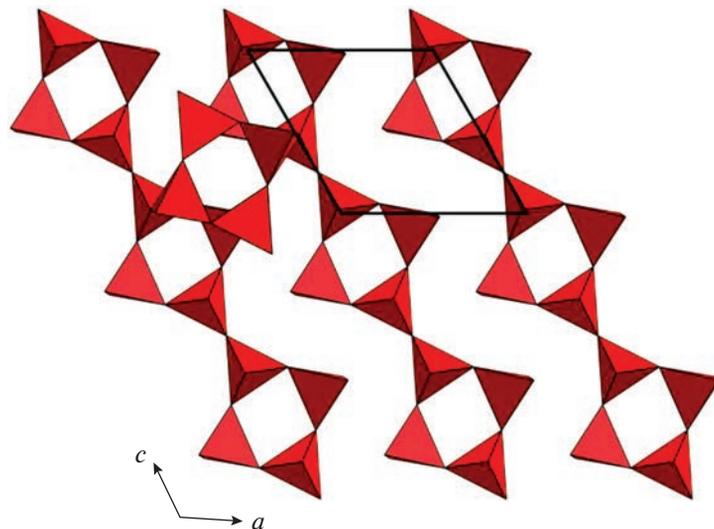


Рис. 1. Ленты власовитового типа, которые можно выделить в тетраэдрическом каркасе коэсита. Показано также четверное кольцо из ленты, расположенной на следующем уровне вдоль [010].

Fig. 1. The tetrahedral framework with vlasovite-like bands in the crystal structure of coesite. The 4-membered ring from the bands on the next level along [010] is outlined.

пуарьерит) и волластонита (брейит, дейвмаоит), которые были открыты в период с 2018 по 2021 гг. Новым результатам, полученным в результате их изучения, посвящена данная статья.

АСИМОВИТ И ПУАРЬЕРИТ – НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ОЛИВИНА, ОТКРЫТЫЕ В МЕТЕОРИТАХ

Во вземных породах в ряде метеоритов была открыта большая группа силикатов. В их числе – мейджорит, акимотоит-хемлеит, вадслеит, рингвудит-аренсит и бриджманит. Согласно (Bindi et al., 2019), имеются убедительные основания считать, что содержащие их породы испытали высокобарические и высокотемпературные воздействия во вземном пространстве. Эти минералы чрезвычайно важны для создания научных представлений о минералогии мантии Земли.

В 1936 британский кристаллограф Джон Бернал предположил, что скачок в скоростях сейсмических волн на глубине 400 км связан с перестройкой оливина в более плотную модификацию со структурой шпинели. После того, как начиная с 1950-х годов, были реализованы первые структурные эксперименты при высоких давлениях, трансформация оливина – одного из основных компонентов верхней мантии и метеоритов – привлекла особое внимание. В результате было установлено, что при возрастании давления оливин (форстерит, α - Mg_2SiO_4) на глубине 410 км сначала перестраивается в вадслеит β - Mg_2SiO_4 , а далее на 520 км – в рингвудит γ - Mg_2SiO_4 со структурным типом шпинели (Akaogi, 2022). Таким образом, в верхней части переходной зоны вадслеит рассматривается как одна из главных минеральных фаз.

Впервые кристаллы β - Mg_2SiO_4 на 8% более плотные по сравнению с форстеритом и со структурой производной от структурного типа шпинели были получены и охарактеризованы А. Рингвудом и А.Мейджором в конце 60-х годов (Ringwood, Major, 1970). Спустя более 10 лет минерал того же состава, получивший название вадслеит, был от-

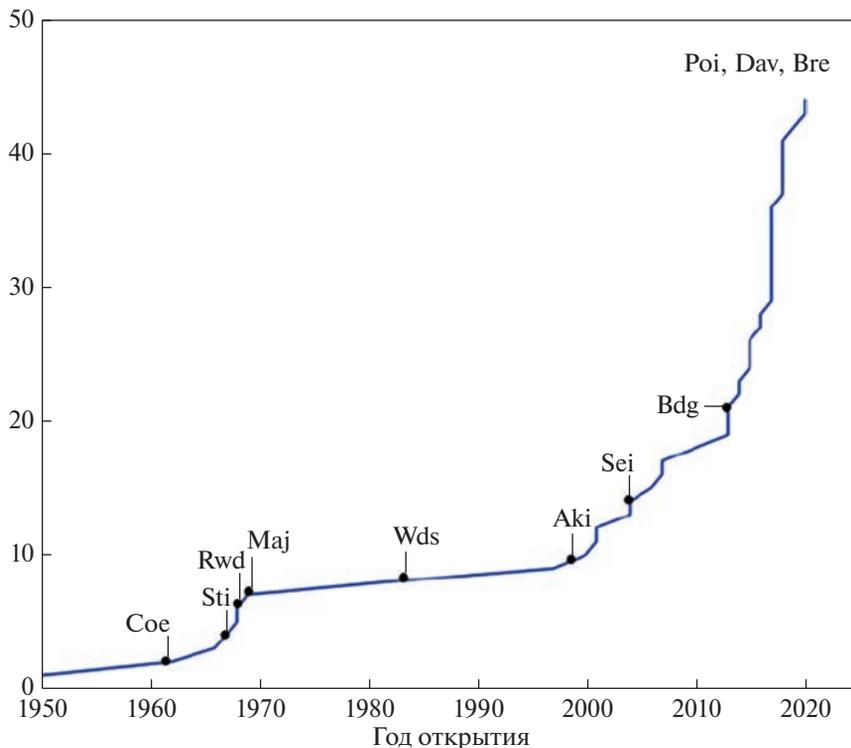


Рис. 2. HP-минералы из включений в алмазах, метеоритах и импактивах ($P > 1$ ГПа). По вертикальной оси указано число утвержденных комиссией ММА HP-минералов этих генетических типов. Сокращенные названия главных представителей, представляющих геофизический интерес: Coe – коэсит, Sti – стишовит, Rwd – рингвудит, Maj – мейджорит, Wds – вадслеит, Aki – акимотоит, Sei – сейфертит, Bdg – бриджманит, Poi – пуарьерит, Dav – дейвмаоит, Bre – брейит. По (Miyahara et al., 2021) с изменениями.

Fig. 2. HP-minerals discovered from the diamond inclusions, meteorites and rocks near terrestrial impact craters ($P > 1$ GPa). Vertical axis – the number of minerals accepted by IMA commission. Abbreviations correspond to names of the main minerals of geophysical interest: Coe – coesite, Sti – stishovite, Rwd – ringwoodite, Wds – wadsleyite, Maj – majorite, Aki – akimotoite, Bdg – bridgmanite, Sei – seifertite, Poi – poirierite, Bre – breyite, Dav – dave-maite; modified after (Miyahara et al., 2021).

крыт в хондритовом метеорите Тэнхэм, северо-восточная Австралия (Putnis, Price, 1979). Хотя со шпинелью у вадслеита есть ряд общих особенностей (расположение атомов O, близкое к кубической плотнейшей упаковке; одинаковая координация двух типов катионов и их соотношение в химической формуле), следует понимать, что между обеими структурами имеется важное отличие, связанное с объединением тетраэдров в структуре вадслеита в диортогруппы Si_2O_7 (рис. 3). Принимая во внимание эту особенность, его структурная формула должна быть представлена в виде $\text{Mg}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$.

В отличие от $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ кристаллы железистого аналога $\beta\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ не были получены в лабораторных условиях. При давлении 15.2 ГПа и температуре 1973 К (параметры, соответствующие условиям переходной зоны) удалось получить синтетический аналог вадслеита с 40% фаялитовой компоненты. При больших содержаниях Fe исходный оливин сразу, минуя вадслеит, трансформируется в рингвудит. Однако недавно в микронных силикатных вкраплениях внутри двух (Fe, Ni)-хондритовых метеори-

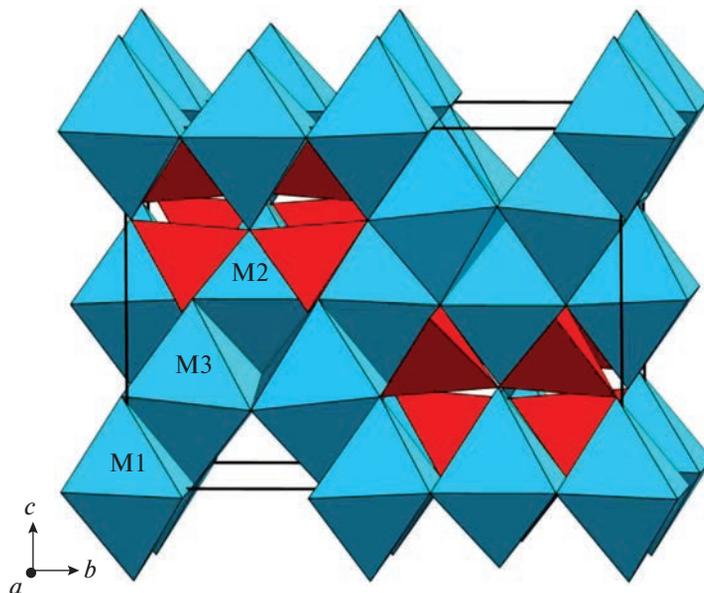


Рис. 3. Ромбическая структура вадслеита (пр. гр. *Imma*) с тремя неэквивалентными Mg-октаэдрами (голубой цвет). Диортогруппы Si₂O₇ выделены красным цветом. Согласно (Bindi et al., 2019) в структуре асимовита центральные катионы в M1 и M3 октаэдрах представлены преимущественно Fe, тогда как Mg-доминирующий катион находится внутри M2-октаэдра.

Fig. 3. The orthorhombic structure of wadsleyite (sp. gr. *Imma*) with three nonequivalent Mg-octahedra (blue color). Si₂O₇-dimers are shown with red color. According to (Bindi et al., 2019) in the structure of asimovite M1 and M3 octahedra are Fe-dominant, whereas M2 octahedron is Mg-dominant.

тов Суйчжоу (Suizhou) L6, провинция Хубэй, Китай, и вблизи крупнейшего в мире медного рудника Эскондида (Minera Escondida) в каньоне Кебрада Чимборасо (Quebrada Chimborazo) на севере Чили, был открыт минерал со структурным типом вадслеита, но с преобладанием железа над магнием, названный асимовитом. Его состав соответствует идеализированной формуле (Fe,Mg)₂SiO₄ (Bindi et al., 2019). Этот минерал наряду с фаялитом и аренситом со структурным шпинели стал третьим полиморфом Fe₂SiO₄.

На глубине 660 км обоснована трансформация рингвудита в главные компоненты нижней мантии – MgSiO₃ со структурой перовскита и магнезиевюстит (Mg, Fe)O. Содержание оливина в верхней мантии приближается к 60%. Оставшиеся 40% содержат значительное количество гранатоподобных фаз и пироксенов. Поэтому чрезвычайно важна на этом рубеже, соответствующем границе переходной зоны и нижней мантии, перестройка мейджорита Mg₃(Fe²⁺Si)(SiO₄)₃ со структурным типом граната и с частью кремния в 6-ной координации в перовскитоподобную фазу.

Сейсмоотографические карты позволяют заключить, что разница мантийных температур на одной глубине варьирует от 500 °С в верхней мантии до 2000 °С в нижней мантии, подтверждая представления о неоднородности мантии по латерали. Поэтому в более холодных частях верхней мантии и переходной зоны мейджорит, не меняя свой состав, сначала трансформируется в фазу со структурным типом ильменита, а далее вблизи 660 км – в перовскитоподобное соединение. Другой компонент верхней

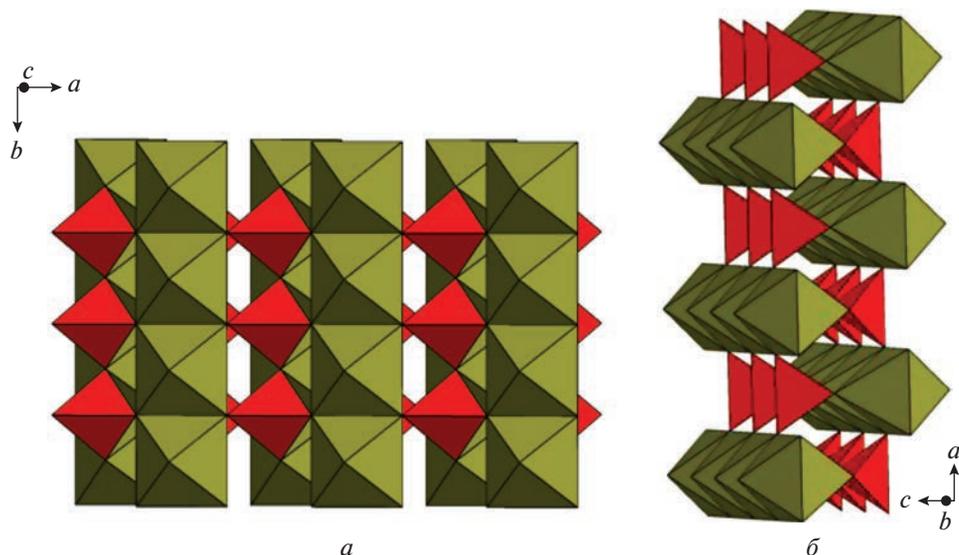


Рис. 4. Структура пуарьерита в проекциях вдоль [001] (а) и вдоль [010] (б). Построено на основе координат атомов из (Tomioka et al., 2021).

Fig. 4. The crystal structure of poirierite: projections along [001] (a) and along [010] (b); drawn using atomic coordinates from (Tomioka et al., 2021).

мантии – пироксен в переходной зоне перестраивается в гранатоподобную фазу. Новые результаты позволяют уточнить некоторые детали описанных перестроек основных минералов верхней мантии.

Гипотетическая “ε-модификация” Mg_2SiO_4 , по данным (Madon, Poirier, 1983) рассматривается как промежуточная фаза в процессе перестройки структурного типа оливина (α) в структурный тип шпинели (γ). Недавно она была установлена в подвергнутых ударным воздействиям метеоритах и утверждена в качестве минерала пуарьерита (Tomioka et al., 2021). Срастания пуарьерита с вадслеитом/рингвудитом в ударных хондритах подтверждают идею (Madon, Poirier, 1983) о том, что ранее названная “ε-фаза” (минерал пуарьерит) сопровождает трансформацию оливина в рингвудит, которая происходит через образование пуарьерита (Miyahara et al., 2021).

Важно отметить, что в структуре пуарьерита открыт новый тип кремнекислородных цепочек $[SiO_3]$. Если принять во внимание наиболее броские черты кремнекислородных тетраэдрических комплексов, формирующих различные каркасы (таких как период цепочки, конфигурацию колец или их типы), то в настоящее время их число превысило 120 (Pushcharovsky et al., 2016). Таким образом, структура пуарьерита, представленная на рис. 4 и содержащая тетраэдрическую цепочку с периодом в 1 тетраэдр, по праву может считаться уникальной.

Ранее этот тип тетраэдрических цепочек был описан лишь в структуре синтетических кристаллов $CuGeO_3$ (Völlenklee et al., 1967; Green et al., 1994). При объединении двух цепочек пуарьерита образуются ленты $(Si,Al)_2O_5$ в структуре силиманита Al_2SiO_5 . Соответственно структурная формула пуарьерита должна быть представлена в виде $Mg_2[SiO_3]O$ (Pekov, Pushcharovsky, 2023).

Однозвенная тетраэдрическая цепочка пуарьерита – абсолютно нехарактерный кремнекислородный комплекс для высокобарических силикатов. Его присутствие в

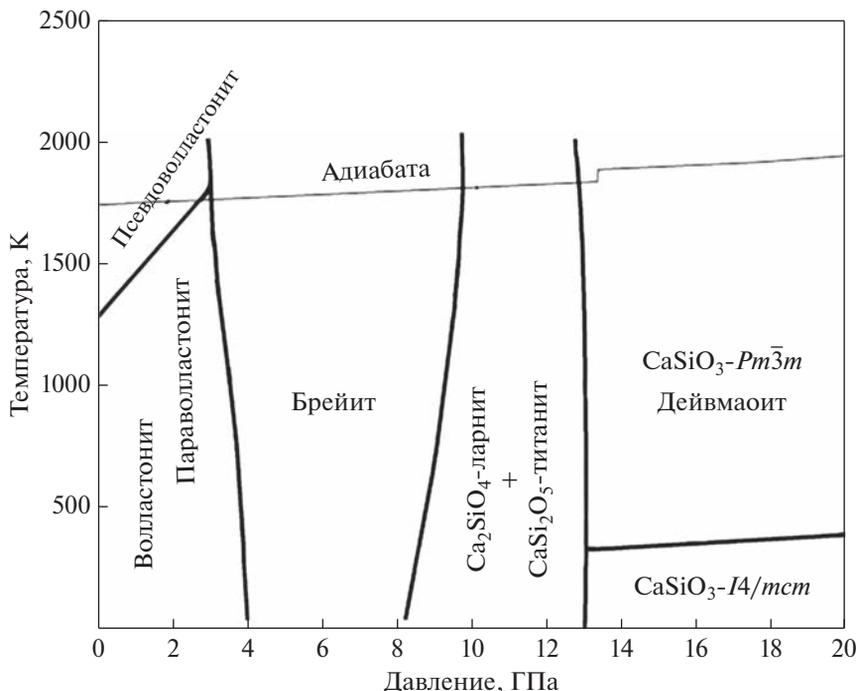


Рис. 5. Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO_3 . По (Сагатова и др., 2021) с изменениями.

Fig. 5. Phase diagram of the system CaSiO_3 ; modified from (Sagatova et al., 2021).

структуре этой переходной модификации Mg_2SiO_4 можно связать с ее метастабильной природой, подтверждением чего служат нанометровые ламели, являющиеся результатом частичной трансформации вадслеита и рингвудита (Tomioka et al., 2021). Таким образом, можно допустить, что стабилизация энергетически невыгодной однозвенной (Si,O)-цепочки в структуре пуарьерита объясняется ее транзитным характером, тогда как на следующем этапе трансформации при повышении давления происходит ее деполимеризация, т.е. разрыв.

БРЕЙИТ И ДЕЙВМАОИТ – НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ АЛМАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Ранее известные природные полиморфные модификации волластонита. Волластонит CaSiO_3 и его полиморфные модификации – главные Ca-силикаты, характеризуются значительным структурным разнообразием (Krivovichev, 2021; Milani et al., 2021) (рис. 5) и присутствуют в различных геологических формациях. В верхних частях земной коры образование триклинного волластонита (1Т) с пироксеноидной структурой и его моноклинного политипа (2М) – параволластонита с удвоенной по сравнению с 1Т элементарной ячейкой связано с особыми метаморфическими реакционными зонами (скарнами). Оба эти политипа наиболее распространены в природе и отличаются между собой способом укладки основных структурных элементов: трехрядных лент из Ca-полиэдров и тетраэдрических цепочек $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ с периодом в 3 тетраэдра (рис. 6).

Различные сочетания модулей 1Т и 2М политипов приводят к формированию волластонитовых сверхструктур, нередко с нарушенной периодичностью (3Т, 4Т и 5Т). Образование конкретных политипных и полиморфных форм волластонита (рис. 7),

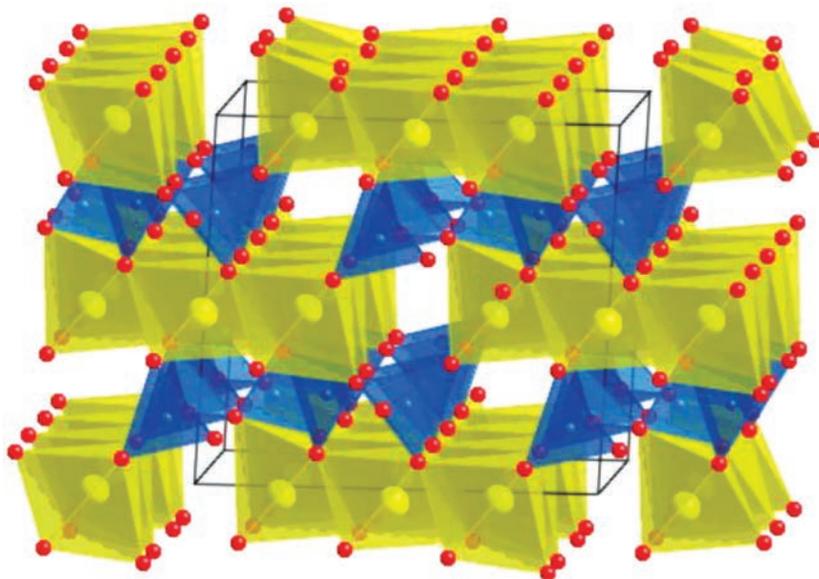


Рис. 6. Структура волластонита: трехрядные ленты из Ca-полиэдров выделены желтым цветом, а цепочки из Si-тетраэдров – синим цветом.

Fig. 6. The crystal structure of wollastonite-1T: Ca-polyhedra in the triple bands are shown with yellow color; Si-tetrahedra in the chains are blue.

связанное с достаточно высокой чувствительностью его структуры к изменению внешних условий, обуславливает важную роль этого минерала как свидетеля метаморфической истории вмещающих его пород.

В области температур выше 1125 °С при комнатном давлении устойчив третий полиморф волластонита, получивший название псевдоволластонит или α -волластонит (рис. 7, в). Первоначально предполагалось, что псевдоволластонит – это продукт лабораторных экспериментов, а также техногенных процессов, поскольку он был найден лишь в шлаке, цементе и керамических материалах. В дальнейшем оказалось, что псевдоволластонит – редкий минерал, установленный в трех месторождениях: в нефтяном поле Чиллинггар (Иран) и в двух областях в Израиле. Эта полиморфная модификация волластонита, устойчивая при нормальном давлении и высокой температуре, типична для мелкозернистых роговиковых горных пород.

В структуре синтетического аналога псевдоволластонита присутствуют слои из не связанных между собой тройных колец Si_3O_9 , чередующихся со слоями из Ca-октаэдров (Yang, Prewitt, 1999). В процессе исследования других синтетических аналогов этого минерала было выявлено несколько полиморфов, различающихся нарушенной последовательностью и взаимным сдвигом слоев из тригональных колец Si_3O_9 .

Волластонит обычно содержит до 10 мол. % FeSiO_3 и MgSiO_3 . В отличие от него, состав впервые исследованного в 2012 г. природного псевдоволластонита строго соответствует формуле CaSiO_3 . Его структура, содержащая тройные кольца Si_3O_9 , описана как четырехслойный полиморф и характеризуется моноклинной симметрией с пространственной группой $C2/c$ (Seryotkin et al., 2012).

Брейит и синтетические кристаллы CaSiO_3 -валстромита. При давлении выше 3 ГПа и температуре ~1250–1500 К (Сагатова и др., 2021) образуется другая более плотная модификация волластонита, для которой первоначально в работе (Ringwood, Major, 1967) и позднее в (Essene, 1974) было предложено название волластонит II. Результаты

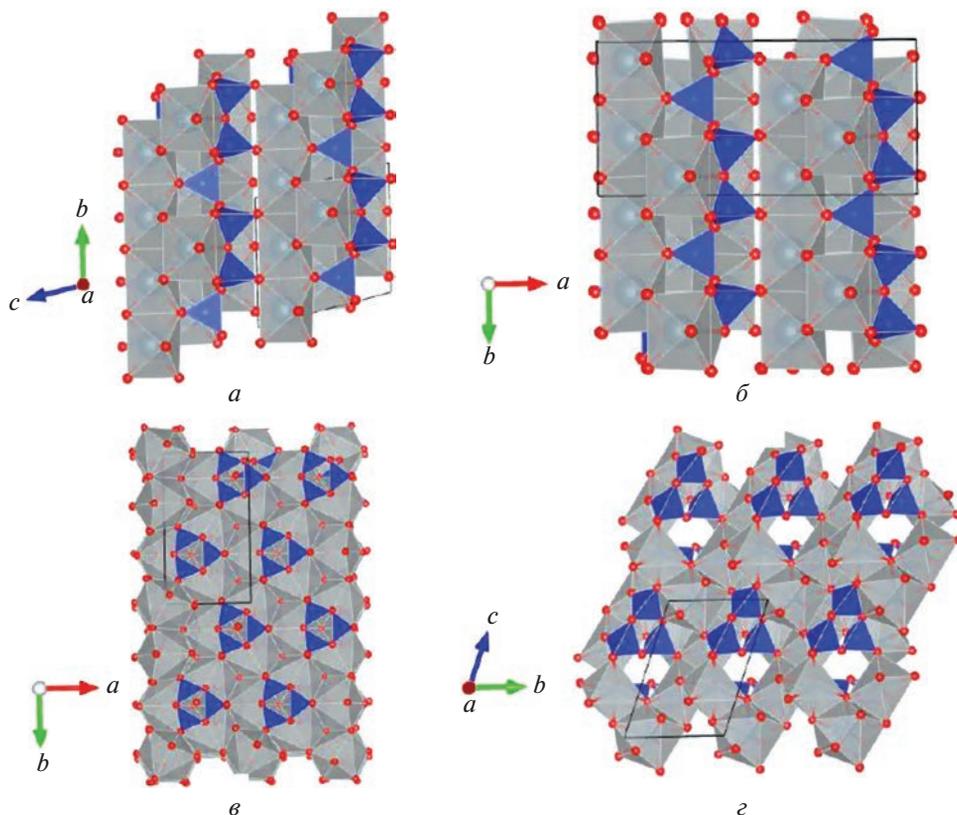


Рис. 7. Структуры волластонита и его полиморфных модификаций: (а) волластонит, (б) параволластонит-2М, (в) псевдоволластонит, (г) брейит (Milani et al., 2021).

Fig. 7. Structures of wollastonite and its polymorphous modifications: *a* – wollastonite (1T); *b* – parawollastonite-2M; *c* – pseudowollastonite; *d* – breyite (Milani et al., 2021).

первого рентгенодифракционного исследования этих синтетических кристаллов (Тюгел, 1969) показали, что, как и псевдоволластонит, волластонит II содержит послойно расположенные тройные кольца Si_3O_9 , чередующиеся со слоями из Ca-полиэдров. В последствие за этой фазой закрепилось название Ca-валстромит (Kanzaki et al., 1991).

В ходе исследования включения в алмазе из провинции Канкан в восточной Гвинее было установлено (Joswig et al., 2003), что параметры его элементарной ячейки очень близки к значениям, полученным для синтетических кристаллов, названных волластонитом II. Детальное сопоставление структур природного Ca-валстромита и синтетического волластонита II показало, что их главное отличие связано с противоположной ориентацией концевых вершин в кремнекислородных тетраэдрах тройных колец (рис. 8). При этом расположение катионов Ca и самих колец оказывается практически одинаковым (Joswig et al., 2003). CaSiO_3 -валстромит устойчив в широком интервале температуры и давления, а свое название он получил благодаря структурному подобию с валстромитом $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$, отличаясь от него лишь заменой Ba на Ca. В последние десятилетия в связи с интенсивными исследованиями состава верхней мантии его присутствие в алмазных включениях вместе с CaSi_2O_5 со структурой титанита и ларнитом (Ca_2SiO_4) привлекает особое внимание (Brenker et al., 2005; Anzolini et al., 2016).

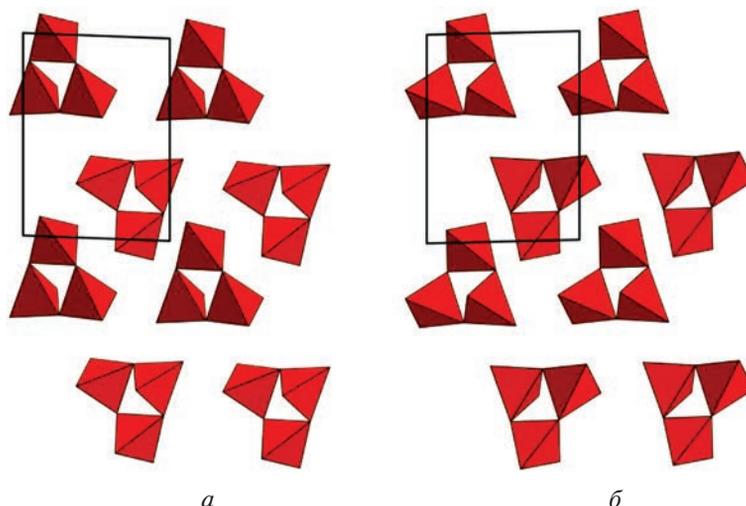


Рис. 8. Ориентация тройных тетраэдрических колец Si_3O_9 в структурах природного (а) и синтетического (б) Са-валстромита. Построено по координатам из работ (Joswig et al., 2003) и (Trojer, 1969).

Fig. 8. Orientation of three-member tetrahedral rings Si_3O_9 in structures of the natural (a) and synthetic (b) CaSiO_3 -valstromite. The atomic coordinates were used from (Joswig et al., 2003) and (Trojer, 1969).

Найденный во включениях в сверхглубинных алмазах CaSiO_3 -валстромит недавно утвержден в качестве минерального вида под названием брейит (Brenker et al., 2020). Структура брейита представлена на рис. 9.

Внутри включений, описанных в сверхглубинных алмазах, брейит – второй по распространенности минеральный вид (первый – ферропериклаз). Его находка (Brenker et al., 2021) рассматривается как указание на связь самого кристалла алмаза и присутствующего в нем включения с нижней мантией или, по крайней мере, с наиболее глубокими горизонтами (>520 км) переходной зоны. Допускается, что брейит может образоваться при ослаблении давления до 10–12 ГПа внутри содержащего его включения из перовскитоподобного CaSiO_3 в процессе подъема к поверхности кристалла сублитосферного алмаза (Kaminsky, 2017). В отличие от кристалла брейита, рассмотренного в работе (Brenker et al., 2021), этот минерал (ранее – природный CaSiO_3 -валстромит), сформировавшийся в результате указанного процесса, описан во включениях в алмазах, поднявшихся из более глубоких горизонтов нижней мантии. Например, такая находка в алмазе из шахты Летсенг (Лесото), зародившемся на глубине 750 км, детально охарактеризована в работах (Smith et al., 2016, 2017). Приведенная на рис. 5 фазовая диаграмма, согласно (Joswig et al., 1999), подтверждает возможность реакции распада перовскитоподобного CaSiO_3 внутри включений в кристалле алмаза: $3\text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{CaSi}_2\text{O}_5$ –титанит + $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ – ларнит при давлении ниже 12 ГПа. Дальнейшее снижение давления до 10 ГПа сопровождается образованием брейита.

Некоторые из таких ниже-мантийных алмазов относятся к категории, получившей название “CLIPPIR” (Cullinan-like, Large, Inclusion-Poor, Pure, Irregular, and Resorbed). Они кристаллизуются в интервале глубин 300–800 км, в отличие от литосферных алмазов, образующихся в верхней мантии в интервале глубин 120–220 км. Их включения содержат мелкие кристаллы редких силикатов и Fe-минералы. Это – достаточно небольшая группа, составляющая около 1% среди всех находок алмазов. Алмазы CLIPPIR рассматриваются как важный источник информации об условиях конвекционных процессов под древними кратонами внутри мантии. Кроме того, прояв-

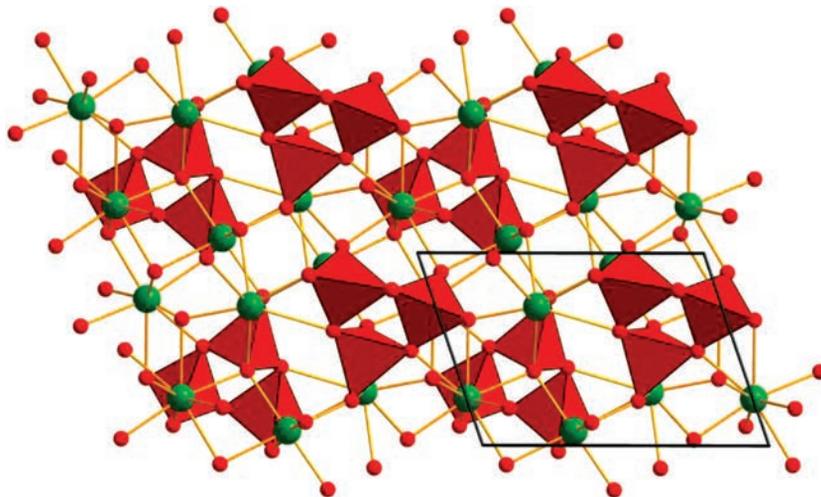


Рис. 9. Структура брейита в проекции на плоскость (001). Зеленые шары – атомы Ca. Красным цветом выделены тетраэдры колец Si_3O_9 .

Fig. 9. Crystal structure of breyite in projection on the plane (001). Green balls – Ca atoms. The tetrahedra in the rings Si_3O_9 are shown with the red color.

ленный к ним особый интерес связан со специфической ассоциацией сравнительно небольшого количества включений в данных алмазах. Помимо указанных выше кальциевых силикатных фаз они содержат когенит $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{C}_3$, сплав Fe–Ni, пирротин с небольшим количеством аксессуарных минералов в виде Fe-фосфата, Cr–Fe-оксида, Fe-оксида и мейджоритовый гранат (рис. 10) (Грязнов и др., 2019).

Следует отметить, что в работах, посвященных результатам структурных трансформаций волластонита под воздействием давления и температуры, используются разные названия для образующихся при этом модификаций. Первая перестройка волластонита в брейит происходит под влиянием обоих факторов. Под воздействием лишь давления в камере с алмазными наковальнями в структуре волластонита (волластонит I) при 8.3 ГПа фиксируется фазовый переход 1-го рода с образованием волластонита II¹, а затем при 19.2 ГПа – еще один переход, но уже 2-го рода с образованием волластонита III (рис. 11) (Milani et al., 2021). В обоих случаях сохраняется пространственная группа ($P-1$), но меняются размеры элементарной ячейки. Дифракционная картина волластонита II индицируется на основе сверхструктурной ячейки с размерами $1 \times 1 \times 2$ по отношению к ячейке исходного волластонита, а волластонита III – $1 \times 2 \times 2$. Во всех полиморфах сохраняются кремнекислородные цепочки волластонитового типа с периодом в три тетраэдра.

В структуре синтетических кристаллов CaSiO_3 -валстромита при повышении давления в камере с алмазными наковальнями также фиксируются две трансформации (рис. 12). Первая из них, очевидно 1-го рода, происходит при 8.5 ГПа и сопровождается заменой пространственной группы $P-1$ на $C2/m$ (валстромит II). Вторая перестройка с заменой пространственной группы $C2/m$ на $P2_1/c$ (валстромит III) фиксируется в интервале давления 12–13 ГПа и с учетом плавного уменьшения объема элементарной ячейки рассматривается как фазовый переход 2-го рода. При этом тройные кольца из кремнекислородных тетраэдров сохраняются во всех трех модификациях.

¹ Для высокобарических модификаций волластонита в настоящее время нет общепринятой системы обозначений. В ряде работ (Trojer, 1969; Essene, 1974; Joswig et al., 2003) для синтетических кристаллов CaSiO_3 -валстромита также используется название волластонит II.

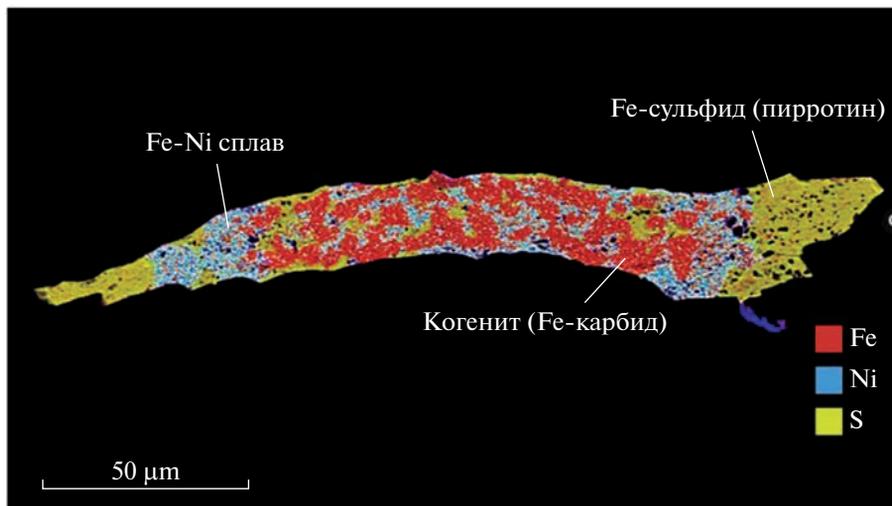


Рис. 10. Fe–Ni–C–S включение во фрагменте кристалла алмаза размером 2.14 карата из шахты Летсенг, Лесото (Smith et al., 2017).

Fig. 10. Fe–Ni–C–S inclusion in the fragment of the diamond crystal (2.14 Ct) from the Letšeng mine, Lesotho (Smith et al., 2017).

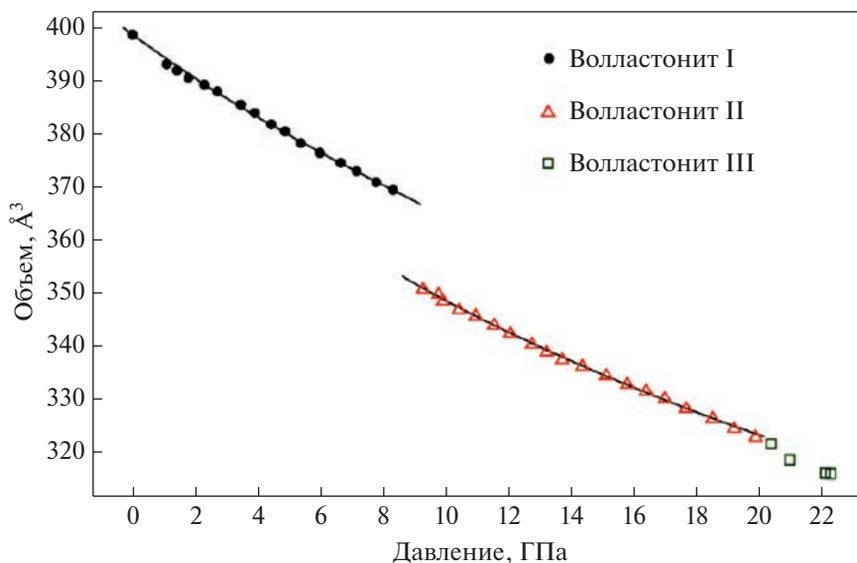


Рис. 11. Изменение объема элементарной ячейки волластонита под давлением (Milani et al., 2021).

Fig. 11. Evolution of volume of the CaSiO_3 -wollastonite unit-cell under pressure (Milani et al., 2021).

Согласно (Chrappan Soldavini et al., 2022) параволластонит 2M при давлении 8.5 ГПа трансформируется с образованием триклинной структуры, а псевдоволластонит устойчив вплоть до 16 ГПа. Таким образом, сделан вывод об устойчивости волластонита и его полиморфных модификаций в широком диапазоне глубин верхней мантии.

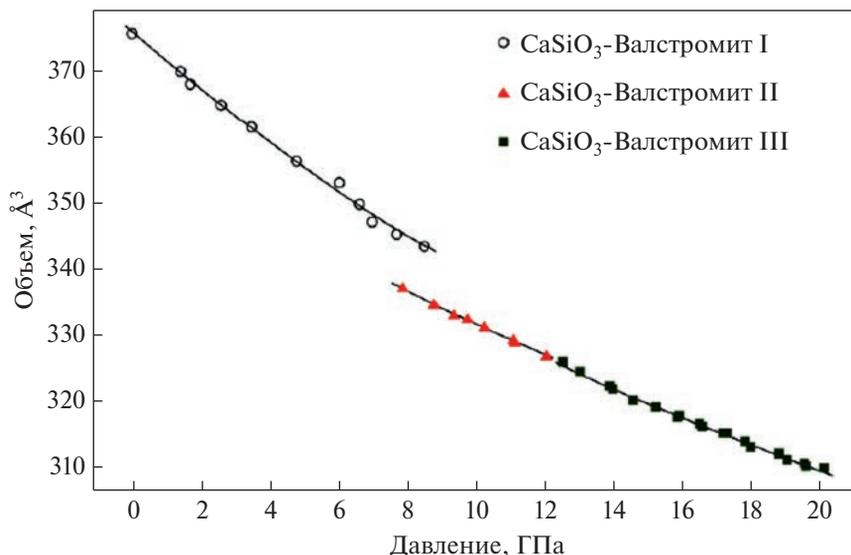


Рис. 12. Изменение объема элементарной ячейки CaSiO_3 -валстромита под давлением (Milani et al., 2021).

Fig. 12. CaSiO_3 -walstromite: Evolution of its unit-cell volume under pressure (Milani et al., 2021).

Представленные результаты исследования волластонита, валстромита, параволластонита и псевдоволластонита при высоком давлении были получены с использованием синхротронного излучения. В сравнительно недавнем прошлом структурные трансформации многих силикатов прогнозировались на основе их сопоставления с германатными аналогами (Ringwood, Major, 1967). Более 40 лет назад автору довелось работать с известным кристаллографом Ч. Пруитом, который поставил задачу вырастить и рентгенографически исследовать изоструктурные с волластонитом кристаллы CaGeO_3 . Они были получены из эквимольных количеств CaCO_3 и GeO_2 при их прокаливании в платиновой ампуле ($T = 1430^\circ\text{C}$, продолжительность опытов 5–6 ч) с последующим остыванием со скоростью $7.1^\circ/\text{ч}$ в течение первых 20 ч. Дифрактометрически продукт идентифицирован как CaGeO_3 . Результаты структурного исследования этих кристаллов были представлены в докторской диссертации автора, защищенной в 1984 г., а затем в монографии (Пушаровский, 1986). Зарубежным исследователям эти русскоязычные публикации оказались практически неизвестны и, вероятно, поэтому спустя более 10 лет результаты определения структуры CaGeO_3 вновь были приведены в статье (Barbier, Levy, 1997). Сравнение изменений параметров элементарной ячейки под воздействием давления у волластонита (Milani et al., 2021) с их отношением в кристаллах CaGeO_3 (табл. 2) подтверждает идею о подобии германатов с высокобарическими силикатами. Анализируя данные этой таблицы, следует иметь в виду, что вдоль наименее сжимаемой оси b вытянуты жесткие пироксеноидные цепочки Si_2O_6 . Соответственно более сжимаемыми оказываются Са-полиэдры. Поэтому в первую очередь при сжатии структуры волластонита изменяется отношение a/c , которое оказывается очень близким к аналогичным значениям в CaGeO_3 .

Дейвмаоит CaSiO_3 – новый HP-минерал нижней мантии. Согласно современным представлениям, в качестве основных фаз нижней мантии допускаются ферропериклаз (Mg , Fe)O, бриджманит и CaSiO_3 со структурным типом перовскита. Объемное содержание CaSi -перовскита в погруженных базальтах срединно-океанических хребтов достигает 21–29% (Kaminsky, 2017). Таким образом, его значительное присутствие

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек волластонита (1Т) (при 1 атм и при 8.9 ГПа) и его синтетического аналога CaGeO_3 **Table 2.** Unit cell parameters of wollastonite (1T) at 1 atm, at 8.9 GPa and of its synthetic analogue CaGeO_3

	Волластонит (Ohashi, 1984)	Волластонит (Milani et al., 2021)	Волластонит (8.29 ГПа) (Milani et al., 2021)	CaGeO_3 (Пушаровский, 1986)	CaGeO_3 (Barbier, Lévy, 1997)
$a, \text{Å}$	7.9258	7.934	7.684	8.1215	8.094
b	7.3202	7.3309	7.1945	7.5484	7.526
c	7.0653	7.079	6.895	7.2843	7.269
α	90.055	90.77	89.22	90.097	90.11
β	95.217	95.30	93.66	94.418	94.43
γ	103.426	103.41	103.62	103.439	103.44
$V_{\text{яч}}$	306.96	398.9	369.6	434.32	429.30
a/b	1.083	1.083	1.068	1.076	1.075
c/b	0.965	0.966	0.958	0.965	0.966
a/c	1.122	1.121	1.114	1.115	1.113

в нижней мантии снижает отношение Mg/Si и влияет на минералогию соответствующей зоны.

Захваченные в процессе роста кристаллов алмаза ферропериклаз, бриджманит и CaSi -перовскит выносятся к поверхности Земли без взаимодействия с породами окружающей мантии. Хотя химический состав всех включений не меняется, лишь у ферропериклаза сохраняется структурный тип NaCl . Так, в случае перовскитоподобного CaSiO_3 при подъеме в область умеренных глубин верхней мантии возникает брейит. При давлении большем 11–16 ГПа и температуре выше 1000 К, т.е. в условиях, соответствующих интервалу глубин переходной зоны (420–660 км) и нижней мантии (660–~2700 км), кубическая модификация CaSiO_3 сохраняется со структурным типом перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$).

Результаты экспериментов в камере с алмазными наковальнями показали, что при комнатной температуре в интервале давлений 27–156 ГПа синтетический Ca -перовскит стабилизируется в тетрагональной модификации CaSiO_3 с пространственной группой $I4/mcm$. Структура этой модификации характеризуется небольшими искажениями, вызванными поворотом SiO_6 -октаэдров. Однако при температуре выше 500 К в указанном интервале давлений стабилизируется кубическая модификация CaSiO_3 (рис. 13). Недавно минерал с таким составом и с кубической структурой, получивший название дейвмаоит, был обнаружен во включении в алмазе с размером 4×4 мм из шахты Орапы, самого крупного по площади алмазного рудника в Ботсване (Tschauner et al., 2021).

Во многих более ранних публикациях CaSiO_3 со структурой перовскита рассматривается как геохимически наиболее важная и вероятная нижне-мантийная фаза, поскольку она содержит многие несовместимые в верхней мантии химические элементы. К ним относятся представители группы редких земель, крупные ионы литофильных элементов (LILE: K, Sr и Ba), Ti, а также такие генераторы тепловой энергии, как радиоактивные изотопы калия, тория и урана. Впервые на это обратили внимание Л. Лиу и А. Рингвуд (Liu, Ringwood, 1975), синтезировавшие перовскитоподобные кристаллы CaSiO_3 на основе пород базальтового и перидотитового состава при давлении и температуре нижней мантии. Поэтому дейвмаоит способен влиять на тепловой режим в глубинах мантии, где он термодинамически устойчив.

Характеризуя состав дейвмаоита и синтетических перовскитоподобных кристаллов CaSiO_3 , следует отметить, что в обоих случаях среди LILE элементов фиксируется присутствие K. В проведенных экспериментах полученные на основе смеси перидотита и базальта срединно-океанических хребтов (MORB) образцы CaSiO_3 были обедне-

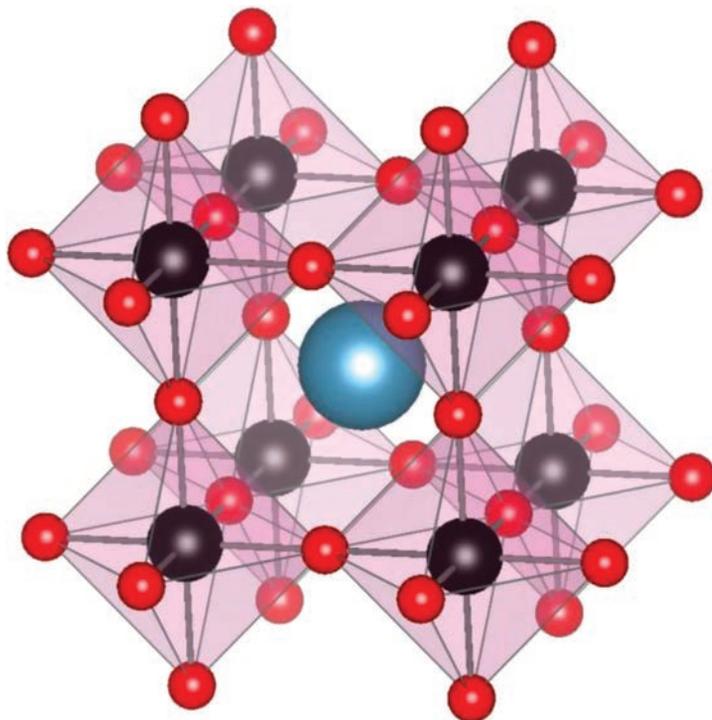


Рис. 13. Структура кубического перовскита, с которой кристаллизуется дейвмаоит CaSiO_3 .

Fig. 13. Structure of the cubic perovskite: davemaosite CaSiO_3 crystallizes with this structure type.

ны К и обогащены Ti. Согласно (Tschauner et al., 2021), наоборот, низкое содержание Ti и высокое К в дейвмаоите отражает состав природной нижне-мантийной среды с возможностью метасоматоза, в который этот минерал может быть вовлечен. По-видимому, малое содержание Ti в дейвмаоите — это результат участия этого элемента в минералах, в составе которых он является основным компонентом. Среди них — полиморфная модификация ильменита — новый минерал люит (лиуит) FeTiO_3 со структурным типом ромбического перовскита, открытый в марсианском метеорите Шерготти (Ma et al., 2021). В свете этих заключений становится очевидной важность изучения высокобарических минералов, поскольку они несут информацию о сложной петрологии глубинных геосфер, которая не может проявиться в продуктах лабораторных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 19-17-00050. Автор благодарен академику С.В. Кривовичеву за советы и сделанные замечания и профессору Н.В. Зубковой за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Грязнов И.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Линденблот Е.С., Ченуров А.А., Соболев Н.В. Морфологические особенности кристаллов алмаза, возникающие при растворении в расплаве Fe–Ni–S при высоком давлении // Доклады РАН. 2019. Т. 489. № 5. С. 497–501.

Пушаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.

Пушаровский Д.Ю. Современная кристаллография: полезна ли она наукам о Земле? // Вестник МГУ, серия 4, геология. 2022. № 1. С. 3–23.

Пуцаровский Д.Ю., Пуцаровский Ю.М. Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы. Вестник МГУ, серия 4, геология // 2016. № 1. С. 3–9.

Сагатов Д.Н., Шацкой А.Ф., Сагатов Н.Е., Лутасов К.Д. Фазовые взаимоотношения в системе CaSiO₃ до 100 ГПа и 2500 К // Геохимия. 2021. Т. 66. № 8. С. 745–755.

Structural Transformations of Minerals in the Earth's Mantle: the New High Pressure Polymorphous Modifications of Olivine and Wollastonite

D. Yu. Pushcharovsky*

Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: dmitp01@mail.ru

There are reviewed important results obtained in the studies of HP-minerals during 2018–2022 years. The emphasis is made on the characterization of HP-polymorphs modifications of olivine (asimovite, poirierite) and wollastonite (breyite and davemaoite) discovered in this period. The structure of poirierite (ϵ -Mg₂SiO₄) contains the unique silicate chain Si₃O₉ with one tetrahedron in its period. Consequently its structural formula is Mg₂[SiO₃]O, and its intergrowth with wadsleyite/ringwoodite in shocked chondrites support the idea that transformations of olivine into ringwoodite becomes via forming of poirierite. The close ratio of cell parameters in wollastonite (1T) at 8.9 GPa and its synthetic analogue CaGeO₃ exhibits the similarity of their structures. The HP/HT data confirm the stability of the wollastonite polymorph (1T, 2M, pseudowollastonite and synthetic analogue of breyite) at the upper mantle conditions. The crystal structures and composition of new HP-minerals discovered as inclusions in diamonds, in meteorites and in the rocks near terrestrial impact craters provide the richer information on the complicate petrology of deep-seated geospheres which cannot be obtained on the base of laboratory experiments.

Keywords: HP-transformations of minerals, HP-polymorphs of olivine and wollastonite, asimovite, poirierite, breyite, davemaoite

REFERENCES

- Akaogi M. Olivine-modified spinel–spinel transitions. In: *High-Pressure Silicates and Oxides. Advances in Geological Science*. Singapore: Springer, 2022. Ch. 5. P. 71–91
- Anzolini C., Angel R.J., Merlini M., Derzi M., Tokar K., Milani S., Krebs M.Y., Brenker F.E., Nestola F., Harris J.W. Depth of formation of CaSiO₃-wollastonite included in super-deep diamonds. *Lithos*. 2016. Vol. 265. P. 138–147.
- Barbier J., Lévy D. Crystal structures of Ca₅Ge₃O₁₁ and wollastonite-type GaGeO₃. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1997. Bd. 212. S. 519–528.
- Bindi L., Brenker F.E., Nestola F., Koch T.E., Prior D.J., Lilly K., Krot A.N., Bizzarro M., Xie X. Discovery of asimovite, the Fe-analog of wadsleyite, in shock-melted silicate droplets of the Suizhou L6 and the Quebrada Chimborazo 001 CB3.0 chondrites. *Amer. Miner.* 2019. Vol. 104. P. 775–778.
- Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W. Detection of a Ca-rich lithology in the Earth's deep (>300 km) convecting mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2005. Vol. 236. P. 579–587.
- Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W. Origin, properties, and structure of breyite: The second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *Amer. Miner.* 2021. Vol. 106. P. 38–43.
- Chao E.C.T., Shoemaker E.M., Madsen B.M. First natural occurrence of coesite. *Science*. 1960. Vol. 132. P. 220–222.
- Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton D.J. Stishovite, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, AZ. *J. Geophys. Research*. 1962. Vol. 67. P. 419–421.
- Chopin C. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Miner. Petrol.* 1984. Vol. 86. P. 107–118.
- Chrappan Soldavini B., Merlini M., Milani S. Structure determination of CaSiO₃ wollastonite polymorphs at HP/HT conditions by single crystal in-situ diffraction. In: *Proc. 4 Joint AIC – SILS Conference*. Trieste. 12–15 September 2022. Contribution ID 79. 13 September 2022. <https://eventi.mlib.ic.cnr.it/event/33/contributions/314/contribution.pdf>
- Essene E. High-pressure transformation in CaSiO₃. *Contrib. Miner. Petrol.* 1974. 45. 247–250.
- El Goresy A., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Boctor N.Z., Hemley R.J. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Miner.* 2018. Vol. 20. P. 523–528.

- Green M.A., Kurmoo M., Stalick J.K., Day P. The crystal structure and magnetic properties of CuGeO_3 . *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**. Vol. 17. P. 1995–1996.
- Gryaznov L.A., Zhimulev E., Sonin V., Lindenblot E.S., Chepurov A., Sobolev N.V. Morphological features of diamond crystals resulting from dissolution in a Fe–Ni–S melt under high pressure. *Doklady Earth Sci.* **2019**. Vol. 489. N 2. P. 1449–1452. <https://doi.org/10.1134/S1028334X19120122>
- Joswig W., Paulus E.F., Winkler B., Milman V. The crystal structure of CaSiO_3 -walstromite, a special isomorph of wollastonite-II. *Zeitschrift für Kristallographie*. **2003**. Bd. 218. S. 811–818.
- Kaminsky F.V. The Earth's Lower Mantle. Composition and Structure. Springer, **2017**. 331 p.
- Kanzaki M., Stebbins J.F., Xue X. Characterization of quenched high pressure phases in CaSiO_3 system by XRD and Si^{29} NMR. *Geophys. Res. Lett.* **1991**. Vol. 18. P. 463–466.
- Krivovichev S.V. High-pressure silicates: crystal chemistry and systematic. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N 5. P. 1–78.
- Liu L., Ringwood A.E. Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO_3 . *Earth Planet. Sci. Lett.* **1975**. Vol. 28. P. 209–211.
- Ma C., Tschauer O., Beckett J.R., Prakapenka V. Discovery of feite ($\text{Fe}_2^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_5$) and liuite (Gd FeO_3 -type FeTiO_3), two new shock induced, high-pressure minerals in the Martian meteorite Shergotty. In: *Proc. 52nd Lunar and Planetary Science Conference, held virtually, 15–19 March, 2021*. LPI Contribution No. 2548, id.1681.
- Madon M., Poirier J.P. Transmission electron microscope observation of α , β and γ - $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ in shocked meteorites: planar defects and polymorphic transitions. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1983**. Vol. 33. P. 31–41.
- Milani S., Comboni D., Lotti P., Fumagalli P., Ziberna L., Maurice J., Hanfland M., Merlini M. Crystal structure evolution of CaSiO_3 polymorphs at Earth's mantle pressures. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. P. 652. <https://doi.org/10.3390/min11060652>
- Miyahara M., Tomioka N., Bindi L. Natural and experimental high-pressure, shock-produced terrestrial and extraterrestrial materials. *Progress Earth Planet. Sci.* **2021**. 8:59. <https://doi.org/10.1186/s40645-021-00451-6>
- Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. The discovery of new minerals in modern mineralogy: Experience, implications and perspectives. In: *Celebrating the International Year of Mineralogy: Progress and landmark discoveries of the last decades* Eds. Bindi L. and Cruciani G. Springer, **2023**. Ch. 4. P. 69–99.
- Pushcharovsky D.Yu. Structural Mineralogy of Silicates and their Synthetic Analogues. Moscow: Nedra, **1986**. 169 p. (in Russian).
- Pushcharovsky D.Yu. Current crystallography: Is it helpful to Earth sciences? *Moscow University Geol. Bull.* **2022**. Vol. 77. N 2. P. 157–178.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M. The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review. *Earth-Science Reviews*. **2012**. Vol. 113. P. 94–109.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M. New insight into the composition and the structure of the deep layers of the terrestrial planets. *Moscow University Geol. Bull.* **2022**. Vol. 71. N 1. P. 1–7.
- Pushcharovsky D.Yu., Zubkova N.V., Pekov I.V. Structural chemistry of silicates: new discoveries and ideas. *Struct. Chem.* **2016**. Vol. 27. P. 1593–1603.
- Putnis A., Price G.D. High-pressure $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite. *Nature*. **1979**. Vol. 280. P. 217–218.
- Ringwood A.E., Major A. Some high-pressure transformations of geophysical significance. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1967**. Vol. 2. P. 106–110.
- Ringwood A.E., Major A. The system Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1970**. Vol. 3. P. 89–108.
- Sagatova D.N., Shatskiy A.F., Sagatov N.E., Litasov K.D. Phase relations in CaSiO_3 system up to 100 GPa and 2500 K. *Geochem. Int.* **2021**. Vol. 59. N 8. P. 791–800. <https://doi.org/10.1134/S0016702921080073>
- Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Kokh S.N. Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context. *Lithos*. **2012**. Vol. 134–135. P. 75–90.
- Smith E.M., Shirey S.B., Wang W. The very deep origin of the world's biggest diamonds. *Gems & Gemol.* **2017**. Vol. 53. No. 4. P. 388–403. <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.53.4.388>
- Tomioka N., Bindi L., Okuchi T., Miyahara M., Iitaka T., Li Z., Kawatsu T., Xie X., Pureyjav N., Tani R., Kodama Y. Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites. *Commun. Earth Environ.* **2021**. Vol. 2. N 1. P. 16
- Trojer F.J. The crystal structure of a high-pressure polymorph of CaSiO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie*. **1969**. Bd. 130. P. 185–206.
- Tschauer O., Huang S., Yang S., Humayun M., Liu W., Gilbert Corder S.N., Bechtel H.A., Tischler J., Rossman G.R. Discovery of davemaoite, CaSiO_3 -perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*. **2021**. Vol. 374(6569). P. 891–894. <http://dx.doi.org/10.1126/science.abl8568>
- Völlenkle H., Wittmann A., Nowotny H. Zur Kristallstruktur von CuGeO_3 . *Monatsh Chem.* **1967**. Vol. 98. P. 1352–1357.
- Yang H., Prewitt C.T. On the crystal structure of pseudowollastonite (CaSiO_3). *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 929–932.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

DFT-МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В САМПЛЕИТЕ

© 2023 г. Д. чл. Т. Л. Паников ^{1, 2, *}, д. чл. В. Н. Яковенчук ¹,
д. чл. Я. А. Пахомовский ¹, Н. Г. Коноплева ¹, д. чл. Г. Ю. Иванюк ¹, А. А. Антонов ¹,
В. В. Шиловских ³, д. чл. С. В. Кривовичев ^{1, 2}

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

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

³Санкт-Петербургский государственный университет, Ресурсный центр “Геомодель”,
Ульяновская ул., 1, Санкт-Петербург, 1198504 Россия

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

Поступила в редакцию 05.06.2023 г.

После доработки 03.07.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

В статье приводится кристаллохимическое описание второй находки $P2_1/n$ модификации самплеита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сделанной на Кестёрском оловорудном месторождении. Образование минерала генетически связано с низкотемпературными процессами окисления первичных сульфидов меди, цинка и олова, а также с формированием более поздних Cu-, Zn-фосфатов, таких как батагаит, епифановит и сергейсмирновит. С помощью DFT-метода произведен расчет положений атомов водорода в структуре самплеита. В качестве оценки достоверности теоретических расчетов проведено сравнение реального и теоретического ИК-спектров. Самплеит образовался на стадии гидротермального изменения сульфидных минералов Sn, Cu и Zn и сосуществовал с епифановитом $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который, несомненно, является более поздним, но имеет меньшую сложность ($I_{G, total}$), 474.24, чем самплеит 933.32 (бит/яч).

Ключевые слова: самплеит, кристаллическая структура, фосфат-арсенат меди, Кестёрское месторождение, водородная связь, DFT-моделирование

DOI: 10.31857/S0869605523050052, EDN: RXNCFN

ВВЕДЕНИЕ

Арсенаты, фосфаты и арсенат-фосфаты двухвалентной меди, в основе которых лежат гетерополиэдрические слои лавендуланового типа, образованные CuF_5 -пятивершинниками ($\varphi = \text{O}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$) и TO_4 -тетраэдрами ($T = \text{P}, \text{As}$), отличаются значительным структурным и химическим разнообразием (Зубкова, 2012). Интерес к этим соединениям с точки зрения материаловедения связан с магнитными свойствами катионов Cu^{2+} , входящих в кластеры $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{TO}_4)_4]$ (Lebernegg et al., 2013; Yang et al., 2016). Различные способы соединения подобных слоев ведут к возникновению структур с различной симметрией, например, $P2_1/n$ для зденекита (Зубкова и др., 2003) и $I4/mmm$ для манергита (Pushcharovsky et al., 2004). Для кристаллохимии минералов группы лавендулана характерны значительные вариации количества молекулярной воды (от 2-х в андигобертсците и кальциоандигобертсците до 7-ми в епифановите) с различной степенью разупорядочения катионов As^{5+} в тетраэдрических позициях

Таблица 1. Модификации и параметры элементарной ячейки самплеита
Table 1. Modifications and unite-cell dimensions of sampleite

Ссылка	Параметры элементарной ячейки							
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	симметрия	<i>Z</i>
Hurlbut, 1942	9.70	38.40	9.65	90	90	90	<i>mmm</i>	8
Giester et al., 2007	9.676	19.284	9.766	90	90.07	90	<i>P2₁/n</i>	4
Giester et al., 2007	9.695	9.673	19.739	90	102.61	90	<i>P2₁/c</i>	4
Данная работа	9.6956	19.1394	9.7295	90	90.01	90	<i>P2₁/n</i>	4

(Cooper, Hawthorne, 2000; Sarp, Černý, 2004; Яковенчук и др., 2017; Паникоровский и др., 2017).

Кестёрское оловорудное месторождение (Саха-Якутия, Россия) отличается богатой фосфатной минерализацией, в которой ранее были отмечены, в частности, аугелит, амблигонит, псевдомалахит, либетенит и бирюза (Кокунин, 2011). Недавние детальные исследования вторичных минералов, связанных с низкотемпературными процессами окисления первичных сульфидов меди, цинка и олова, привели к открытию новых минеральных видов – епифановита $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Яковенчук и др., 2017), батагаита $\text{CaZn}_2(\text{Zn, Cu})_6(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_3(\text{OH}))_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Yakovenchuk et al., 2018) и сергейсмировита $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Яковенчук и др., 2022; Krivovichev et al., 2022) в тесной ассоциации с которыми постоянно присутствует самплеит $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (с той лишь разницей, что таблитчатые кристаллы зеленого епифановита и бесцветного батагаита нарастают преимущественно на As-содержащий псевдомалахит и самородную медь, а голубые пластинки самплеита, в основном, на фторапатит).

Самплеит представляет собой яркий пример полиморфного разнообразия минералов, содержащих кластеры $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{TO}_4)_4]$. На сегодняшний день описаны его моноклинная *P2₁/n* модификация (Giester et al., 2007) и ромбическая модификация (Hurlbut, 1942), элементарная ячейка которой является редуцированной ячейкой *P2₁/c* модификации (табл. 1). Следует отметить, что самплеит практически не образует качественных кристаллов (Giester et al., 2007), поэтому теоретические исследования водородных связей могут предоставить информацию о них с более высокой степенью точности, чем та, которая доступна из рентгеновских дифракционных измерений.

В данной работе уточнена кристаллическая структура *P2₁/n* модификации самплеита из Кестёрского месторождения и на ее основе с помощью расчетов методом теории функционала электронной плотности определены геометрические параметры водородных связей, а также температурные зависимости термодинамических потенциалов и изобарной теплоемкости, необходимые для расчетов фазовых равновесий в многокомпонентных химических системах. В качестве оценки достоверности теоретических расчетов проведено сравнение реального и теоретического инфракрасных (ИК) спектров.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Кестёрское тантало-оловорудное месторождение расположено в северо-восточной части Якутии, в гранодиоритах Арга-Ынных-Хайского массива (Павловский и др., 2015). Последние прорываются субвертикальным выполаживающимся вблизи поверхности телом аляскитов, по висячему контакту которого с гранодиоритами развивается штокверковая зона станнин-касситерит-содержащих грейзенов, существенно обогащенных аугелитом, лазулитом, фторапатитом, монацитом и другими фосфатами.

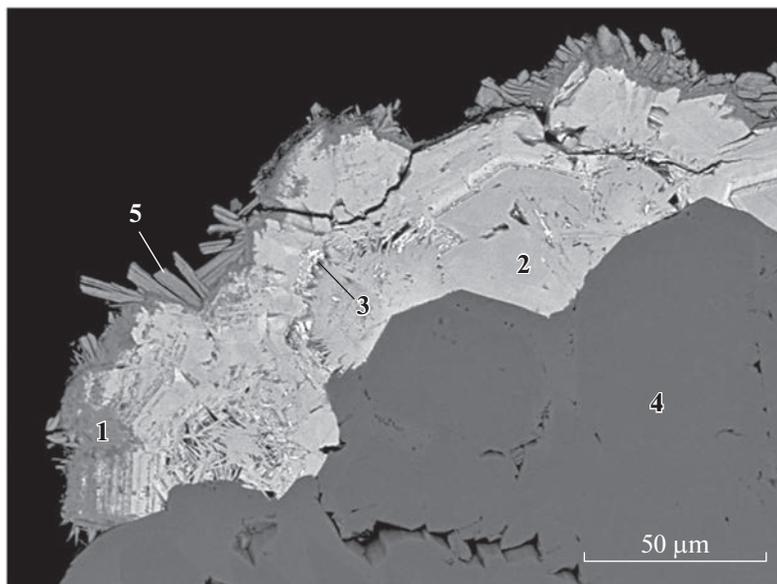


Рис. 1. Корка самплеита (1) на кристаллах и сферолитах псевдомалахита (2) с включениями самородной меди (3), нарастающих на фторапатит (4) и покрытых щеткой кристаллов епифановита (5). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 1. The BSE image of sampleite crust (1) on pseudomalachite crystals/spherulites (2) with native copper inclusions (3) that growth on fluorapatite (4) and are incrustated by epifanovite (5).

Самплеит обнаружен в изометричном кварцево-фосфатном гнезде (около 5 м в диаметре) в грейзенизированных касситерит-содержащих гранодиоритах, образованном трещиноватым агрегатом светло-серого колломорфного фторапатита и молочно-белого кварца. В пустотах и трещинах на поверхность фторапатита нарастают сферолиты и кристаллы темно-зеленого псевдомалахита и голубого самплеита (до 0.5 мм), а также кластеры самородной меди и щетки либетенита, являющиеся, в свою очередь, подложкой для еще более низкотемпературных минералов, таких как арсенолит, батагаит и епифановит (рис. 1).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав самплеита был определен в ресурсном центре “Геомодель” СПбГУ при помощи волнодисперсионной приставки INCA 500 к сканирующему электронному микроскопу Hitachi S-3400N, с силой тока на катоде 20–30 нА, ускоряющим напряжением 20 кВ и диаметром электронного пучка 5 мкм. Химический состав минерала (табл. 2), рассчитанный на $As + P = 4$ в программе MINAL (Dolivo-Dobrovolsky, 2016), соответствует следующей эмпирической формуле $Ca_{1.02}(Na_{0.51}K_{0.09})_{\Sigma 0.60}(P_{3.28}As_{0.72})_{\Sigma 4.00}Cu_{4.64}O_{15.04}Cl_{0.84} \cdot 4.5H_2O$.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Монокристалл самплеита размерами $0.12 \times 0.07 \times 0.02$ мм³ был закреплен на полимерной петле при помощи криомасла паратон-*n*. Более полусферы трехмерных рентген-дифракционных данных с разрешением 0.71 Å было собрано с использованием

Таблица 2. Химический состав самплеита из Кёстерского месторождения
Table 2. Chemical composition of sampleite from the Kester deposit

Компонент	1	2	3	4	5	Среднее
CaO	6.69	6.49	6.81	6.46	6.76	6.64
Na ₂ O	2.12	1.80	1.87	1.75	1.63	1.83
K ₂ O	0.55	0.56	0.45	0.50	0.47	0.51
P ₂ O ₅	28.65	26.67	28.00	24.49	27.41	27.04
Cl	3.81	3.55	3.22	3.28	3.44	3.46
CuO	43.64	41.90	42.85	42.54	43.31	42.85
As ₂ O ₅	10.09	8.50	8.88	11.18	9.47	9.62
H ₂ O*						9.43
Сумма						101.38
Коэффициенты в формуле						
Ca ²⁺	0.97	1.03	1.03	1.04	1.03	1.02
Na ⁺	0.56	0.52	0.51	0.51	0.45	0.51
K ⁺	0.10	0.11	0.08	0.10	0.08	0.09
P ⁵⁺	3.29	3.34	3.34	3.12	3.30	3.28
Cl ⁻	0.87	0.89	0.77	0.84	0.83	0.84
Cu ²⁺	4.46	4.69	4.57	4.84	4.65	4.64
As ⁵⁺	0.71	0.66	0.66	0.88	0.70	0.72
H ₂ O*						4.50

Примечание. * Для H₂O даны расчетные содержания в соответствии с данными о кристаллической структуре.

монокристалльного дифрактометра Agilent Technologies SuperNova. После интегрирования данных была введена поправка на поглощение, определенная эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK в программном комплексе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012). Используемая для рентгеноструктурного анализа пластинка самплеита, как и все остальные изученные кристаллы, демонстрировала волнистое погасание в поляризованном свете, что характерно для двойников минералов этого класса (Giester et al., 2007; Zubkova et al., 2003). В связи с этим, качество уточнения кристаллической структуры далеко от совершенства, однако полученные результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) находятся в хорошем согласии с литературными источниками, данными химического анализа и ИК-спектроскопии, а также с локальным балансом валентностей. Для определения модели структуры и дальнейшего ее уточнения использовался комплекс программ SHELX (Sheldrick, 2008). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры самплеита приведены в табл. 3, координаты атомов, заселенность и параметры атомных смещений – в табл. 4, избранные межатомные расстояния – в табл. 5. Расчет локального баланса валентности приведен в табл. 6.

Массив полученных данных был проинтегрирован в тетрагональной ячейке, однако все попытки уточнить структуру закончились неудачей. Поэтому структура была уточнена в пространственной группе $P2_1/n$ до фактора сходимости $R_1 = 0.18$, а использование матрицы двойникования $[-100/0-10/001]$ (соотношение компонент двойников 17:83) позволило понизить фактор сходимости до значения $R_1 = 0.12$ (нельзя, однако, исключить присутствие дополнительных элементов двойникования).

Таблица 3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры самплеита**Table 3.** Crystallographic data and crystal-structure refinement parameters for sampleite

Температура, К	293(2)
Сингония	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
a , Å	9.6956(4)
b , Å	19.1394(14)
c , Å	9.7295(10)
$\alpha = \gamma$ (°)	90
β (°)	90.01(1)
Объем, Å ³	1805.5(2)
Z	4
ρ_{calc} , г/см ³	3.235
μ , мм ⁻¹	7.156
F(000)	1687.0
Размер кристаллов, мм ³	0.12 × 0.07 × 0.02
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
интервал углов 2Θ (°)	6.302–54.982
Интервалы индексов (h, k, l)	$-12 \leq h \leq 8, -22 \leq k \leq 24, -11 \leq l \leq 8$
Количество рефлексов	5677
Число независимых рефлексов	3038 [$R_{\text{int}} = 0.0838, R_{\text{sigma}} = 0.1182$]
Число уточняемых параметров	303
Фактор формы, S	1.044
Индексы сходимости	$R_1 = 0.1262, wR_2 = 0.2999$
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}$, (eÅ ⁻³)	3.87/–4.64

Фундаментальный строительный блок, лежащий в основе минералов группы самплеита, включает пять независимых позиций Cu²⁺, четыре из которых (Cu1,2,3,4) образуют тетрамер [Cu₄O₁₃] (рис. 2, а), объединенный по общим вершинам с тетрагональной пирамидой CuO₅ посредством PO₄-тетраэдров. Позиции Cu1–4, в первом приближении, имеют квадратную координацию со средней длиной ⟨Cu–O⟩ связей в пределах 1.949–1.957 Å; при этом они имеют общую вершину, в которой расположен атом Cl (рис. 2, б). Расстояние ⟨Cu–Cl⟩ в каждом рассматриваемом SiF₅-полиэдре удлинено по сравнению с расстояниями ⟨Cu–O⟩ и лежит в пределах 2.637–2.746 Å. Расчет локального баланса валентностей показал значения 1.90–1.93 валентных единиц (в. е.) без учета позиции Cl и 2.03–2.10 в. е. с учетом связей Cu–Cl.

В кристаллической структуре самплеита присутствуют четыре независимых позиции фосфора, все с небольшой примесью As⁵⁺, что подтверждается немного увеличенной длиной ⟨P–O⟩ связи 1.543–1.548 Å по сравнению со средней длиной 1.537 Å P–O связи в фосфатах (Krivovichev, 2009). Суммы валентностей связей для позиций P1–4 находятся в пределах 4.66–4.72 в. е., в расчете на заселенность этих позиций исключительно атомами фосфора, что, с учетом небольшой доли примесного As⁵⁺, хорошо коррелирует со структурными данными.

Позиция натрия Na1 в структуре самплеита (рис. 2, в) имеет тригонально-призматическую позицию, будучи частично связанной с атомами кислорода фосфатных

Таблица 4. Координаты атомов, заселенности позиций и параметры атомных смещений (\AA^2) атомов в кристаллической структуре самплеита**Table 4.** Atomic coordinates, occupancies and displacement parameters (\AA^2) in the crystal structure of sampleite

Атом	x	y	z	U_{eq}	Заселенность
Cu1	0.7146(2)	0.21651(10)	0.1314(3)	0.0188(7)	Cu
Cu2	0.4820(2)	0.21979(10)	0.3577(3)	0.0179(7)	Cu
Cu3	0.9483(2)	0.21199(10)	0.3579(3)	0.0173(6)	Cu
Cu4	0.7127(2)	0.21240(11)	0.5848(3)	0.0179(7)	Cu
Cu5	0.2129(2)	0.09244(10)	-0.1430(3)	0.0192(6)	Cu
P1	0.4180(4)	0.1605(2)	0.6484(7)	0.0210(19)	$\text{P}_{0.942(16)}\text{As}_{0.058(16)}$
P2	0.4198(4)	0.1642(2)	0.0649(7)	0.0203(19)	$\text{P}_{0.953(17)}\text{As}_{0.047(17)}$
P3	1.0091(4)	0.1576(2)	0.0664(6)	0.0133(18)	$\text{P}_{0.966(16)}\text{As}_{0.034(16)}$
P4	1.0058(4)	0.15436(19)	0.6508(6)	0.0156(15)	$\text{P}_{0.881(15)}\text{As}_{0.119(15)}$
Ca1	0.2267(4)	0.09370(17)	0.3583(6)	0.0227(10)	Ca
Na1	0.7093(7)	0.1032(4)	0.8593(11)	0.0298(19)	Na
O1	0.3488(13)	0.0958(7)	0.7097(17)	0.021(3)	O
O2	0.3628(14)	0.2290(7)	0.7192(18)	0.026(4)	O
O3	0.5734(12)	0.1570(6)	0.6776(17)	0.020(4)	O
O4	0.3839(13)	0.1644(6)	0.4927(18)	0.022(3)	O
O5	0.3848(12)	0.1663(6)	0.2206(17)	0.016(3)	O
O6	0.3597(13)	0.2326(6)	0.0022(16)	0.017(3)	O
O7	0.3527(13)	0.1008(6)	-0.0004(17)	0.020(3)	O
O8	0.5766(13)	0.1636(7)	0.0367(17)	0.021(3)	O
O9	0.8505(13)	0.1579(7)	0.0429(16)	0.018(3)	O
O10	1.0693(13)	0.2257(6)	0.0045(17)	0.016(3)	O
O11	1.0692(13)	0.0923(6)	-0.004(2)	0.029(4)	O
O12	1.0450(14)	0.1577(6)	0.2197(19)	0.024(4)	O
O13	1.0449(12)	0.1552(6)	0.4977(18)	0.021(4)	O
O14	0.8490(13)	0.1544(6)	0.6738(18)	0.026(4)	O
O15	1.0696(14)	0.2220(6)	0.715(2)	0.028(4)	O
O16	1.0670(13)	0.0882(7)	0.7175(18)	0.026(4)	O
O17	0.8530(13)	-0.0020(7)	0.8028(18)	0.029(4)	H ₂ O
O18	0.539(3)	0.0169(14)	0.885(5)	0.049(13)	H ₂ O _{0.5}
O19	0.2413(15)	-0.0262(7)	-0.131(2)	0.046(5)	H ₂ O
O20	0.1605(15)	0.0038(8)	0.509(2)	0.042(5)	H ₂ O
O21	0.4370(15)	0.0240(8)	0.357(3)	0.050(5)	H ₂ O
Cl1	0.7062(4)	0.1376(2)	0.3573(7)	0.0255(11)	Cl

групп (O3, O8, O9, O14), а частично – с молекулами воды межслоевого пространства (O17, O18). Позиция кальция координирована семью атомами кислорода со средней длиной связи $\langle \text{Ca}-\text{O} \rangle$, равной 2.457 \AA . Суммы валентностей связей $\text{Na1}-\text{O}$ и $\text{Ca1}-\text{O}$ составили 1.06 и 1.88 в. е. соответственно.

В общем виде кристаллическую структуру полиморфной модификации самплеита $\text{P}_{2/1}/n$ можно описать как состоящую из изображенных на рис. 2, а строительных бло-

Таблица 5. Длины связей (Å) в кристаллической структуре самплеита
Table 5. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of sampleite

Cu1–O2	1.971(14)	Cu4–O10	1.988(13)	P3–O10	1.549(13)
Cu1–O8	1.915(14)	Cu4–O14	1.931(14)	P3–O11	1.538(15)
Cu1–O9	1.933(13)	Cu4–Cl1	2.637(7)	P3–O12	1.532(19)
Cu1–O15	2.007(15)	⟨Cu4–φ ₄ ⟩	1.951	⟨P3–O⟩	1.543
Cu1–Cl1	2.668(7)	⟨Cu4–φ ₅ ⟩	2.088		
⟨Cu1–φ ₄ ⟩	1.957			P4–O13	1.537(18)
⟨Cu1–φ ₅ ⟩	2.099	Cu5–O1	1.948(15)	P4–O14	1.537(13)
		Cu5–O7	1.946(16)	P4–O15	1.567(14)
Cu2–O4	1.937(15)	Cu5–O11	1.943(16)	P4–O16	1.541(15)
Cu2–O5	1.928(14)	Cu5–O16	1.962(17)	⟨P4–O⟩	1.546
Cu2–O10	1.961(15)	Cu5–O19	2.291(14)		
Cu2–O15	1.970(16)	⟨Cu5–φ ₄ ⟩	1.950	Ca1–O4	2.422(15)
Cu2–Cl1	2.683(5)	⟨Cu5–φ ₅ ⟩	2.018	Ca1–O5	2.465(13)
⟨Cu2–φ ₄ ⟩	1.949			Ca1–O12	2.534(17)
⟨Cu3–φ ₅ ⟩	2.096	P1–O1	1.530(15)	Ca1–O13	2.516(14)
		P1–O2	1.574(15)	Ca1–O17	2.477(16)
Cu3–O2	1.946(16)	P1–O3	1.535(13)	Ca1–O20	2.352(18)
Cu3–O6	1.958(14)	P1–O4	1.552(19)	Ca1–O21	2.436(14)
Cu3–O12	1.941(15)	⟨P1–O⟩	1.548	⟨Ca1–O⟩	2.457
Cu3–O13	1.977(15)				
Cu3–Cl1	2.746(5)	P2–O5	1.553(17)	Na1–O3	2.433(17)
⟨Cu3–φ ₄ ⟩	1.956	P2–O6	1.558(13)	Na1–O8	2.443(17)
⟨Cu3–φ ₅ ⟩	2.114	P2–O7	1.515(14)	Na1–O9	2.483(18)
		P2–O8	1.546(13)	Na1–O14	2.459(18)
Cu4–O3	1.940(13)	⟨P2–O⟩	1.543	Na1–O17	2.510(15)
Cu4–O6	1.946(13)			Na1–O18	2.35(3)
		P3–O9	1.554(13)	⟨Na1–O⟩	2.446

ков, которые связываются общими вершинам PO₄-тетраэдров в слое, параллельные плоскости (010) (рис. 3). Такое строение минерала обуславливает наличие у его кристаллов весьма совершенной спайности по (010). В работе (Паниковский и др., 2017) отмечается, что структурно-близки епифановит обладает каркасным строением с атомами натрия и кальция в пустотах, однако если представить структуру в катионном приближении, то отчетливо проявляется ее слоистый характер (рис. 2, б). Кристаллохимическая формула самплеита, определенная по данным РСА, может быть записана как NaCaCu₅[(P_{0.93}As_{0.07})O₄]₄Cl·4.5H₂O.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр синтетического самплеита был получен на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Самплеит был синтезирован по методике, описанной нами ранее (Антонов, 2019). Приготовление препарата проводилось стандартно путем прессования таблетки 2 мг

Таблица 6. Баланс валентных усилий (в валентных единицах, в. е.) в кристаллической структуре самплеита*
Table 6. Bond-valence analysis (in valence units) in the crystal structure of sampleite

Атом	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	O18	O19	O20	O21	Cl	Σ
Cu1		0.45						0.53	0.50						0.41							0.16	2.06
Cu2				0.50	0.51				0.47						0.46							0.16	2.09
Cu3		0.49				0.47						0.49	0.45									0.13	2.03
Cu4			0.49			0.49			0.43					0.51								0.18	2.10
Cu5	0.48						0.49				0.49					0.47			0.19				2.12
P1	1.22	1.08	1.21	1.15																			4.66
P2					1.15	1.13	1.27	1.17		1.16	1.20	1.21											4.72
P3									1.14														4.72
P4													1.20	1.20	1.11	1.19							4.69
Ca1				0.29	0.26							0.22	0.23				0.25			0.35	0.28		1.88
Na1			0.18					0.18	0.16					0.17			0.15	0.23					1.06
Σ	1.70	2.02	1.88	1.94	1.92	2.09	1.76	1.87	1.81	2.06	1.69	1.92	1.87	1.87	1.97	1.65	0.40	0.23	0.19	0.35	0.28	0.63	

Примечание. * Рассчитано с использованием параметров валентностей связей из работы (Brese, O'Keefe, 1991).

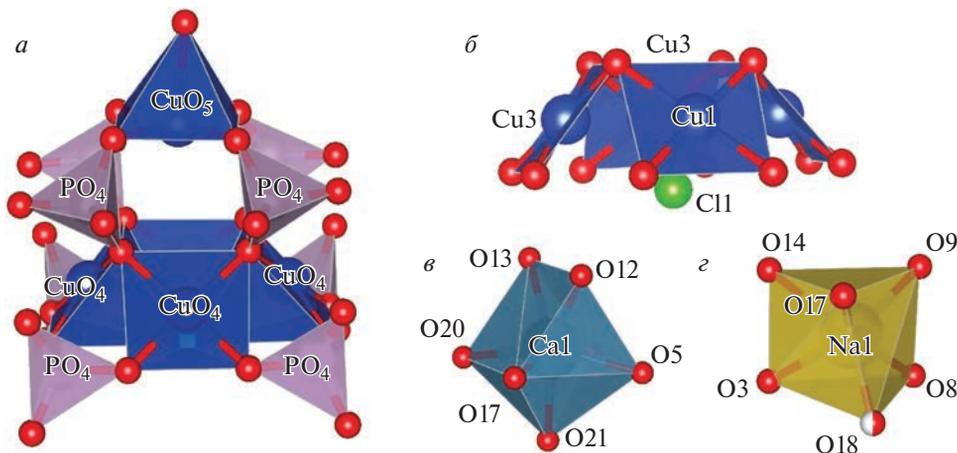


Рис. 2. Элементы кристаллической структуры самплеита: строительный блок, образованный пирамидами CuO₅ и четырьмя квадратами CuO₄ и восемью тетраэдрами [PO₄]³⁻ (а), позиция хлора, координирующая тетрамер [Cu₄O₁₃], (б) координационное окружение позиций Ca (в) и Na (г).

Fig. 2. Elements of the sampleite crystal structure: building block formed by five CuO₅ pyramids and eight [PO₄]³⁻ tetrahedra (а), arrangement of Cl site coordinated by [Cu₄O₁₃] groups (б), and coordination environments of Ca (в) and Na (г).

исследуемого вещества и 200 мг КВт. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS.

ИК-спектр образца самплеита (рис. 4) содержит полосы поглощения при 395, 559, 626, 802, 964, 995, 1070, 1168, 1622, 2940, 3210, 3319, 3512 и 3572 см⁻¹. Полоса поглощения при 395 см⁻¹ отнесена к колебаниям Cu–O в CuO₄ квадратах (Яковенчук и др., 2017). Полосы 559 и 626 см⁻¹ соответствуют асимметричным деформационным колебаниям ν₄ связи P–O. Полоса при 802 см⁻¹ соответствует либрационным модам колебаний молекул H₂O (Frost et al., 2007). Наиболее интенсивные полосы при 964, 995, 1070 и 1168 см⁻¹ отнесены к асимметричным валентным колебаниям связей P–O в тетраэдрах PO₄. Полоса при 1622 см⁻¹ была отнесена к деформационным колебаниям H–O–H связей в молекулах H₂O. Слабая полоса при 2940 см⁻¹, плечо при 3210 см⁻¹, а также полосы при 3319, 3512 и 3572 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям O–H связи в молекулах H₂O (Frost et al., 2007).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Геометрия основного состояния была найдена на базе теории функционала плотности (DFT) в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) (Hohenberg et al., 1964; Kohn et al., 1965) с использованием обменно-корреляционного функционала Пердье-Берка-Эрзернхофа (PBE) (Perdew et al., 1996) и методом нормально-сохраняющих псевдопотенциалов для учета обмена и корреляции (Clark et al., 2005). Этот подход реализован в пакете квантовой химии CASTEP. Структура основного состояния (табл. 7) получена из исходной модели (табл. 5) с использованием итерационного алгоритма Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS) (Pfrommer et al., 1997) в си-

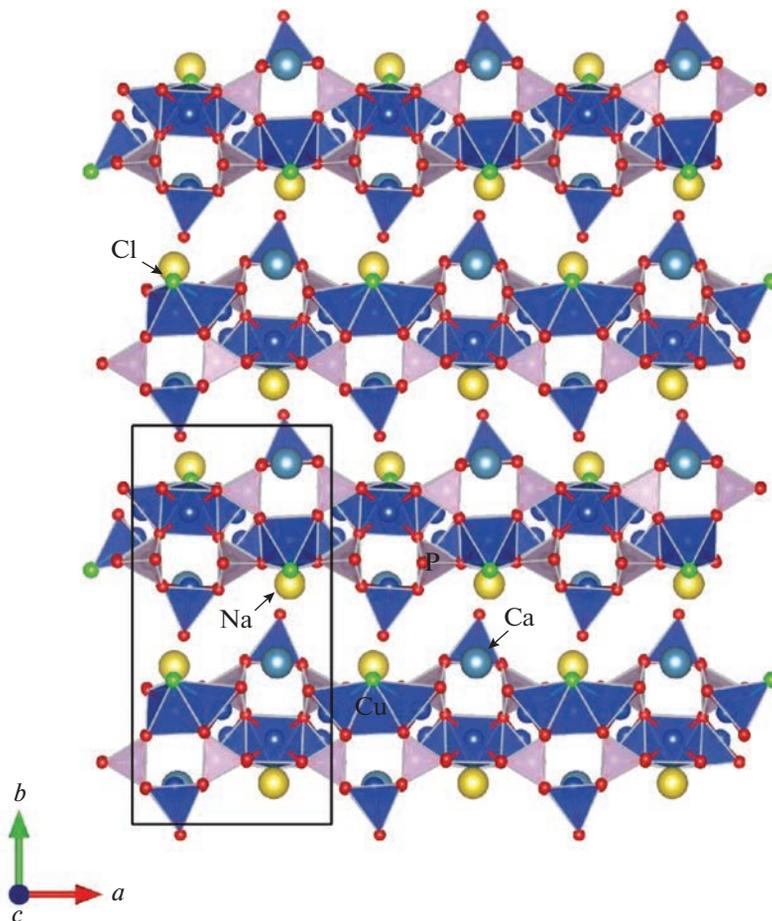


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры самплеита вдоль оси a (атомы молекул H_2O не показаны).

Fig. 3. Projection of sampleite crystal structure H_2O sites are omitted for clarity.

стеме внутренних координат. Размерность сетки Монхорста-Пака ($1 \times 2 \times 1$) и значение отсечки кинетической энергии (1099 эВ) (Francis et al., 1990) выбраны таким образом, чтобы модули разностей результатов трех итераций подряд не превышали 2×10^{-5} эВ/атом — для энергии, 0.05 эВ/ — для наибольшего значения силы взаимодействия между структурными единицами, 0.1 ГПа — для максимального напряжения, 0.002 Å — для максимального сдвига. Уточненные в результате DFT-моделирования параметры элементарной ячейки находятся в хорошем согласии с исходной структурной моделью: $a = 9.6957$; $b = 19.1418$; $c = 9.8073$ Å, $\beta = 90.1883^\circ$.

При расчете фононного спектра размерность k -сетки была изменена на $4 \times 3 \times 4$, после чего из него по хорошо известным формулам статистической термодинамики найдены значения термодинамических потенциалов, теплоемкости и энтропии как функции температуры (рис. 5). Зонная структура найдена методом ультрамягких псевдопотенциалов в приближении идеальной КР, размерность сетки Монхорста-Пака $7 \times 4 \times 7$ (50 неприводимых k -точек), отсечка кинетической энергии — 400 эВ.

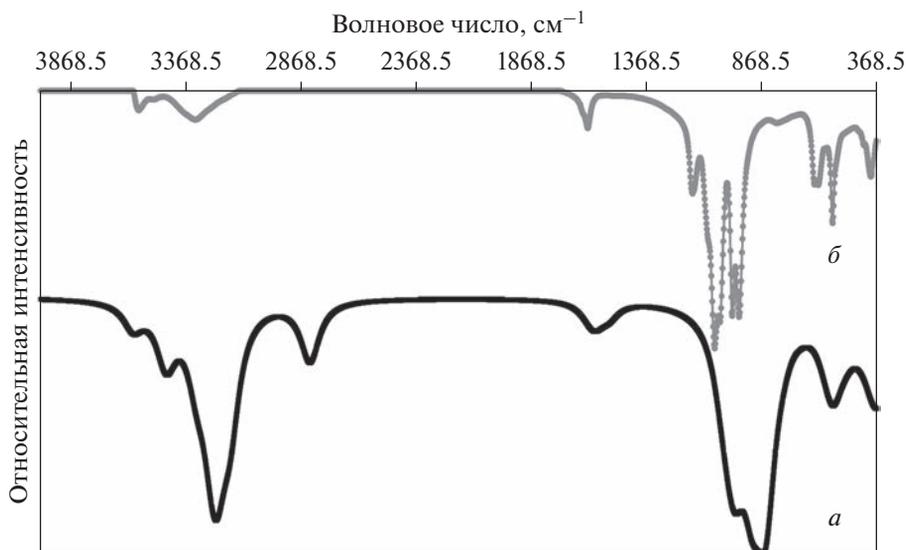


Рис. 4. Найденный теоретически ИК-спектр самплеита, с заданной полушириной линии 100 см (а) и экспериментальная картина для его синтетического аналога (б).

Fig. 4. The calculated IR spectrum of sampleite with a given half-width of the line of 100 cm (a) and the experimental pattern for its synthetic analogue (b).

Найденные температурные зависимости функций состояния на интервале 100–400 К с высокой точностью аппроксимируются следующими уравнениями:

$$\Delta_f H^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -0.0007T^2 - 0.2328T - 508.52, \quad R^2 = 0.9999,$$

$$\Delta_f G^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.0012T^2 - 0.121T - 533.07, \quad R^2 = 1.0000,$$

$$T\Delta_f S^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.0019T^2 + 0.2207T + 503.61, \quad R^2 = 0.9999,$$

$$\Delta C_p^0(\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}) = -0.0034T^2 + 3.1774T + 26.1, \quad R^2 = 0.9991.$$

На основе этих данных могут быть рассчитаны фазовые равновесия в химических системах, одной из компонентов которых является $P2_1/n$ модификация самплеита.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Расчеты, приведенные в табл. 6, демонстрируют, что средняя суммарная валентность позиций атомов кислорода O17, O18, O19, O20 и O21 варьирует от 0.19 до 0.35 в. е., что позволяет с полной уверенностью отнести их к молекулам воды. При уточнении оптимизации геометрии водородных связей (для O17, O18, O19, O20 и O21) были зафиксированы расстояния O–H 1.00(2) Å, а также углы H–O–H связи 104.3(5)°. Координаты атомов H, определенные с помощью DFT-моделирования, приведены в табл. 7.

В кристаллической структуре самплеита комплексные электронейтральные слои с общей формулой $\text{NaCaCu}_5[(\text{PO}_4)_4\text{Cl}]$ объединены сложной системой водородных связей, общая схема которой приведена на рис. 4, а. Пятивершинная позиция Cu5 связана четырьмя короткими связями (1.94–1.96 Å) с мостиковыми атомами кислорода PO_4 -групп и одной длинной связью (2.29 Å) с молекулой H_2O . Остальные молекулы H_2O входят в координационную сферу позиций Ca1 и Na1.

Таблица 7. Координаты атомов и параметры атомных смещений (\AA^2) атомов в уточненной кристаллической структуре самплеита**Table 7.** Coordinates of atoms and atomic displacement parameters (\AA^2) in the DFT-refined crystal structure of sampleite

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Na	0.31552	0.10366	0.65002	0.0112
Ca	0.79287	0.09274	0.13074	0.0043
Cu1	0.06804	0.20903	0.13395	0.0032
Cu2	0.53795	0.22001	0.13682	0.0033
Cu3	0.30303	0.21147	0.36558	0.0029
Cu4	0.30771	0.21618	-0.09092	0.0035
Cu5	0.80487	0.09357	0.63633	0.0033
P1	0.00688	0.15360	0.42475	0.0029
P2	0.01319	0.15860	0.83957	0.0025
P3	0.59784	0.16371	0.42959	0.0026
P4	0.60414	0.16679	0.84425	0.0023
O1	-0.06024	0.08869	0.49129	0.0040
O2	-0.03187	0.15376	0.27023	0.0036
O3	0.16531	0.14863	0.45045	0.0105
O4	-0.05044	0.22275	0.49261	0.0059
O5	-0.04227	0.09370	0.76331	0.0057
O6	0.17016	0.16123	0.81166	0.0056
O7	-0.02308	0.15103	0.99414	0.0041
O8	-0.05622	0.22762	0.78205	0.0028
O9	0.66539	0.09871	0.49471	0.0077
O10	0.44157	0.16076	0.46082	0.0068
O11	0.63447	0.16330	0.27491	0.0050
O12	0.65880	0.23288	0.49551	0.0031
O13	0.67683	0.10316	0.78295	0.0064
O14	0.44744	0.16278	0.81652	0.0061
O15	0.65816	0.23764	0.77784	0.0049
O16	0.64312	0.16971	0.99913	0.0037
Cl1	0.31450	0.13322	0.12528	0.0053
O17	0.84501	0.00319	0.29994	0.0077
O18	0.25856	0.02281	0.34992	0.0175
O19	0.46080	0.00672	0.64551	0.0340
O20	0.85960	-0.00848	0.00471	0.0113
O21	0.59497	0.02408	0.10339	0.0354
H34	0.38130	0.47009	0.88008	0.0000
H35	0.42068	0.52968	0.77494	0.0000
H36	0.06531	1.04116	-0.02457	0.0000
H37	0.22001	1.03874	0.01650	0.0000
H38	0.43293	0.98966	0.80015	0.0000
H39	0.48633	0.95272	0.93518	0.0000
H40	0.43791	0.99940	0.36606	0.0000
H41	0.58364	1.03010	0.41139	0.0000
H42	0.73078	0.95842	0.74327	0.0000
H43	0.77945	0.93574	0.60184	0.0000

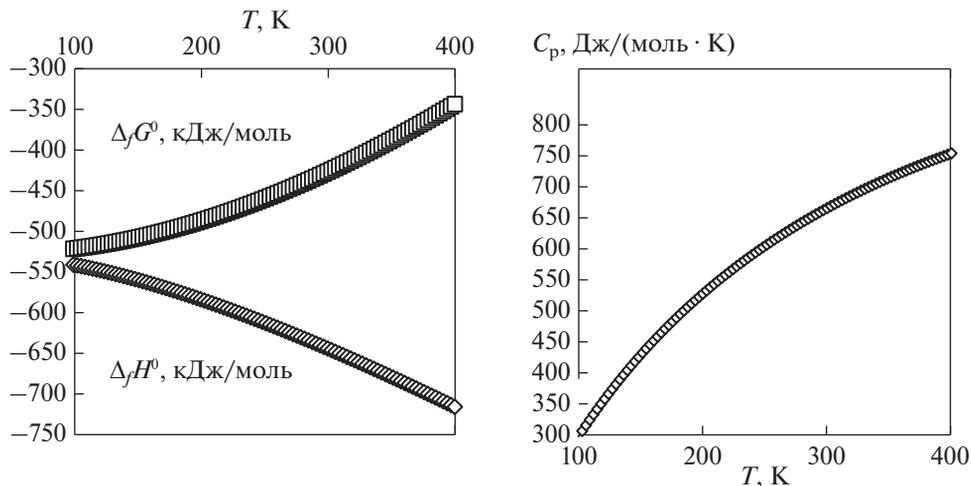


Рис. 5. Найденные теоретически значения энтальпии, свободной энергии образования самплеита, его изобарной теплоемкости и энтропии в интервале температур 100–400 К.

Fig. 5. Calculated values of enthalpy, free energy of sampleite formation, its isobaric heat capacity and entropy in the temperature range 100–400 K.

Все молекулы H_2O в структуре самплеита вовлечены в систему водородных связей. Наиболее сильные водородные связи с углами близкими к 180° и расстояниями **D–A** в диапазоне 2.59–2.78 Å образуют классические **O–H...O** контакты: O17–H34...O1; O17–H35...O5; O18–H40...O19; O18–H41...O9; O19–H43...O3; O21–H38...O18 (рис. 4, б, в).

Следует отметить ненасыщенный характер связей **Cu–Cl**, при которой сумма валентностей на Cl составляет 0.63 в. е. Таким образом, атомы Cl также оказываются вовлечены в систему водородных связей., среди которых наиболее слабые связи с расстояниями **D–A** в диапазоне 3.10–3.43 Å и углами **D–H–A** (140° – 150°) образуют преимущественно атомы Cl1 и соответствуют связям O21–H39...Cl1; O20–H37...Cl1; O19–H42...Cl1 и O20–H36...O7 (рис. 4, з, д).

Таблица 8. Параметры водородных связей в расчетной модели кристаллической структуры самплеита

Table 8. Parameters of hydrogen bonds in the DFT-refined model of the crystal structure of sampleite

D	H	A	$d(\text{D–H})/\text{Å}$	$d(\text{H–A})/\text{Å}$	$d(\text{D–A})/\text{Å}$	D–H–A / $^\circ$
O17	H34	O1	1.00	1.65	2.65	175.5
O17	H35	O5	0.99	1.74	2.74	174.4
O18	H40	O19	1.00	1.80	2.78	166.1
O18	H41	O9	1.00	1.74	2.73	174.0
O19	H42	Cl1	0.99	2.22	3.10	147.7
O19	H43	O3	0.99	1.78	2.76	166.9
O20	H36	O7	0.98	2.28	3.16	148.6
O20	H37	Cl1	0.99	2.29	3.19	150.1
O21	H38	O18	1.02	1.57	2.59	173.6
O21	H39	Cl1	0.98	2.60	3.43	142.6

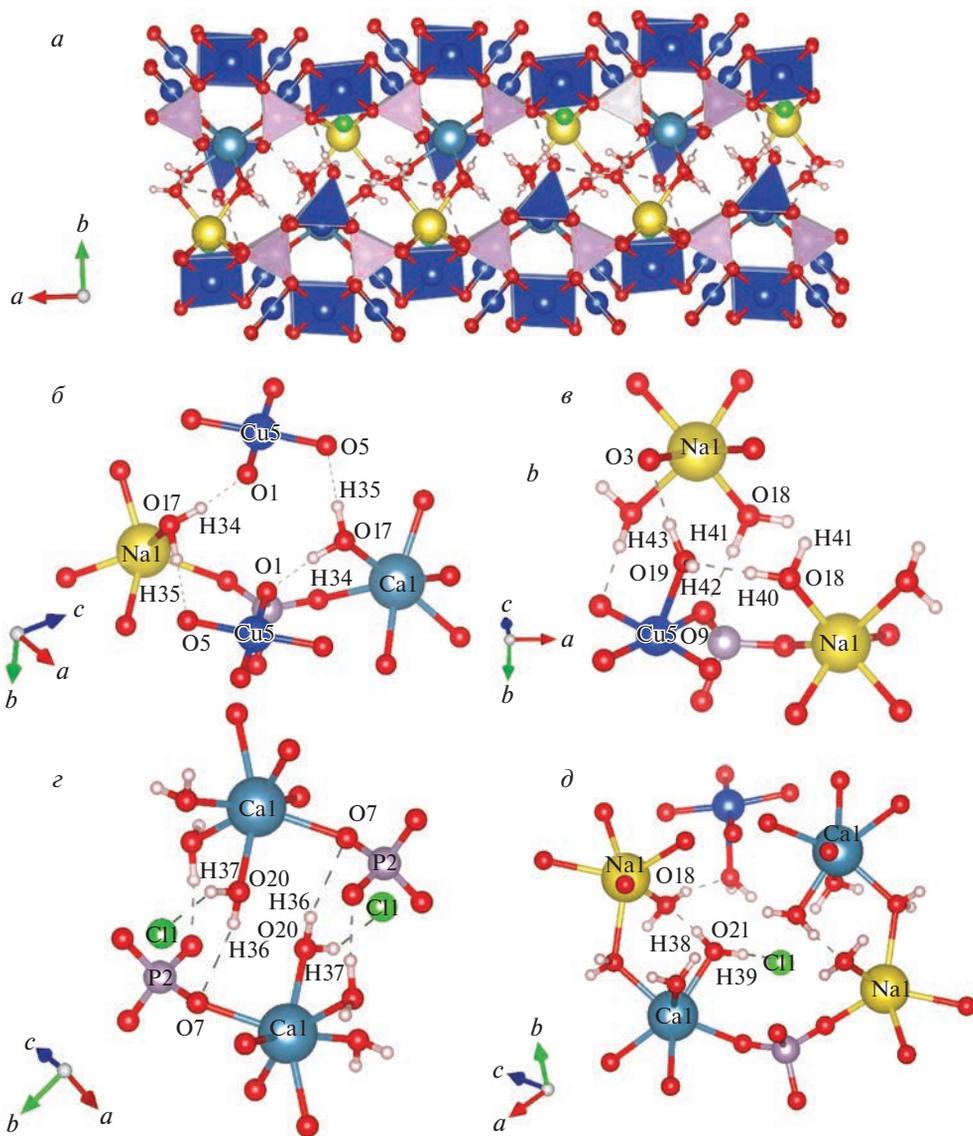


Рис. 6. Система водородных связей в кристаллической структуре самплеита: общий вид (а), для атома O17 (б); O18 и O19 (в); O20 (г); O21 (д).

Fig. 6. The system of hydrogen bonds in the crystal structure of sampleite: general view (a); for atom O17 (b); O18 and O19 (c); O20 (d); O21 (e).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемый и рассчитанные ИК-спектры самплеита приведены на (рис. 4), из которого видно, что основные линии рассчитанного спектра (554, 975, 1580, 3237, 3445 и 3630 cm^{-1}) совпадают с наблюдаемыми. Однако наблюдаются и существенные отличия: в теоретическом спектре присутствует интенсивная линия 852 cm^{-1} , тогда как в

наблюдаемом спектре присутствует слабая полоса при 802 см^{-1} . Согласно расчетной модели данная полоса соответствует валентным колебаниям связей Р–О и деформационным колебаниям связей О–Н кристаллизационной воды. Ее высокая интенсивность связана с выполнением расчетов в гармоническом приближении и, как следствие, завышенным вкладом колебаний связи О–Н. Кроме того, наблюдается значительный сдвиг полосы 2830 см^{-1} в теоретическом по сравнению с 2940 см^{-1} в наблюдаемом спектре, соответствующей валентным колебаниям связей О–Н кристаллизационной воды. Расчет расстояний $d_{\text{calc}}(\text{O}\cdots\text{O})$ согласно формуле предложенной в работе (Libowitzky, 1999) для полос 2940 и 2830 см^{-1} равен 2.94 и 2.92 \AA соответственно. Наблюдаемая разница в расстоянии между атомами кислорода, участвующими в образовании водородных связей, находится в пределах ошибки теоретических расчетов. Таким образом, с учетом указанных поправок наблюдаемый и теоретический спектр находятся в хорошем согласии, что говорит об адекватности полученной модели.

Одной из наиболее интересных генетических особенностей фосфатов из одного и того же их гнезда в касситеритсодержащих грейзенизированных гранодиоритах Кестёрского месторождения является сосуществование двух родственных минералов: епифановита и $P2_1/n$ самплеита. Эти минералы имеют близкую структуру, образованную слоями, подобными показанному на рис. 3. Из этих двух минералов епифановит, несомненно, является более поздним, о чем, помимо ассоциации, свидетельствует упорядоченность As и отсутствие Cl в его составе.

Количественные параметры сложности кристаллических структур самплеита и епифановита с использованием модифицированной формулы Шенона (Krivovichev, 2013), была рассчитана с помощью программы ToposPro (Blatov et al., 2000). Величина параметра $I_{G,\text{total}}$ (для обеих структур с учетом позиций атомов водорода) для $P2_1/n$ модификации самплеита составляет 933.32 (бит/яч.) и значительно превышает таковую для епифановита 474.24 (бит/яч.). Существенное различие в сложности минералов может быть следствием различной упаковки $[\text{Cu}_4\text{O}(\text{TO}_4)_4]$ (для самплеита наблюдается двухслойная упаковка, для епифановита – однослойная) кластеров в кристаллических структурах этих минералов, оказывающее значительно большее влияние на общую сложность, нежели упорядочение/разупорядочение As^{5+} в тетраэдрических позициях.

ВЫВОДЫ

Описана первая находка самплеита на Кестёрском тантало-оловорудном месторождении, в Якутии. Кристаллическая структура минерала уточнена в пространственной группе $P2_1/n$. На основе полученной структуры с помощью DFT-моделирования были рассчитаны позиции атомов водорода, а также геометрические параметры водородных связей. С помощью теоретической модели кристаллической структуры был рассчитан теоретический ИК-спектр, а его сравнение с реальным спектром самплеита показало высокую сходимость, за исключением интенсивности линий, соответствующих колебаниям О–Н. Дальнейшее развитие данного подхода позволит с высокой степенью вероятности выявлять функциональные свойства минералоподобных соединений в отсутствии достаточных количеств для непосредственных измерений. Полученные температурные зависимости термодинамических потенциалов и изобарной теплоемкости, могут быть полезными для расчетов фазовых равновесий в многокомпонентных фосфатных геологических системах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проекты 21-77-10103. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антонов А.А. Получение синтетических аналогов минеральных видов – фосфатов – арсенатов меди: самплита, лавендулана, эпифановита. Термодинамический подход // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16(1). С. 78–83.

Кокушин М.В. Редкие минералы забытого месторождения // *Отечественная геология*. 2011. № 1. С. 72–82.

Зубкова Н.В., Пушаровский Д.Ю., Сарп Х., Тит С.Дж., МакЛин Э.Дж. Кристаллическая структура зденекита, $\text{NaPbCu}_5(\text{AsO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 6. С. 1006–1011.

Зубкова Н.В. Сравнительная кристаллохимия новых и редких цирконосиликатов, силикатов щелочных и щелочноземельных элементов и минералов с изолированными тетраэдрическими и треугольными оксокомплексами. Автореферат ... уч. ст. д.г.-м.н. Москва, 2012.

Павловский А.Б., Печенкин А.Г., Луговская И.Г. Геолого-промышленные типы месторождений полезных ископаемых. В сб.: Олово. М.: ВИМС, 2015. 52 с.

Паникоровский Т.Л., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Кристаллическая структура эпифановита // *ЗРМО*. 2017. Т. 146. № 3. С. 39–50.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Паникоровский Т.Л., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В., Иванюк Г.Ю. Эпифановит $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // *ЗРМО*. 2017. Т. 146. № 3. С. 30–39.

Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Паникоровский Т.Л., Базай А.В., Михайлова Ю.А., Бочаров В.Н., Кривовичев С.В. Сергейсмирновит $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // *Доклады РАН. Науки о земле*. 2022. Т. 505(2). С. 165–169.

DFT Modeling of the Hydrogen Bonding System in Sampleite

T. L. Panikorovskii^{a, b, *}, V. N. Yakovenchuk^a, Ya. A. Pakhomovsky^a, N. G. Konoplyova^a, G. Yu. Ivanyuk^a, A. A. Antonov^a, V. V. Shilovskikh^c, and S. V. Krivovichev^{a, b}

^aKola Science Centre RAS, Apatity, Russia

^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^cSaint Petersburg State University, “Geomodel” Center, Saint Petersburg, Russia

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

The article provides a crystal chemical description of the second find of the $P2_1/n$ modification of $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sampleite found at the Kester tin ore deposit. The mineral formation is genetically related to low-temperature oxidation processes of primary copper, zinc, and tin sulfides as well as to the formation of later Cu-, Zn-phosphates such as batagayite, epifanovite and sergeysmirnovite. The positions of hydrogen atoms in the structure of sampleite have been calculated with the DFT-method. The comparison of the real and theoretical IR spectra was carried out as an assessment of the reliability of the theoretical calculations. Sampleite was formed at the stage of hydrothermal alteration of Sn, Cu and Zn sulfide minerals and co-exists with epifanovite $\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4[\text{AsO}_2(\text{OH})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, which is undoubtedly a later one, but has a lower complexity ($I_{G,\text{total}}$), 474.24 than sampleite 933.32 (bit/cel).

Keywords: sampleite, crystal structure, copper phosphate-arsenate, Kester deposit, hydrogen bonds, DFT-calculation

REFERENCES

Agilent Technologies, CrysAlisPro, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.

Antonov A.A. Preparation of synthetic analogues of mineral species – phosphates – copper arsenates: sampleit, lavendulan, epifanovit. Thermodynamic approach. *Fundamental problems of modern materials science*. 2019. Vol. 16.(1). P. 78–83 (in Russian).

Brese N.E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991. Vol. B47. P. 192–197.

Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. TOPOS 3.2 a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. *J. Appl. Crystallogr.* 2000. Vol. 33. P. 1193.

Clark S.J., Segall M.D., Pickard C.J. et al. First principles methods using CASTEP. *Z. Kristall.* **2005**. Vol. 220. P. 567–570.

Cooper M.A., Hawthorne F.C. Highly undersaturated anions in the crystal structure of andyroberrite — a calcio-andyroberrite, a doubly acid arsenate of the form $K(Cd,Ca)[Cu_5^{2+}(AsO_4)_4(As(OH)_2O_2)](H_2O)_2$. *Canad. Miner.* **2000**. Vol. 38. P. 817–830.

Dolivo-Dobrovolsky D.D. MINAL, free software. <http://www.dimadd.ru>.

Francis G.P., Payne M.C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *J. Phys.-Condes. Matter.* **1990**. Vol. 2 P. 4395–4404

Frost R.L., Weier M.L., Williams P.A., Leverett P., Kloprogge J.T. Raman spectroscopy of the sampleite group of minerals. *J. Raman Spectr.* **2007**. Vol. 38. P. 574–583.

Giester G., Kolitsch U., Leverett P., Turner P., Williams P.A. The crystal structures of lavendulan, sampleite, and a new polymorph of sampleite. *Eur. J. Miner.* **2007**. Vol. 19. P. 75–93.

Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**. Vol. 136. P. B864–B871.

Hurlbut C.S. Sampleite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. *Amer. Miner.* **1942**. Vol. 27. P. 586–589.

Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**. Vol. 140. P. A1133–A1138.

Krivovichev S.V. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts. Oxford: Oxford University Press, **2009**.

Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. 77. P. 275–326.

Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N. The crystal structure of sergeysmirnovite, $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, and complexity of the hopeite group and related structures. *Crystals.* **2022**. Vol. 12. P. 1120.

<https://doi.org/10.3390/cryst12081120>

Lebernegg S., Tsirlin A.A., Janson O., Rosner H. Two energy scales of spin dimers in clinoclase $Cu_3(AsO_4)(OH)_3$. *Phys. Rev.* **2013**. Vol. B87. P. 235117.

Libowitzky E. Correlation of O–H stretching frequencies and O–H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh. Chem.* **1999**. Vol. 130. P. 1047–1059

Panikorovskii T.L., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. The crystal structure of epifanovite. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146(3). P. 39–50 (in Russian).

Pavlovskii A.B., Pechenkin A.G., Lugovskaya I.G. Geological-industrial types of ore deposits. In: *Tin*. Moscow: VIMS, 2015 (in Russian).

Pushcharovsky D.Y., Zubkova N.V., Teat S.J., Maclean E.J., Sarp H. Crystal structure of mahnertite. *Eur. J. Miner.* **2004**. Vol. 16 P. 687–692.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**. Vol. 77 P. 3865–3868.

Pfrommer B.G., Cote M., Louie S.G. et al. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *J. Comput. Phys.* **1997**. Vol. 131. P. 233–240.

Sarp H., Černý R., Pushcharovsky D.Yu., Schouwink P., Teyssier J., Williams P.A., Babalik H., Mari G. La barrotite, $Cu_9Al(HSiO_4)_2[(SO_4)(HASO_4)_{0.5}](OH)_{12} \cdot 8H_2O$, un nouveau minéral de la mine de Roua (Alpes-Maritimes, France) *Riv. Scient.* **2014**. Vol. 98. P. 3–22.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. A32. P. 751–767.

Sheldrick G.M. (2008) A short history of SHELX. *Acta Crystallogr.* Vol. A64 P. 112–122.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Konoplyova N.G., Panikorovskii T.L., Mikhailova Yu.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Epifanovite, $NaCaCu_5(PO_4)_4[AsO_2(OH)_2] \cdot 7H_2O$, a new mineral from the Kester deposit (Sakha-Yakutia, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146(3). P. 30–39 (in Russian).

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V. Batagayite, $CaZn_2(Zn,Cu)_6(PO_4)_4(PO_3OH)_3 \cdot 12H_2O$, a new phosphate mineral from Kester tin deposit (Yakutia, Russia): occurrence and crystal structure. *Miner. Petrol.* **2018**. Vol. 112. P. 591–601.

<https://doi.org/10.1007/s00710-017-0551-x>

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A.V., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. Sergeysmirnovite, $MgZn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, a new mineral from the Kester deposit (Sakha-Yakutia, Russia). *Doklady Earth Sci.* **2022**. Vol. 505(2). P. 549–552.

<https://doi.org/10.1134/S1028334X22080177>

Yang M., Cui M., Zhang S., Xiang H., Guo W., He Z. Two $S = 1/2$ one-dimensional barium copper phosphates showing antiferromagnetic and ferromagnetic intrachain interactions. *Dalton Trans.* **2016**. Vol. 45. P. 3319–3326.

Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y., Sarp H., Teat S.J., MacLean E.J. Crystal structure of zdeněkite $NaPbCu_5(AsO_4)_4Cl \cdot 5H_2O$. *Crystallogr. Rep.* **2003**. Vol. 48. P. 939–943.

**ИСТОРИЯ
НАУКИ**

**МИНЕРАЛЫ, НАЗВАННЫЕ В ЧЕСТЬ ВЫПУСКНИКОВ И СОТРУДНИКОВ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
(К 300-ЛЕТНЕМУ ЮБИЛЕЮ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА)**© 2023 г. Д. чл. В. В. Смоленский¹, *, почетный член В. Г. Кривовичев², **¹*Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия*²*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: smolenskiy_vv@pers.spmi.ru****e-mail: v.krivovichev@spbu.ru*

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 20.08.2023 г.

Принята к публикации 23.08.2023 г.

Статья посвящена 300-летию юбилею Санкт-Петербургского государственного университета. История университета тесно связана с именами ученых, внесших огромный вклад в развитие минералогии, сопредельных наук и образования. Имена 70 выпускников и сотрудников университета навсегда вошли в историю минералогии. В их честь названо 85 минеральных видов. В статье кратко изложены научные интересы и достижения педагогов и ученых, именами которых названы минералы.

Ключевые слова: Санкт-Петербургский государственный университет, виды минералов, названия минералов, история наук, общая минералогия

DOI: 10.31857/S0869605523050076, **EDN:** UQFJVJ

Указом Петра I от 28 января (8 февраля) 1724 года одновременно с Петербургской Академией наук был учрежден Академический университет, преемником которого является современный Санкт-Петербургский государственный университет.

300-летняя история Санкт-Петербургского государственного университета тесно связана с именами ученых, внесших огромный вклад в развитие образования и естественных наук. Имена студентов, аспирантов, выпускников и сотрудников университета навсегда вошли в историю минералогии и сопредельных наук. В их честь названо 85 (1 в процессе утверждения) минеральных вида. В статье кратко изложены научные интересы и достижения ученых, именами которых названы минералы.

Предварительно отметим, что, как и в предыдущей статье (Кривовичев, Смоленский, 2023), минералы в данном обзоре расположены не в алфавитном порядке, а в “историческом” – в соответствии с годами учебы и работы в Университете тех, в честь кого они названы, чтобы таким образом отразить 300-летнюю историю Санкт-Петербургского госуниверситета через судьбы его выпускников и сотрудников. В конце каждого блока приведены современный вариант кристаллохимической формулы минерального вида, место первой находки (type locality) и библиографическая ссылка на авторов открытия минерала. Основная часть биографической информации получена из открытых источников – биографических справочников и энциклопедий. Некоторые спорные моменты дополнительно уточнялись в архивах кафедры минералогии. Поскольку на протяжении 300 лет Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ) несколько раз менял свое название, напомним те из них, которые упоми-

наются в тексте статьи: Академический университет (1724–1804); Санкт-Петербургский университет (1819–1821); Императорский Санкт-Петербургский университет (1821–1914); Петроградский университет (1914–1924); Ленинградский государственный университет (1924–1991); Санкт-Петербургский государственный университет (с 1991).

XVIII ВЕК

1. Крашенинниковит (krashenninnikovite) – в память о географе, ботанике, этнографе и натуралисте Степане Петровиче Крашенинникове (1711–1755). Выпускник Академического университета (1733). Адъюнкт натуральной истории и ботаники (1745), академик Императорской академии наук и художеств в Санкт-Петербурге (1750). Ректор Академического университета (1750–1755) и инспектор Академической гимназии (1750). Профессор “по кафедре истории натуральной и ботаники” (1750), ставший первым русским ученым-академиком, преподававшим эту науку. Один из первых исследователей п-ова Камчатка. Его энциклопедическая книга “Описание земли Камчатки” (1755) была переведена на английский, немецкий, французский и голландский языки и в течение многих лет единственной серьезной публикацией о Камчатке. [$\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2012)].

2. Ломоносовит (lomonosovite) – в память о первом русском ученом-естествоиспытателе мирового значения, поборнике развития отечественного просвещения, науки и экономики Михаиле Васильевиче Ломоносове (1711–1765). Выпускник Академического университета Петербургской Академии наук (1736). С 1748 года читал в нем лекции по химии, а с 1758 по 1765 год – заведовал (руководил) Академическим университетом и Академической гимназией. Базовые знания по минералогии и горному делу получил во время пребывания в Германии, куда он был отправлен Академией наук в 1736 г. (Афанасьев, 2015). По возвращению в Петербург в 1741 году, Ломоносов принял активное участие в создании “Минерального каталога”, содержащего описание коллекции минералов Натур-кабинета Кунсткамеры. Текст “Минерального каталога” является первым системным научным описанием минералогических ресурсов России и первой в истории русской науки сводкой научных терминов по минералогии.

В 1742 г. им написана работа “*Первые основания горной науки*”, представляющая собой изложение теоретических и практических знаний по геологии и минералогии, полученных в Германии. Это первое руководство по горному делу на русском языке было издано, однако, только в 1763 году. Руководство было ориентировано на русских специалистов, чтобы они “*вникнули разумом и рачением в земные недра к большему приращению государственной пользы*”.

Благодаря Михаилу Васильевичу Ломоносову (1711–1765), Россия во второй половине XVIII века внесла свой крупный вклад и в развитие минералогии. Основные мысли Ломоносова по минералогии рассеяны в его сочинениях “*Первые основания металлургии*”, “*Слово о пользе Химии*”, в трактате “*О слоях земных*” и в опубликованной речи “*О рождении металлов трясением земли*”. [$\text{Na}_5\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2\text{O}_2$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Герасимовский, 1950)].

3. Беталомоносовит (betalomonosovite; см. **ломоносовит**), [$\text{Na}_6\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[\text{PO}_3(\text{OH})][\text{PO}_2(\text{OH})_2]\text{O}_2(\text{OF})$]. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Россия (Герасимовский, Казакова, 1962)].

4. Леманит (lehmannite) – в память о немецком минералоге и геологе, профессоре Иоганне Готтлобе Лемане, Johann Gottlob Lehmann (1719–1767). Обучался в университетах Лейпцига и Виттенберга. Академик королевской Прусской академии наук (1754). В 1761 году, по приглашению императрицы Елизаветы, Леман прибыл в Санкт-Петербург, где был назначен профессором химии, академиком и директором Императорского кабинета природных материалов. Проводил химические исследования минералов, развивая химико-аналитическое направление в минералогии. Так, Леман впервые описал крокоит (PbCrO_4), опубликовал несколько статей по химической технологии (добывание квасцов, очистка поваренной соли и т.д.). На Лемана также было возложено обучение студентов Академического университета и популяризация науч-

ных знаний. Он обязан был “*по два дня в неделю читать публично в университете химию и металлургию*” (цит по: Раскин, Шафрановский, 1978). Леман подготовил краткое наставление по минералогии и металлургии для “*российского юношества*”. В 1772 г. вышел учебник Лемана по аналитической химии с уклоном в горное дело, в котором были изложены приемы качественного и количественного анализа солей, руд, минералов, металлов и их соединений. 27 апреля 1766 г. Леман составил записку “Патриотические мысли о том, какую пользу развитию горного дела может оказать учреждение горного кадетского корпуса”, в которой излагалась необходимость подготовки русских горняков в специальном учебном заведении. Минералогии и химии Леман отводил главное место среди наук, которые должны были преподаваться в Горном училище (Раскин, 1974). [$\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2020)].

XVIII–XIX ВЕК

5. Василсевергинит (vasilseverginite) – в память о химике, минералогe, геологе, профессоре Василии Михайловиче Севергине (1765–1826). Выпускник Академического университета (1785). По рекомендации директора Академии Е.Р. Дашковой и академика И.И. Лепехина в 1785 г. В.М. Севергин был послан “за науками” в немецкий Университет Геттингена. Три года он успешно осваивал минералогию, горное дело, химию, физику и географию под руководством профессора химии И.Ф. Гмелина. Академик Императорской академии наук (1793); научный руководитель (с 1804), затем директор (1807–1826) Минерального кабинета. В 1798–1801 годах, параллельно, читал лекции по химии, минералогии и пробирному искусству в Горном училище (ныне Санкт-Петербургский горный университет). Разработал систематику минералов по химическим и физическим признакам, реорганизовал экспозицию Минерального кабинета, воплотив разработанную систематику в ней. Минеральный кабинет стараниями В.М. Севергина превратился в основную базу минералогических исследований в Российской Академии наук в конце XVIII–начале XIX в. Создал первую химическую номенклатуру на русском языке, и ввел термины описывающие свойства минералов (блеск, гибкость, цвет черты и пр.). Свел эти данные в толковых словарях. В.М. Севергин разрабатывал высказанные еще М.В. Ломоносовым идеи о совместном нахождении минералов, которые Василий Михайлович назвал смежностью минералов. Позже это направление развилось в учение о парагенезисах и парагенетических ассоциациях минералов. В.М. Севергин опубликовал работу “Первые основания минералогии или естественной истории ископаемых тел” (Севергин, 1798), издал капитальный труд “Опыт минералогического землеописания Российского государства” (Севергин, 1809), выпустил первый определитель минералов по внешним признакам – “Новая система минералов, основанная на наружных отличительных признаках” (Севергин, 1816). Академик Севергин был одним из основателей Российского минералогического общества (1817). [$\text{Cu}_9\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2021)].

6. Панснерит (pansnerite) – в память о немецко-русском минералогe и географе, профессоре Лаврентии Ивановиче (Иоганн-Генрих-Лоренц) Панснере, Johann Heinrich Lorentz Pansner (1777–1851). Выпускник богословского факультета Йенского университета (1801). После получения степени доктора философии, в 1802 г. прибыл в Россию и поступил на службу в картографическое депо, где более пятнадцати лет занимался составлением карт различных территорий Российской империи. За время путешествий описал более 200 минералов, что придало существенный стимул развитию российской минералогии. Первый ординарный профессор минералогии и заведующий кафедрой минералогии и геогнозии Санкт-Петербургского университета (1819–1822); один из основателей Российского Минералогического общества (1817) и его первый директор (1817–1824). [$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Fe}_6(\text{AsO}_4)_8$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2019)].

7. Дмисоколовит (dmisokolovite) – в память о минералогe и геологе, профессоре Дмитриии Ивановиче Соколове (1788–1852). Заведующий кафедрой минералогии и

геогнозии Санкт-Петербургского университета (1822–1844) (см. Кривовичев, Смоленский, 2023). $[K_3Cu_5AlO_2(AsO_4)_4]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2015)].

Менделеевит (mendeleevite) – серия минералов (**менделеевит-(Ce)**, **менделеевит-(Nd)**) названа в память о выдающемся химике, ученом-энциклопедисте, профессоре Дмитрие Ивановиче Менделееве (1834–1907). Выпускник физико-математического факультета Главного педагогического института в Санкт-Петербурге (1855). Приват-доцент (1857–1865) и профессор (1865–1890) Санкт-Петербургского университета; член-корр. Императорской Санкт-Петербургской АН. Открыл в 1869 г. периодический закон химических элементов – один из основных законов естествознания. Автор фундаментальных исследований по химии, химической технологии, физике, метрологии, воздухоплаванию, метеорологии, геологии, сельскому хозяйству, экономике, народному просвещению и др., тесно связанных с потребностями развития производительных сил России. Практически всеми российскими и большинством наиболее известных зарубежных академий, университетов и научных обществ Д.И. Менделеев был избран своим почетным членом, включая Санкт-Петербургское минералогическое общество (1890). Ученый удостоен медали Дэви Лондонского королевского общества (1882), медали Академии метеорологической аэростатики (Париж, 1884), Фарадеевской медали Английского химического об-ва (1889), медали Копли Лондонского королевского общества (1905) и многих других наград.

8. Менделеевит-(Ce) (mendeleevite-(Ce)) $[Cs_6(Ce_{22}Ca_6)(Si_{70}O_{175})(OH)_{14} \cdot 21H_2O]$. Дараи-Пиез, Алайский хребет, Тянь Шань, Таджикистан (Pautov et al., 2011)].

9. Менделеевит-(Nd) (mendeleevite-(Nd)) $[Cs_6(Nd_{23}Ca_7)_{\Sigma 30}(Si_{70}O_{175})(OH)_{19} \cdot 16H_2O]$. Дараи-Пиез, Алайский хребет, Тянь Шань, Таджикистан (Agakhanov et al., 2017)].

10. Докучаевит (dokuchaevite) – в память о минералоге, почвоведе, геологе, профессоре Василии Васильевиче Докучаеве (1846–1903). Выпускник кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета (1871). Основоположник национальной школы почвоведения и географии почв, профессор (1883) и заведующий кафедрой минералогии Санкт-Петербургского университета (1881–1897); почетный член Минералогического об-ва (1890). Создал учение о почве как об особом природном теле, открыл основные закономерности генезиса и географического расположения почв, разработал основы научного почвоведения, автор капитального труда “*Русский чернозем*” (1883 г.). Развивал и обосновывал идею генезиса почв, т.е. их образования как естественных тел. Этот же принцип он отстаивал и при изучении минералов, создав новое направление в минералогии – генетическую или динамическую минералогию. Лауреат полной Макарьевской премии Императорский Санкт-Петербургской академии наук (1885). В его честь назван кратер на Марсе и ледник в Антарктиде. $[Cu_8O_2(VO_4)_3Cl_3]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Siidra et al., 2019)].

XIX–XX ВЕК

11. Вернадит (vernadite) – в честь минералог, естествоиспытателя и геохимика Владимира Ивановича Вернадского (1863–1945). Выпускник кафедры минералогии физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета (1885). Академик Санкт-Петербургской академии наук (1906), Российской академии наук (1908), Академии наук СССР (1939). После окончания университета работал хранителем Минералогического кабинета Санкт-Петербургского университета (1885–1890). Создал современную геохимию – науку об истории химических элементов, биогеохимию – науку о роли организмов в истории химических элементов Земли и о взаимосвязи организмов с земной корой, учение о биосфере и ноосфере. Глубокий след В.И. Вернадский оставил и в других науках: в кристаллографии, радиогеологии, гидрогеологии, метеоритике, почвоведении, философии, истории и др. Многие российские и зарубежные академии, университеты и научные общества избрали его своим почетным членом, включая Минералогическое общество (1914). Кроме того, он занимался организаторской научной и общественной деятельностью. Лауреат Сталинской премии первой степени (1943). $[(\text{Спорный}) (Mn, Fe)(O, OH)_2 \cdot nH_2O]$. Кусимовский рудн., к западу от Магнитогорска, Южный Урал, Россия (Бетехтин, 1937)].

12. Коловратит (kolovratite) – в память о физике-радиологе Льве Станиславовиче Коловрат-Червинском (1884–1921). Выпускник физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета (1904), по окончании был оставлен в нем для подготовки к профессорскому званию и в течение двух лет вел экспериментальную работу по молекулярной физике у профессора О.Д. Хвольсона. В 1906–1911 годах приглашен в парижскую лабораторию Марии Склодовской-Кюри, где занимался вопросами радиоактивности. Вернувшись в Россию, начал работу в лаборатории В.И. Вернадского в Академии Наук. С 1917 года работал в Главной палате мер и весов в Петербурге. В 1918 году участвовал в организации Государственного радиологического института, где возглавил радиовое отделение. Одним из первых в России начал заниматься исследованием радиоактивных веществ и его работы, как крупнейшего отечественного специалиста, имели огромное практическое значение для разведки и обнаружения радиоактивных полезных ископаемых. Исследователь Тюя-Муюнского U-месторождения в Ферганской долине. [(Спорный) $(\text{Ni}, \text{Zn})_x(\text{VO}_4)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Г. Кара-Чагыр, Ферганская долина, Киргизия (Вернадский, 1922)].

13. Ферсманит (fersmanite) – в честь минералога и геохимика, профессора Александра Евгеньевича Ферсмана (1883–1945) – одного из основоположников геохимии, “поэта камня”. Выпускник отделения естественных наук физико-математического факультета Императорского Московского университета (1907), где был оставлен для подготовки к профессорскому званию по кафедре минералогии. После стажировок в Германии, Франции и Италии (1907–1909), начал работу в Геологическом и минералогическом музее Академии наук в Москве. В 1919–1930-х годах – директор этого музея (ныне Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана). Одновременно, с 1912 года был профессором минералогии Бестужевских высших женских курсов в Санкт-Петербурге (1912–1919), затем директором Географического института (с 1919), а после вхождения института в состав Ленинградского государственного университета (1925), являлся деканом географического факультета ЛГУ (1925–1928). С 1921 по 1927 г. был профессором кафедры минералогии ЛГУ. Действительный член (1919) и вице-президент (1926–1929) Академии наук СССР. Один из инициаторов создания (1920) Ильменского государственного заповедника. В 1920–1926 гг. возглавлял экспедиции на Кольский полуостров, приведших к открытию уникальных месторождений Хибин и Мончегорска. Выступил инициатором создания Хибинской горной станции АН СССР (ныне – Кольский научный центр РАН). В 1932 г. создал и возглавил Уральский филиал Академии наук СССР и Институт геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В. Ломоносова, в дальнейшем – Институт геологических наук АН СССР. Почетный член многочисленных российских и зарубежных геологических и минералогических сообществ и организаций. [$\text{Ca}_4(\text{Na}_2\text{Ca}_2)_{\Sigma 4}(\text{Ti}_3\text{Nb})_{\Sigma 4}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Лабунцов, 1929)].

14. Ферсмит (fersmite; см. ферсманит), [CaNb_2O_6 . Вишневые горы, Челябинская обл., Южный Урал, Россия (Бонштедт-Куплетская, Бурова, 1946)].

15. Борнеманит (bornemanite) – в честь химика-аналитика и минералога, профессора Ирины Дмитриевны Борнеман-Старынкевич (1890–1988). Выпускница химического отдела физико-математического факультета Бестужевских курсов (1914) и Петроградского университета (1916 – экстерном). С 1914 г. начала работу по определению химического состава минералов и живого вещества в лабораториях В.И. Вернадского. Сотрудник кафедры минералогии Санкт-Петербургского университета и Минералогического музея РАН (1915–1918). В 1930–1935 гг. работала на Горной станции Академии наук в Хибинах вместе академиком А.Е. Ферсманом, руководила химической лабораторией треста “Апатит”. В 1936 году ей была присуждена ученая степень кандидата химических наук (без защиты диссертации). Доктор химических наук (1945). С 1937 г. – сотрудник Института геологических наук АН СССР, а с 1975 – заведующая Центральной химической лабораторией ИГЕМ РАН. Крупный специалист в области анализа состава минералов и автор классического “Руководства по расчету формул минералов” (1964). Заслуженный деятель науки и техники (1961), почетный член Всесоюзного минерало-

гического общества (1971) [$\text{Na}_6\text{BaTi}_2\text{Nb}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{PO}_4)\text{O}_2(\text{OH})\text{F}$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Меньшиков и др., 1975)].

16. Костылевит (kostylevite) – в память о кристаллографе, минералогe и геохимике, профессоре Екатерине Евтихиевне Костылевой-Лабунцовой (1894–1974). Выпускница естественного отдела физико-математического факультета Бестужевских курсов (1916) и Петроградского университета (1917, экстерном). С 1918 г. – ассистент по минералогии Высших женских курсов, затем ассистент кафедры минералогии (1919–1924) и старший ассистент (доцент) кафедры кристаллографии Петроградского государственного университета (1924–1930). Одна из первых отечественных женщин-минералогов. Участвовала в экспедициях в Хибинские и Ловозерские тундры под руководством А.Е. Ферсмана (1920–1923 и 1930–1933). С 1932 г. – сотрудница Института геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В. Ломоносова. В 1935 г. переехала в Москву вместе с институтом. Одновременно, с 1932 по 1943 год являлась сотрудником Минералогического музея (ныне – имени Ферсмана). С 1938 г. по 1955 г. работала в Институте геологических наук АН СССР. Доктор геол.-мин. наук (1945). Профессор (1967). В 1956–1973 гг. – сотрудница Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР. Специалист по минералогии и геохимии щелочно-ультраосновных пород. Одна из авторов фундаментального труда “Минералогия Хибинского массива” (1978), удостоенной премии имени А.Е. Ферсмана. Почетный отзыв имени А.И. Антипова (1925, Российское минералогическое общество). [$\text{K}_2\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Хомяков и др., 1983)].

17. Бонштедтит (bonshtedtite) – в память о минералогe и геохимике, профессоре Эльзе Максимилиановне Бонштедт-Куплетской (1897–1974). Выпускница кафедры минералогии физико-математического факультета Петроградского университета (1922). Будучи студенткой (1920) стала сотрудницей Минералогического музея Академии наук, а с 1956 г. – Института геологии рудных минералогии (ИГЕМ). С 1952 по 1974 гг. принимала самое активное участие в работе над многотомным справочником “Минералы” – как автор более чем 300 статей и заместитель главного редактора. С 1953 г. начала публиковать в “Записках ВМО” обзоры по новым минералам, суммировав их в книге “Новые минералы, 1954–1972”. Доктор геол.-мин. наук (1949), профессор (1966). Зам. председателя комиссии по новым минералам ВМО, член аналогичной комиссии в ММА. Лауреат премии им. А.Е. Ферсмана (1949) за монографию “Минералогия щелочных пегматитов Вишневых гор”. Почетный член Всесоюзного минералогического общества (1971). [$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$. Хибинский и Ковдорский массивы, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия. (Хомяков и др., 1982)].

18. Делонеит (deloneite) – в память о математике, профессоре Борисе Николаевиче Делоне (1890–1980). Член-корреспондент АН СССР (1929); в 1922–1935 гг. Выпускник физико-математического факультета Киевского университета (1913). В 1922 г. приглашен на должность профессора физико-математического факультета в Петроградский государственный университет, где преподавал до 1935 года. Звание профессора ЛГУ – 1926. Занимался математическими вопросами кристаллографии. С 1932 г. и до конца своей жизни работал в Математическом институте имени В.А. Стеклова АН СССР (МИАН). Удостоен премий: (1) имени Е.С. Федорова АН СССР – за работы по математической кристаллографии: теории приведения, теории планигонов и стереоэдров (1959); (2) имени Н.И. Лобачевского АН СССР (1977). [$\text{NaCe}_{\Sigma 2}\text{Ca}_5\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}(\text{OH})$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Хомяков и др., 1996)].

19. Куплетскит (kupletskite) – в честь минералогa Эльзы Максимилиановны Бонштедт-Куплетской (1898–1974) (см. **бонштедтит**) и ее мужа геолога Бориса Михайловича Куплетского (1894–1965), сотрудника Минералогического музея АН СССР, исследователя полезных ископаемых Кольского полуострова, Карелии и других районов Севера СССР, Сибири, Урала (Ильменские горы), Средней Азии (Туркестанский хребет), Западной Монголии. Доктор геол.-мин. наук. С 1921 г. – активный участник хибинских экспедиций А.Е. Ферсмана. Автор монографии “Петрография Кольского полуострова” (1932) и других крупных работ по геологии Мурманской области

[$K_2NaMn_7Ti_2(Si_8O_{26})(OH)_4F$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Семенов, 1956)].

20. Куплетскит-(Cs) (kupletskite-(Cs); см. **куплетскит**), [$Cs_2NaMn_7Ti_2(Si_8O_{26})(OH)_4F$. Дараи-Пиез, Алайский хребет, Тянь-Шань, Таджикистан. (Ефимов, и др., 1971; как цезиевый куплетскит); *Miner. Mag.* 2007. Vol. 71. P. 365–367 (как **kupletskite-(Cs)**)].

21. Ниобокуплетскит (niobokupletskite; см. **куплетскит**). [$K_2NaMn_7(NbZr)_{\Sigma 2}(Si_8O_{26})(OH)_4O$. Карьер Пудрет, Сент-Илер, Рувиль, пров. Квебек, Канада (Piilonen et al., 2000)].

22. Щербаковит (shcherbakovite) – в честь геохимика, геолога и минералога, профессора Дмитрия Ивановича Щербакова (1893–1966). В 1911 г. поступил в Санкт-Петербургский политехнический институт, где занимался петрографией вулканических пород Крыма под руководством Ф.Ю. Левинсона-Лессинга, а в 1915 – участвовал в организованной В.И. Вернадским Ферганской радиевой экспедиции. В результате событий 1917 года и гражданской войны, заканчивал образование (1919–1921) в Таврическом университете, одновременно работая ассистентом по геологии профессора В.А.Обручева. С 1922 по 1927 – ассистент кафедры геологии Петроградского университета (с 1924 г. ЛГУ). В дальнейшем – заместитель директора (до 1938 г.) Геохимического института Академии наук, вошедшего (1937) в состав Института геологических наук АН СССР, сотрудник ВИМС и научный сотрудник Ферганской и Среднеазиатской экспедиций ИГН АН СССР, руководитель минералого-геохимических отделов ИГН и ИГЕМ РАН. Доктор геол.-мин. наук (1936), профессор (1946). Академик АН СССР (1953), Лауреат Ленинской премии (1965), Заслуженный деятель науки и техники Киргизской ССР (1963). Организатор Таджико-Памирских экспедиций, сверхглубокого бурения на Кольском полуострове и работы полярных дрейфующих станций. Основные труды по геологии и геохимии редких металлов и радиоактивных элементов. [$K_2NaTi_2(Si_4O_{12})O(OH)$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Еськова, Казакова, 1954)].

23. Елисеевит (eliseevite) – в память о геологе и петрографе, профессоре Николае Александровиче Елисееве (1897–1966). Выпускник геологического отделения физико-математического факультета Ленинградского государственного университета (1924). В 1925 г. стал ассистентом кафедры геологии и начал экспедиционную деятельность в Геологическом комитете. С 1930 г. – сотрудник кафедры петрографии Ленинградского горного института: доцент (1930–1937), профессор (1938–1947) и заведующий (1942–1943, 1945–1947) кафедры петрографии Ленинградского горного института. В 1947 г. стал штатным профессором одноименной кафедры в Ленинградском государственном университете, возглавлял ее с 1960 по 1966 г. Одновременно был сотрудником Лаборатории геологии докембрия АН СССР (1949–1966). Доктор геол.-мин. наук (1938), профессор (1938), член-корреспондент АН СССР (1953). Один из главных основоположников структурной петрологии, уделял особое внимание структурному анализу интрузивных тел и рудных полей. Сочетание структурного и физико-химического анализа привело его к обоснованию естественных рядов щелочных магматических пород в сложных многофазных интрузиях. [$Na_3Li_2\{Ti_4O_4[Si_8O_{21}(OH)_3]\} \cdot 4H_2O$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Yakovenchuk et al., 2011)].

Лабунцовит (labuntsovite) – серия минералов (**лабунцовит-Fe**, **лабунцовит-Mg**, **лабунцовит-Mn**, **паралабунцовит-Mg**) названа в честь минералогов Александра Николаевича Лабунцова (1884–1963) и Екатерины Евтихиевны Костылевой-Лабунцовой (1894–1974) (см. **костылевит**). А.Н. Лабунцов – выпускник естественного отделения физико-математического факультета Петроградского университета по специальности минералогия (1924). До получения диплома университета прошел весьма непростой путь: учился в Московском кадетском корпусе (1895–1901) и в Константиновском артиллерийском училище в Санкт-Петербурге (1902–1904), призван на фронт и участвовал в русско-японской, первой мировой и гражданской войнах, дослужившись до звания полковника артиллерии; учился в Уральском Горном институте (1917–1919); командовал дивизией в армии А.В. Колчака (1919–1920), заведовал музеем природы в Череповце (1921–1922) и лишь в 1922 г. смог продолжить обучение в Петербургском

университете (1922–1924). С 1922 г. – сотрудник Минералогического музея РАН в Петрограде/Ленинграде, а затем в Москве (Институт геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В. Ломоносова, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана АН СССР). С 1922 года участвовал в геологических экспедициях на Кольский полуостров, один из первооткрывателей Хибинских апатитовых месторождений (1923–1926). Кандидат геол.-мин. наук (1935). Основные достижения связаны с изучением Хибин. В Восточной Сибири работал на Слюдянских месторождениях и в Восточном Саяне. Опубликовал свыше 70 научных работ, посвященных преимущественно минералам Хибин, в том числе монографию “Пегматиты Северной Карелии и их минералы” (1939).

24. Лабунцовит-Fe (labuntsovite-Fe; от лабунцовит и по составу), $[\text{Na}_2\text{K}_2\text{FeTi}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}]$; Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия. (Хомяков и др., 2001)].

25. Лабунцовит-Mg (labuntsovite-Mg; от лабунцовит и по составу), $[\text{Na}_2\text{K}_2\text{MgTi}_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}]$; Ковдорский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия. (Хомяков и др., 2001)].

26. Лабунцовит-Mn (labuntsovite-Mn; от лабунцовит и по составу), $[\text{Na}_4\text{K}_4\text{Mn}_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4\text{O}_4(\text{OH})_4 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}]$; Хибинский и Ловозерский массивы, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Семенов, Бурова, 1955) (как лабунцовит); Chukanov et al., 2002) (как **лабунцовит-Mn**)].

27. Паралабунцовит-Mg (paralabuntsovite-Mg; диморф **лабунцовита-Mg**), $[\text{Na}_4\text{K}_4\text{Mg}_2\text{Ti}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{OH})_4 \cdot 10-12\text{H}_2\text{O}]$; Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Milton et al, 1958)].

28. Виноградовит (vinogradovite) – в память о геохимике и химике, профессоре Александре Павловиче Виноградове (1895–1975). Выпускник химического отделения физико-математического факультета Ленинградского университета (1925). Любопытно, что параллельно с Университетом, с 1919 года А.П. Виноградов обучался в Военно-Медицинской академии, которую окончил в 1924 г. С 1924 г. работал в московской лаборатории органической химии у академика Н.Д. Зелинского; в 1925 г. стал штатным сотрудником кафедры физиологической химии Военно-медицинской академии. С 1926 г. – научный сотрудник Комиссии по изучению естественных производительных сил АН СССР (ныне – Совет по изучению производительных сил (СОПС) – научно-исследовательское учреждение при Минэкономразвития РФ и РАН), с 1930 – старший специалист и заместитель ее директора; принимал участие в организации Биогеохимической лаборатории Академии наук. Организатор и директор ГЕОХИ АН СССР (1947), основатель и руководитель первой отечественной кафедры геохимии в МГУ (1951), академик АН СССР (1953); почетный член Всесоюзного минералогического общества (1964); почетный член Американского и Французского геологических обществ; почетный президент Международной ассоциации геохимии и космохимии. Главный редактор нескольких атласов литолого-палеогеографических карт СССР и серии книг по аналитической химии отдельных элементов. Создатель изотопного направления в отечественной геохимии, связанного с вопросами фракционирования в природных процессах изотопов легких элементов; организатор работ по изучению геохимии океана и планет Солнечной системы. Был привлечен для работ по созданию атомного оружия и атомной промышленности в Советском Союзе. Дважды Герой Социалистического Труда (1949, 1975). Лауреат Ленинской и трех Сталинских премий. $[\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Г. Лепхе-Нельм, Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Семенов и др., 1956)].

29. Паравиноградовит (paravinogradovite; полиморф **виноградовита**) – $[(\text{Na}\square)_{\Sigma 2}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Khomyakov et al., 2003)].

30. Билибинскит (bilibinskite) – в память о геологе и петрологе, профессоре Юрии Александровиче Билибине (1901–1952). С 1950 года – заведующий кафедрой полезных ископаемых геологического факультета ЛГУ (см. Кривовичев, Смоленский,

2023). [Cu₂Au₃PbTe₂. Места первых находок: (1) Агинское м-ние, Камчатка, Россия; и (2) м-ние Джеламбет, Казахстан (Спиридонов и др., 1978)].

Леммлейнит (lemmleinite) – серия минералов (**леммлейнит-К**, **леммлейнит-Ва**) названа в память о кристаллографе, профессоре Георгии Глебовиче Леммлейне (1901–1962). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1926). Работал в Минералогическом музее АН СССР в Ленинграде (1932). С 1933 года сотрудник Института геохимии, минералогии и кристаллографии АН СССР им. М.В. Ломоносова (ЛИГЕМ). С 1937 г. работал в Лаборатории кристаллографии АН СССР, а с 1946 г. – в Институте кристаллографии АН СССР, где заведовал лабораторией морфологии кристаллов. Доктор геол.-мин. наук (1943), профессор (1947). Разрабатывал вопросы кристаллогенезиса, изучал кварц как сырье для оптико- и пьезо-изделий. Результаты этих исследований – о механизмах формирования вторичных включений и влиянии дефектов на поверхности граней, заложили основу современной теории роста кристаллов. Дважды лауреат (1953, 1962) премии отделения физико-математических наук Академии наук СССР.

31. Леммлейнит-Ва (lemmleinite-Va; от леммлейнит и по составу), [Na₂K₂VaTi₄(Si₄O₁₂)₂O₂(OH)₂·4H₂O. Кукисвумчорр, Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия. (Чуканов и др., 2001)].

32. Леммлейнит-К (lemmleinite-K; от леммлейнит и по составу), [Na₂K₂K₂Ti₄(Si₄O₁₂)₂O₂(OH)₂·4H₂O. Коашва, Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия. (Хомяков и др., 1999; как леммлейнит); Chukanov et al., 2002) (как **леммлейнит-К**)].

33. Ландауит (landauite) – в честь физика-теоретика, профессора Льва Давидовича Ландау (1908–1968). Выпускник физико-математического факультета ЛГУ (1927). Академик АН СССР (1946). Лауреат Нобелевской, Ленинской и трех Сталинских премий, Герой Социалистического Труда. Член Лондонского королевского общества и академий наук Дании, Нидерландов, США, Франции, Лондонского физического общества). [NaMnZn₂(Ti₃Fe₃³⁺)_{Σ6}Ti₁₂O₃₈. Массив Бурпала, бассейн р. Мама, Бурятия, Россия (Портнов и др., 1966)].

34. Татарскит (tatarskite) – в честь кристаллографа, профессора Виталия Борисовича Татарского (1907–1993). Выпускник первого выпуска кафедры кристаллографии ЛГУ (1930). С 1932 преподавал в ЛГУ – доцент (1934), профессор (1956) и второй заведующий (1957–1969) кафедрой кристаллографии геологического факультета. Одновременно с работой в университете в 1929–1935 гг. работал в ЦНИГРИ– ВСЕГЕИ, а в 1935–1939 гг. – в Нефтяном институте (ВНИГРИ). Доктор геол.-мин. наук (1955). Пионерские научные работы – в областях кристаллооптики и иммерсионного метода (автор знаменитого одноименного учебника), литологии, нефтяной геологии и петрографии осадочных пород (исследования нефтеносных пород Средней Азии), выращивания кристаллов из растворов (скоростное выращивание кристаллов сегнетовой соли – стратегический оборонный заказ 1940–1945 гг. для нужд военной радиосвязи). Почетный член Всесоюзного минералогического общества (1976). [Ca₆Mg₂(CO₃)₂(SO₄)₂(OH)₄Cl₄·7H₂O. Соляной купол Челкар, долина Аксай, Актюбинская обл., Казахстан (Лобанова, 1963)].

35. Судовиковит (sudovikovite) – в память о петрологе, профессоре Николае Георгиевиче Судовикове (1903–1966). Организатор и заведующий кафедрой геологии месторождений радиоактивных элементов ЛГУ (1950–1962). (см. Кривовичев, Смоленский, 2023). [PtSe₂. М-ние Средняя Падма, Заонежье, Карелия, Россия (Полеховский и др., 1997)].

36. Шафрановскит (shafranovskite) – в честь кристаллографа и историка науки, профессора Иллариона Илларионовича Шафрановского (1907–1994). Выпускник кафедры минералогии геологического отделения физико-математического факультета Ленинградского университета (1930). (см. Кривовичев, Смоленский, 2023). [K₂Na₃Mn₄[Si₉O₁₁(OH)₁₆](OH)₂·nH₂O. Хибинский и Ловозерский массивы, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Хомяков и др., 1982)].

37. Георгбарсановит (georgbarsanovite) – в память о минералогe и геологе, профессоре Георгии Павловиче Барсанове (1907–1991). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ

(1930). С 1930 работал в системе Академии наук, сначала в Совете по изучению производительных сил (СОПС), затем – в Институте геохимии, минералогии и кристаллографии им. М.В. Ломоносова. С 1937 г. сотрудник Минералогического музея АН СССР. Участник Великой Отечественной войны. После тяжелого ранения был демобилизован. С 1944 года – ученый секретарь, старший научный сотрудник (1947–1952), директор Минералогического музея АН СССР (1953–1976). Доктор геол.-мин. (1947), профессор (1952); заведующий кафедрой минералогии (1953–1976), одновременно, декан Геологического факультета МГУ (1957–1962). Почетный член Всесоюзного минералогического общества (1982), Геологического общества Болгарии, вице-президент ММА (1960–1964), член Комитета СССР по заповедникам и Комитета по метеоритам, редактор и член редколлекции многих журналов и изданий БСЭ. [$\text{Na}_{12}\text{Mn}_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{72}\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Хомяков и др., 2005)].

38. Герасимовскит (gerasimovskite) – в честь минералога и геохимика, профессора Василия Ивановича Герасимовского (1907–1979). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1930). Доктор геол.-мин. (1945), профессор (1952); лауреат Ленинской премии (1965), Заслуженный деятель науки и техники РСФСР (1968). После окончания аспирантуры Института минералогии АН СССР (1935) работал в Геологическом институте/Институте геологических наук АН СССР (1935–1941). Участник Великой Отечественной войны (1941–1944) – командир взвода полка бронепоездов. С 1944 г. работал во Всесоюзном институте минерального сырья (ВИМС) и одновременно был старшим научным сотрудником Института геохимии и аналитической химии АН СССР (1949–1954). С 1954 года заведовал лабораторией “Геохимия магматических пород” в Институте геохимии и аналитической химии АН СССР. [$\text{Mn}(\text{Nb}_2\text{Ti}_3)_{\Sigma 5}\text{O}_{12}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Малый Маннепахк, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Семенов, 1957)].

39. Саранчинаит (saranchinaite) – в память о петрологе и геологе, профессоре Галине Михайловне Саранчиной (1911–2004). После окончания средней школы поступила на геолого-почвенное отделение Ленинградского университета. В 1931 г. этот факультет присоединили к Горному институту, после окончания которого в 1933 г. вся дальнейшая научная деятельность Галины Михайловны была связана с Ленинградским (Санкт-Петербургским) университетом, где она проработала 71 год преподавателем, ассистентом, доцентом и профессором кафедры петрографии геологического факультета; одновременно работала в Петрографическом институте АН СССР (1933–1936), Карело-Финском филиале АН СССР (1946–1948), Таджикском геологическом управлении (1957–1959). Доктор геол.-мин. наук (1969), Почетный разведчик недр (1996). Ею написано около 100 научных работ, включая учебники и учебные пособия. Учебник “Федоровский метод” (1954, 1963, 1985) был переведен на немецкий язык и издан в Берлине. Автор монографий: “Гранитоидный магматизм, метаморфизм и метасоматоз докембрия” (1972); “Петрология магматических и метаморфических пород” (в соавторстве с Н.Ф. Шинкаревым, 1974, 1978) и учебных пособий “Физхимия для геологов” (1994) и “Породообразующие минералы” (1998, 2000). [$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Siidra et al., 2018)].

40. Римкорольгит (rimkorolgit) – в честь минералога и геолога Ольги Михайловны Римской-Корсаковой (1914–1987). Выпускница кафедры минералогии геолого-географического факультета ЛГУ (1936). Геолог геологоразведочных партий в Ловозерских тундрах (1936–1939). С 1939 – преподаватель кафедры геологии Ленинградского государственного педагогического института им. А.И. Герцена, затем – преподаватель и доцент кафедры минералогии ЛГУ (1944–1987). Кандидат геол.-мин. наук. Специалист в обл. изучения минералогии щелочных массивов Кольского п-ова (Озерная Варакка, Ковдорский и др.). Соавтор научного обоснования комплексного освоения руд Ковдорского м-ния (извлечения из них не только магнетита, но и апатита и бадделеита). Почетный член Всесоюзного минералогического общества (1982). Почетный гражданин г. Ковдор (1978) [$\text{BaMg}_5(\text{PO}_4)_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Железорудное м-ние, Ковдорский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Бритвин и др., 1995)].

41. Великит (velikite) – в память о геологе Александре Семеновиче Великом (1913–1970). Выпускник геологического факультета ЛГУ (1937), после окончания которого

работал геологом в Арктическом НИИ, участвовал в двухгодичной зимовочной экспедиции. В 1940–1946 служил в РККА, гвардии майор интендантской службы; участник Великой Отечественной войны. С 1946 по 1961 г. на преподавательской работе в ЛГУ – ассистент и доцент кафедры полезных ископаемых, заместитель декана геологического факультета. Кандидат геол.-мин. наук. С 1961 заведующий сектором гидротермальных месторождений Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ). Исследователь рудных месторождений Центральной Азии. Автор многих публикаций, в том числе учебников (“Структуры рудных полей” и др.). Лауреат Государственной премии СССР (1967) как соавтор 3-томной монографии “Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких металлов”. [Cu₂HgSnS₄ Хайдарканское м-ние, Алайский хребет, Баткенская область, Киргизия (Груздев и др., 1997)].

Кухаренкоит (kukharenkoite) – серия минералов (**кухаренкоит-(Ce)**), **кухаренкоит-(La)** названа в память о минералогe, геохимике и геологе, профессоре Александре Александровиче Кухаренко (1914–1993). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1938), после окончания которой работал в отделе неметаллов ЦНИГРИ (ВСЕГЕИ), где занимался поисками алмазов (1938–1939). Участвовал в Финской войне на Карельском перешейке, был командиром пехотного взвода (1939–1940). После ранения и демобилизации работал в Уральской алмазной экспедиции (1941–1946), созданной на базе алмазных секторов ВСЕГЕИ и ВИМСа. С 1946 преподавал в ЛГУ (с 1961 по 1987 – заведующий кафедрой минералогии). Доктор геол.-мин. наук (1954), профессор (1955), почетный член Всесоюзного минералогического общества (1976). Основные труды – по минералогии алмазов, минералогии россыпей, геологии, петрологии, минералогии и геохимии щелочно-ультраосновных комплексов и связанных с ними карбонатитов. Разработал, вместе с Н.Н. Сарсадских, метод поиска алмазов (“пироповый” метод), благодаря которому Л.А. Попугаевой в 1954 г. была открыта первая в России алмазоносная кимберлитовая трубка – “Зарница”, с которой началась вся алмазодобывающая промышленность Якутии.

42. Кухаренкоит-(Ce) (kukharenkoite-(Ce); от кухаренкоит и по составу), [Ba₂Ce(CO₃)₃F. Места первых находок: (1) Сент-Илер, Рувилль, пров. Квебек, Канада; (2) Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Zaitsev et al., 1996)].

43. Кухаренкоит-(La) (kukharenkoite-(La); от кухаренкоит и по составу), [Ba₂La(CO₃)₃F. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Пеков и др., 2003)].

44. Франкаменит (frankamenite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика, профессора Виктора Альбертовича Франк-Каменецкого (1915–1994). Выпускник кафедры кристаллографии ЛГУ (1937). В том же году поступил в аспирантуру на кафедру кристаллографии. С началом войны с Финляндией (1939) был призван в действующую армию, где прослужил до 1946 г., закончив службу в звании майора, был ранен, награжден орденами и медалями. В 1946 г. вернулся в Ленинград, на кафедру кристаллографии геологического факультета ЛГУ, где окончил аспирантуру и защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Доктор геол.-мин. наук. (1962), профессор (1964). С 1949 преподавал в ЛГУ (с 1968 по 1989 – зав. кафедрой кристаллографии). Соавтор научного открытия: трансформационные преобразования слоистых силикатов. Вел активную международную научно-общественную деятельность. Основные направления научных исследований: кристалломорфология минералов, проблемы эпитаксии и изоморфизма, рентгенография и кристаллохимия минералов. Почетный член Всесоюзного минералогического общества (1987). [K₃Na₃Ca₅(Si₁₂O₃₀)F₄·H₂O. Мурунский массив, Алданский щит, Республика Саха (Якутия), Россия. (Никишова и др., 1996)].

45. Буссенит (bussenite; в честь минералогa Ирины Владиславовны Буссен (1915–2013). Выпускница кафедры кристаллографии геолого-почвенно-географического факультета ЛГУ (1938); с 1938 – геолог в Якутии, сотрудник Полярно-Уральской экспедиции, затем работала в Ловозерской комплексной геологоразведочной экспедиции (1946–1949); с 1950 – геолог Уральской экспедиции. С 1954 – младший научный сотрудник, с 1961 по 1975 – старший научный сотрудник Геологического института Кольского филиала Академии наук СССР. Кандидат геол.-мин. наук (1961). Специа-

лист в области минералогии и геохимии щелочных массивов Кольской щелочной провинции, особенно щелочных пород Ловозерских тундр. Основные труды по минералогии, геохимии и рудогенезу крупного и уникального по минеральному, породному и рудному потенциалу Ловозерскому массиву щелочных пород (Кольский п-ов). Первооткрыватель 10-ти новых минералов. Автор 50-ти научных работ, в т.ч. 2-х монографий. $[\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{CO}_3)\text{O}(\text{OH})\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$; Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Хомяков и др., 2001)].

46. Бельковит (belkovite) – в память о минералогe и геологе, профессоре Игоре Владимировиче Белькове (1917–1989). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1941). Участник Великой Отечественной войны (1941–1945). После окончания аспирантуры Кольской базы АН СССР (ныне КНЦ РАН) (1945–1948) работал в этом академическом учреждении старшим научным сотрудником (1948–1951), заведующим сектором минералогии (1951–1988), директором Геологического института (1961–1986). Доктор геол.-мин. наук (1965). заслуженный деятель науки РСФСР (1987). Председатель Кольского отделения (1962–1988) и почетный член Всесоюзного минералогического общества (1987). Специалист в области геологии, минералогии и минерагении гранитоидных формаций и высокоглиноземистых комплексов Кольского п-ова, автор более двухсот работ, в том числе одиннадцати монографий, редактор многих изданий КНЦ РАН. В его честь назван Музей геологии и минералогии Геологического института Кольского научного центра РАН (2009). $[\text{Ba}_3\text{Nb}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_{12}$. Массив Вуориярви, Северная Карелия, Россия (Волошин и др., 1990; Voloshin et al., 1991)].

47. Литвинскит (litvinskite) – в память о кристаллографе Галине Петровне Литвинской (1920–1994). Выпускница кафедры кристаллографии ЛГУ (1943). В 1938 г. поступила на геологический факультет ЛГУ. Во время Великой Отечественной войны принимала участие в обороне Ленинграда. В марте 1942 г. вместе с коллективом ЛГУ была эвакуирована в г. Саратов, где в январе 1943 г. закончила геологический факультет ЛГУ по специальности “Геохимия”. В 1943–1945 гг. была аспиранткой того же факультета. В мае 1944 г. вместе с сотрудниками ЛГУ возвратилась в Ленинград, где продолжала учиться в аспирантуре и вести практические занятия со студентами по курсу общей кристаллографии. В 1949 г. переехала в Москву. С 1963 г. стала работать на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ сначала в должности младшего научного сотрудника, ассистента, а с 1980 г. – старшего преподавателя. Много занималась учебно-методической работой, была постоянным и активным участником Федоровских сессий и соавтором учебных пособий, задачникoв и учебников по кристаллографии. $[\text{Na}_3\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Пеков и др., 2000)].

48. Попугаевит (porugaevaite) – в честь минералогa и геолога Ларисы Анатольевны Попугаевой (Гринцевич) (1923–1977). С 1942 по 1945 была добровольцем в дивизии ПВО Москвы. Выпускница кафедры минералогии ЛГУ (1950). Работала в Северо-Западном геологическом управлении, в Центральной экспедиции Союзного треста № 2 (1953–1954), в Амаинской экспедиции (1954–1956). Обучалась в аспирантуре Ленинградского горного института (1956–1959). Канд. геол.-мин. наук (1970). С 1959 работала в Центральной научно-исследовательской лаборатории камней-самоцветов при Ленгорисполкоме, где занималась инвентаризацией всех алмазных месторождений в СССР. Основная тематика научных исследований – минералогические критерии поисков месторождений алмаза. Открыла в 1954 г. (вместе с Н.Н. Сарсадских) первую в России алмазоносную кимберлитовую трубку – “Зарница”, первое в СССР коренное месторождение алмазов, с которого началась вся алмазодобывающая промышленность Якутии. Награждена знаком “Первооткрыватель месторождения” (1970). Ее именем назван алмаз: “Лариса Попугаева”. $[\text{Ca}_3[\text{V}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]\text{FCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кимберлитовая трубка “Интернациональная”, бассейн реки Ирелях, Республика Саха, Сибирь, Россия (Pekov et al., 2020)].

49. Ильинскит (ilinskite) – в честь минералогa Георгия Алексеевича Ильинского (1927–1996). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1951). Канд. геол.-мин. наук (1955), доцент кафедры минералогии Ленинградского (Санкт-Петербургского) универ-

ситета, Россия). Лекции Георгия Алексеевича по математической статистике, шлиховому анализу и методам минералогических исследований были насыщены новым материалом, построены с безупречной логикой и глубоким пониманием фундаментальных проблем минералогии и методов изучения природного кристаллического вещества. Он всегда бескорыстно тратил свое время на консультации и помощь как студентам, так и сотрудникам факультета и других организаций. Обладая редкой эрудицией, незаурядными способностями, цепкой памятью и особым методическим чутьем, он всегда находил выход из трудного положения. Говоря о заслугах Георгия Алексеевича как педагога, особо следует отметить его многочисленные научно- и учебно-методические книги, пособия и методические указания, на которых воспитывалось и еще будет воспитано не одно поколение минералогов и геологов. Научные интересы: Минералогия щелочных комплексов Туркестано-Алая и Кольского п-ва. Лауреат премии ЛГУ 1967 г. за лучшую научную работу “Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии” (1967). [NaCu₅(SeO₃)₂O₂Cl₃. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Вергасова и др., 1997)].

50. Петровит (petrovite) – в честь кристаллографа и минералога, профессора Томаса Георгиевича Петрова (р. 1931). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1954). Доктор геол.-мин наук (1989), профессор. После окончания обучения поступил в аспирантуру кафедры кристаллографии. В 1957 был переведен на должность ассистента (1957–1959). С 1959 г. – сотрудник Института Земной коры при ЛГУ(СПбГУ): младший (1959–1964), старший (1964–1980) и главный (1980–2014) научный сотрудник (с 1980 по 1990 – заведующий лабораторией кристаллогенезиса). Один из создателей технологии выращивания ювелирного малахита. С 2015 г. сотрудник ООО “Соколов”. Область научных интересов: информационные языки, петрография, кристаллография, геохимия, методология науки, семиотика, ценология, метод РНА, процессы разделения-смещения, сходство-различия кристаллического и “живого состояния” вещества, кристаллообразование как информационный процесс. Две премии Общества естествоиспытателей за монографии (1) “Генезис минеральных индивидов и агрегатов” (1997, соавтор Н.И. Краснова) и (2) “R-словарь-каталог химических составов минералов” (2010, соавтор Н.И. Краснова). [Na₆Cu(SO₄)₄. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Filatov et al., 2020)].

51. Анастасенкоит (anastasenkoite) – в честь минералога и музеолога Галины Федоровны Анастасенко (р. 1931). Выпускница кафедры минералогии ЛГУ (1955). После окончания ЛГУ работала сначала в Институте Геологии Арктики, а с 1957 г. в Енисейской экспедиции, занимаясь изучением минералогии трапповой формации Сибирской платформы. В 1964 году поступила в аспирантуру ЛГУ на кафедру минералогии, и с тех пор работает в Университете. Канд. геол.-мин. наук (1969); куратор Минералогического музея СПбГУ. С 1969 года главное место в ее научной и организационной деятельности занимает музейная работа. Экспозиция музея кафедры минералогии СПбГУ была полностью реорганизована, музейная коллекция пополнена многими новыми образцами, налажены тесные контакты с отечественными и зарубежными коллегами. Результаты многолетней работы по изучению истории одного из старейших в России минералогических музеев опубликованы в многочисленных статьях и трех монографиях: “История одной минералогической коллекции” (1993), “История минералогического музея Санкт-Петербургского университета” (1998, соавтор В.Г. Кривовичев), “В залах минералогического музея” (2011, соавтор В.Г. Кривовичев). Председатель музейной комиссии Российского минералогического общества (2002–2019). [CaFeP₂O₇. Халамиш Вади, бассейн Хатрурим, пустыня Негев, Израиль (Britvin et al., 2020)].

52. Натальякуликит (nataliakulikite) – в честь минералога Натальи Артемовны Кулик (р. 1933). Выпускница кафедры минералогии ЛГУ (1955). Кандидат геол.-мин. наук (1970), доцент Новосибирского государственного университета; ст.н.с. Института археологии и этнографии СО РАН. Основные научные интересы: геология, петрография

и минералогия в археологических исследованиях. [$\text{Ca}_8\text{Ti}_4(\text{FeFe})_{\Sigma 2}(\text{SiFe}^{3+})_{\Sigma 2}\text{O}_{22}$. Около г. Арад, формация Хатрурим, пустыня Негев, Израиль (Sharygin et al., 2019)].

53. Андрейбулахит (andreybulachite) – в память о минералогe, геохимике и геологе; профессоре Андрее Глебовиче Булахе (1933–2021). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1955), после окончания которой работал во ВСЕГЕИ (1955–1962). С 1962 г. он работал в Ленинградском (Санкт-Петербургском) университете – сначала заведующим учебной лабораторией, затем доцентом, профессором, заведующим кафедрой минералогии (1987–1992) и снова профессором (с 1992). Доктор геол.-мин. наук (1989), профессор (1981), заслуженный работник Высшей Школы РФ (1990), почетный профессор СПбГУ (2011), почетный член Российского минералогического общества (1999), председатель Комиссии по новым минералам и представитель общества в Международной комиссии по новым минералам (1994–2009). Основные труды – по минералогии, геологии, петрологии, и геохимии щелочно-ультраосновных комплексов и связанных с ними карбонатитов, минералогической термодинамике, изоморфизму и расчету формул, а также о камне в архитектуре и истории культуры. Автор учебников по минералогии. [$\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Месторождение Ньюд-П, Мончегорского ультрамафитового плутона, Кольский полуостров, Россия (Vereshchagin et al., 2023; утвержден ММА, 2023)].

54. Митрофановит (mitrofanovite) – в память о геологе, профессоре Феликсе Петровиче Митрофанове (1935–2014). Выпускник кафедры петрографии геологического факультета ЛГУ (1957), после окончания которого работал в ленинградском Институте геологии и геохронологии докембрия АН СССР (1957–1985), где прошел путь от лаборанта-исследователя до заместителя директора по науке. Кандидат геолого-минералогических наук (1963 г.), доктор геолого-минералогических наук (1975 г.). Член-корр. РАН (1990 г.), профессор (1996 г.), академик РАН (2000). Директор Геологического института КНЦ РАН (1986–2007). С 2007 г. являлся советником РАН и профессором Мурманского государственного технического университета. Один из ведущих специалистов в области геологии докембрийских образований. Теоретически обосновал и практически подтвердил наличие в Федорово-Панском массиве руд металлов платиновой группы. Лауреат Государственной премии за научное обоснование и открытие крупных месторождений платино-палладиевых руд на Кольском полуострове (2011). Заслуженный геолог Российской Федерации (2011). [Pt_3Te_4 . М-ние Восточное Чуарвы, Федорово-Панский массив, Ловозерский р-он, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Subbotin et al., 2019)].

55. Манаевит-(Се) (manaevite-(Ce)) – в память о геологе Николае Михайловиче Манаеве (1936–2012). Выпускник кафедры геологии месторождений радиоактивных элементов ЛГУ (1960). После университета уехал по направлению в Коми АССР, в Ухту где работал старшим техником-геологом и геофизиком Ухтинской геологоразведочной экспедиции до 1962 г. Затем работал главным геологом горно-обогатительной компании “Ковдорслюда”; известный коллекционер минералов. [$\text{Ca}_{11}(\text{Ce}_4\text{Ca}_2)_{\Sigma 6}\text{Mg}(\text{Al}_3\text{Mg})_{\Sigma 4}(\text{Mg}_3\text{Ti}_3\text{Fe}_2^{3+})_{\Sigma 8}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4[(\text{SiO}_4)_8(\text{H}_4\text{O}_4)_2](\text{OH})_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ковдорский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Moiseev et al., 2020)].

56. Булдаковит (buldakovite) – в честь геохимика и геолога-рудника Игоря Васильевича Булдакова (р. 1937). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1961). Кандидат геол.-мин. наук (1971), доцент (1974). Работал на кафедре геохимии: ассистентом (1967–1974) и доцентом (1974–1983). С 1983 года по 2020 – доцент кафедры геологии месторождений полезных ископаемых СПбГУ (ЛГУ) (с 1991 по 2011 год – завкафедрой). Одновременно заместитель декана (1971–1983) и декан (1991–2011) геологического факультета СПбГУ. Область научных интересов: генезис минеральных месторождений, локальный прогноз и поиски месторождений полезных ископаемых. [$\text{K}_3\text{NaCa}(\text{SO}_4)_3$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Шаблинский и др., 2022; на утверждении в ММА)].

57. Филатовит (filatovite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика, профессора Станислава Константиновича Филатова (р. 1940). Выпускник кафедры кристаллографии ЛГУ (1963). С 1968 преподает в ЛГУ (СПбГУ) (с 1989 по 2002 – зав. кафедрой кристаллографии). Доктор геол.-мин. наук (1988), профессор (1990); почетный профессор

СПбГУ (2021), почетный член Российского минералогического общества (2017). Создал новое научное направление и научную школу в области высокотемпературной кристаллохимии и структурной минералогии. Заслуженный деятель науки РФ (1999). Лауреат медали им. Г. Агриколы Немецкого минералогического общества (2010). Основные направления научных исследований: терморентгенография, высокотемпературная кристаллохимия, неорганическая кристаллохимия, минералогия вулканических эффузивов, кристаллохимия ротационных веществ. $[KAl_2(AsSi)_{22}O_8]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Vergasova et al., 2004)].

58. Красновит (krasnovite) – в честь минералога Наталии Ивановны Красновой (р. 1941). Выпускница кафедры минералогии ЛГУ (1963). Кандидат геол.-мин. наук (1972), доцент кафедры минералогии СПбГУ. Специалист по минералогии и генезису щелочных пород и карбонатитов и общим вопросам генетической минералогии минеральных индивидов и агрегатов. Монографии: “Генезис минеральных индивидов и агрегатов” (1995, соавтор Т.Г. Петров); “Геология и минералогия Ковдорского массива”. (2002, соавтор О.М. Римская-Корсакова). $[BaAl(PO_4)(OH)_2 \cdot H_2O]$. Железорудное м-ние, Ковдорский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Бритвин и др., 1996)].

59. Пуининит (puninite) – в честь кристаллографа Юрия Олеговича Пунина (1941–2014). Выпускник кафедры кристаллографии ЛГУ (1963). Доктор геол.-мин наук (1994), руководитель лаборатории кристаллогенезиса НИИ Земной Коры при СПбГУ (1995–2005), профессор (с 1995 г.) и заведующий (2002–2005) кафедрой кристаллографии геологического факультета СПбГУ. Специалист в области природного и искусственного кристаллообразования. Развил стройную теорию возникновения разнообразных неоднородностей кристаллов, выделив их в особый класс – автодеформационные дефекты кристаллов. $[Na_2Cu_3O(SO_4)_3]$. Толбачик, Камчатка, Россия (Siidra et al., 2017)].

60. Гликинит (glikinite) – в память о кристаллографе и кристаллохимике, профессоре Аркадии Эдуардовиче Гликине (1943–2012). Выпускник кафедры кристаллографии ЛГУ (1965). С 1963 г. научно-педагогическая деятельность была связана с кафедрой кристаллографии ЛГУ (СПбГУ): старший лаборант, младший, старший, ведущий и главный научный сотрудник. Создатель и первый заведующий лабораторией кристаллогенезиса НИИ Земной Коры при ЛГУ (СПбГУ). Доктор геол.-мин. наук (1996), профессор (1999). Предложил экспериментально-теоретические концепции структурно-морфологических и кинетических явлений для объяснения образования кристаллов переменного состава (генетические основы изоморфизма), метасоматического замещения кристаллов, перекристаллизации полиминеральных агрегатов, ориентированного срастания кристаллов (эпитаксия и квазиэпитаксия). Разработал структурно-химическую модель морфогенеза кристаллов для процессов огранения и явлений аномальной кинетики роста. Автор монографии: “Полиминерально-метасоматический кристаллогенез” (2004). Один из создателей технологии выращивания ювелирного малахита. Член Президиума Российского минералогического общества, заместитель главного редактора журнала “Записки РМО”, председатель Комиссии РМО по кристаллогенезису, член Комиссии по росту кристаллов и пограничным процессам Международной минералогической ассоциации. $[Zn_3O(SO_4)_2]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Nazarchuk et al., 2020)].

61. Евдокимовит (evdokimovite) – в память о минералоге Михаиле Дмитриевиче Евдокимове (1940–2010). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1965). Кандидат геол.-мин. наук (1979). После окончания университета работал инженером, ассистентом и доцентом (с 1990) кафедры минералогии ЛГУ (СПбГУ). Область научных интересов: минералогия и геохимия щелочных массивов разного формационного типа; месторождения камнецветного сырья; геммология. Автор монографии: “Фениты Турьинского щелочного комплекса Кольского полуострова” (1982). $[Ti_4(VO)_3(SO_4)_5 \cdot 5H_2O]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Siidra et al., 2014)].

62. Куфарит (kufahrite): название минерала представляет собой акроним, состоящий из первых букв фамилии (КУтыев) и имени (ФАРид) – в честь геолога и вулканолога Фариды Шакировича Кутыева (1943–1993). Выпускник кафедры геологии месторож-

дений радиоактивных элементов ЛГУ (1965). Старший научный сотрудник Института вулканологии ДВНЦ АН СССР в Петропавловске-Камчатском. Кандидат геол.-мин. наук (1976). Специалист в области рудной геологии: теории рудообразования, источников вещества эндогенных месторождений, выявление новых типов месторождений, сопряженных с вулканогенными, магматогенными и метаморфогенными формациями. Руководитель и непосредственный участник работ по поиску россыпных месторождений платины в пределах Камчатско-Корякского региона, завершившихся открытием Гальмоэнанского россыпного узла. [PtPb. Россыпь Ледяной ручей, Гальмоэнанский массив, Корякское нагорье, Камчатский край, Северо-Восточный регион, Россия (Sidorov et al., 2021)].

63. Рудашевскиит (rudashevskyite) – в честь минералога Николая Семеновича Рудашевского (р. 1944). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1965); доктор геол.-мин. наук. Авторитетный специалист в области микронзондового анализа минералов. Автор и соавтор открытия более 25 минеральных видов. [FeS. Метеорит Индарх, Шушинский р-он, Нахчыван, Азербайджан (Britvin et al., 2008)].

64. Владыкинит (vladykinite; в честь минералога и геохимика Николая Васильевича Владыкина (1944–2021). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1966); доктор геол.-мин. наук (1997); заведующий лабораторией геохимии щелочных пород Института геохимии им. А.П. Виноградова (Иркутск). Специалист в области петрологии, геохимии и минералогии щелочных пород и карбонатитов; занимался исследованиями кимберлитов Сибирского кратона. [$\text{Na}_3\text{Sr}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{\Sigma 2}\text{Si}_8\text{O}_{24}$. Мурунский массив, Алданский щит, Республика Саха (Якутия), Россия (Chakhmouradian et al., 2014)].

65. Владкривовичевит (vladkrivovichevite) – в честь минералога и геохимика, профессора Владимира Герасимовича Кривовичева (р. 1946). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1969). После окончания аспирантуры (1973) преподает в СПбГУ (ЛГУ) (с 1992 по 2012 – зав. кафедрой минералогии). Доктор геол.-мин. наук (1989), профессор (1993), почетный профессор СПбГУ (2013), Лауреат премии президента РФ в области образования (1997), заслуженный работник Высшей Школы РФ (1999), ученый секретарь (1999–2010), председатель Комиссии по новым минералам (с 2011), член Президиума и почетный член Российского минералогического общества (2010). Основные научные труды по физико-химической минералогии, по минералогии, геохимии и генезису редкометалльных месторождений, по общей минералогии. [$\text{Mn}_2\text{Pb}_{36}(\text{VO}_3)_8\text{O}_{19}\text{Cl}_{14}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. М-ние Комбат, р-он Хрутфонтейн, обл. Очозондьюпа, Намибия (Turner et al., 2012)].

66. Полеховскиит (polekhovskiyite) – в честь геолога-рудника Юрия Степановича Полеховского (1947–2018). Выпускник кафедры геологии месторождений радиоактивных элементов ЛГУ (1969). Кандидат геол.-мин. наук, доцент кафедры полезных ископаемых СПбГУ. Специалист по рудной микроскопии. Автор и соавтор открытия более 40 минеральных видов. [MoNiP_2 . Халамиш, пустыня Негев, Израиль (Britvin et al., 2019)].

67. Владимиривановит (vladimirivanovite) – в память о минералоге и геологе Владимире Георгиевиче Иванове (1947–2002). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1970). Кандидат геол.-мин. наук; ст. научн. сотр. Института геохимии РАН им. А.П. Виноградова, Иркутск. Специалист по минералогии и генезису лазуритовых месторождений Памира и Прибайкалья. [$\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$. Места первых находок: (1) Тултуйское м-ние, Юго-Западное Прибайкалье, Иркутская обл. Россия) и (2) Ляджвардаринское м-ние, юго-западный Памир Таджикистан (Сапожников и др., 2011)].

Рождественскаяит (rozhdestvenskayaite) – серия минералов (рождественскаяит-(Zn), кенорождественскаяит-(Fe)) названа в честь кристаллохимика Иры Васильевны Рождественской (р. 1938). Выпускница физического факультета ЛГУ (1960). С 1960 год – младший научный сотрудник Института геологии Якутского Филиала СО АН СССР. С 1968 г. работает в СПбГУ. Кандидат геол.-мин. наук. Ведущий научный сотрудник и руководитель рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии СПбГУ. Специалист в области кристаллохимии силикатов и алюмосиликатов (чароит, франкаменит, канасит, майзерит, тинаксит, токкоит, фенаксит и др.). Изучение тонких структурных

отличий в кристаллических структурах минералов из различных месторождений по монокристалльным рентгеновским данным.

68. Рождественскаяит-(Zn) (rozhdestvenskayaite-(Zn) $[\text{Ag}_6(\text{Ag}_4\text{Zn}_2)_{\Sigma 6}(\text{SbS}_3)_4\text{S}]$. М-ние Моктесума (Ла Бамболла), Моктесума, шт. Сонора, Мексика (Welch et al., 2018)].

69. Кенорождественскаяит-(Fe) (kenorozhdestvenskayaite-(Fe)) $[\text{Ag}_6(\text{Ag}_4\text{Zn}_2)_{\Sigma 6}(\text{SbS}_3)_4]$. Рудник Иньдунпо, рудное поле Вэйшаньчэн, уезд Тунбай, Наньян, пров. Хэнань, Китай (Qu et al., 2022)].

70. Староваит (starovaite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика Галины Леонидовны Старовой (р. 1946). Выпускница кафедры кристаллографии ЛГУ (1971). Кандидат геол.-мин. наук; доцент химического факультета СПбГУ. Специалист в области рентгеноструктурного анализа. Расшифровала более 200 кристаллических структур неорганических (включая минералы) и органических соединений. $[\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Pekov et al., 2013)].

71. Бубноваит (bubnovaite) – в честь кристаллохимика Риммы Сергеевны Бубновой (р. 1951). Выпускница химического факультета ЛГУ (1974). Доктор химических наук (2005); главный научный сотрудник Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН) и одновременно профессор кафедры кристаллографии СПбГУ. Научные интересы: кристаллохимия, неорганическая химия, рентгеноструктурный анализ, термоструктурная химия. $[\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6]$. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Gorelova et al., 2016)].

72. Мурашкоит (murashkoite) – в честь минералога Михаила Николаевича Мурашко (р. 1952). С 2014 г. – сотрудник кафедры минералогии Санкт-Петербургского государственного университета. (см. Кривовичев, Смоленский, 2023). $[\text{FeP}]$. Южная часть формации Хатрурим, пустыня Негев, Израиль (Britvin et al., 2019)].

73. Белогубит (belogubite) – в честь минералога и геохимика Елены Витальевны Белогуб (р. 1963). Выпускница кафедры минералогии ЛГУ (1985). После окончания университета работает в Ильменском государственном заповеднике, с 1987 г. – в Институте минералогии УрО РАН, в лаборатории Комплексных методов исследования минералов, с 1994 г. – в лаборатории прикладной минералогии и минерогении (ныне лаборатория минералогии рудогенеза). Доктор геол.-мин. наук (2009), доцент (2005). Главный научный сотрудник лаборатории минералогии рудогенеза Института минералогии, профессор кафедры (с 2010) минералогии и геохимии геологического факультета филиала Южно-Уральского государственного университета в г. Миассе. Научные интересы связаны с минералогией сульфидных месторождений и процессами гипергенеза. $[\text{CuZn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$. Гайское м-ние, Оренбургская обл., Южный Урал, Россия (Касаткин и др., 2019)].

74. Анзаит-(Ce) (anzaite-(Ce)) – в честь минералога Анатолия Николаевича Зайцева (р. 1963). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1986). Доктор геол.-мин. наук (2011); профессор кафедры минералогии СПбГУ. Научные интересы связаны с минералогией щелочных пород и карбонатитов. Лауреат премии имени А.П. Карпинского в области геологических и геофизических наук и горного дела (2011). $[\text{Ce}_4\text{FeTi}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_2]$. Массив Африканда, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Chakhmouradian et al., 2015)].

75. Бритвинит (britvinite) – в честь минералога и кристаллографа Сергея Николаевича Бритвина (р. 1965). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1987). Доктор геол.-мин. наук (2013), профессор кафедры кристаллографии СПбГУ. Специалист в области исследования редких минеральных фаз. Лауреат премии имени А.П. Карпинского в области геологических и геофизических наук и горного дела (2020). Автор и соавтор открытия более 150 новых минеральных видов. $[\text{Pb}_{14}\text{Mg}_9(\text{Si}_{10}\text{O}_{28})(\text{VO}_3)_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12}\text{F}_2]$. М-ние Лонгбан, коммуна Филипстад, лен Верmland, Швеция (Чуканов и др., 2007)].

Иванюкит (ivanjukite) – название серии минералов (**иванюкит-Cu**, **иванюкит-K**, **иванюкит-Na**) в честь минералога и геохимика Григория Юрьевича Иванюка (1966-2019). Выпускник кафедры минералогии ЛГУ (1988). Доктор геол.-мин. наук (2004). С 1988 по 1995 – сотрудник лаборатории метаморфогенного минералообразования, с 1995 – сотрудник, а с 2003 по 2019 г. – заведующий лабораторией самоорганизации минеральных систем Геологического института Кольского НЦ РАН, Апатиты. Заме-

ститель председателя КНЦ РАН по научно-инновационной деятельности (с 2017). Автор пионерских работ по самоорганизации минеральных систем, фрактальным геологическим средам, рудообразованию в метаморфических комплексах, щелочных и щелочно-ультраосновных массивах, их петрологии и минералогии. Автор и соавтор открытия 25 минеральных видов.

76. Иванюкит-Сu (ivanyukite-Cu) $[\text{CuTi}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Yakovenchuk et al., 2009)].

77. Иванюкит-К (ivanyukite-K) $[\text{K}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Yakovenchuk et al., 2009)].

78. Иванюкит-Na (ivanyukite-Na) $[\text{Na}_2\text{Ti}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Хибинский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Yakovenchuk et al., 2009)].

79. Кривовичевит (krivovichevite) – в честь кристаллохимика и минералога, профессора Сергея Владимировича Кривовичева (р. 1972). Выпускник кафедры кристаллографии СПбГУ (1994). С 1994 преподает в СПбГУ: доцент, профессор (2006–2021 – зав. кафедры) кафедры кристаллографии. Доктор геол.-мин наук (2001), профессор (2010), член-корр. РАН (2016), академик РАН (2022); президент Международной Минералогической Ассоциации (2014–2016); президент Российского минералогического общества (с 2021); генеральный директор Кольского научного центра, Апатиты (с 2017). Основные направления научных исследований: неорганическая кристаллохимия, структурная минералогия, молекулярная геохимия. Лауреат премии Президента РФ в области науки и инноваций для молодых ученых за 2008 год. Лауреат медали Европейского минералогического союза (2002); почетный член Американского минералогического общества. Иностраннный член Туринской академии наук (2017); медаль Шлюмберже-Нейман Минералогического общества Великобритании и Ирландии (2019); медаль Дж. Дэна Минералогического общества Америки (2021). $[\text{Pb}_3\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_7]$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Yakovenchuk et al., 2007)].

80. Мариакрит (mariakrite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика Марии Георгиевны Кржижановской (р. 1973). Выпускница кафедры кристаллографии СПбГУ (1995). Кандидат геол.-мин. наук; доцент кафедры кристаллографии СПбГУ и ведущий научный сотрудник института химии силикатов РАН СПб (с 2021). Секретарь Комиссии по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов Российского минералогического общества (с 2003). $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Fe}_2\text{S}_4]$. Формация Хатрурим, Тамар, Южный округ (район Хадаром), Израиль].

81. Карчевскит (karchevskyite) – в честь минералога Павла Ивановича Карчевского (1976–2002). Выпускник кафедры минералогии СПбГУ (1999). Младший научный сотрудник ВСЕГЕИ (1999–2002). Специалист в области минералогии щелочных пород и карбонатитов. Автор монографии: “Сульфидная, стронциевая и редкоземельная минерализация фоскоритов и карбонатитов Турьинского массива [Россия] и месторождения Люлекоп [ЮАР] (2005, под ред. проф. А.Г. Булаха)”. $[(\text{H}_3\text{O})_5\text{Mg}_8\text{Sr}_2\text{Al}_9(\text{CO}_3)_9(\text{OH})_{54} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. Ковдорский массив, Кольский п-ов, Мурманская обл., Россия (Бритвин и др., 2007)].

XXI ВЕК

82. Назарчукит (nazarchukite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика Евгения Васильевича Назарчука (р. 1979). Выпускник кафедры кристаллографии СПбГУ (2002). Доктор геол.-мин. наук (2020), доцент кафедры кристаллографии СПбГУ. Научные интересы: минералогия, кристаллохимия, неорганическая химия, рентгеноструктурный анализ. $[\text{Ca}_2\text{NiFe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_4]$. Комплекс Даба-Сивака, Трансиорданское плато, мухафаза Амман, Иордания (Britvin et al., 2017)].

83. Сийдраит (siidraite) – в честь минералога и кристаллохимика Олега Иоханнесовича Сийдры (р. 1981). Выпускник кафедры минералогии СПбГУ (2004). Доктор геол.-мин. наук (2016); профессор кафедры кристаллографии СПбГУ. Научные интересы: минералогия, кристаллохимия, неорганическая химия, рентгеноструктурный анализ. Лауреат премии им. Ю.Т. Стручкова за лучшее научное исследование в области кристал-

лохимии (2011), секретарь группы по неорганической кристаллохимии (SIG 5) в Европейской Кристаллографической Ассоциации (ECA) (с 2012). Автор и соавтор открытия более 50 новых минеральных видов. $[\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_2\text{I}_3]$. Рудный округ Брокен Хилл, Новый Южный Уэлс, Австралия (Rumsey et al., 2017)].

84. Гуржийит (gurzhiite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика Владислава Владимировича Гуржия (р. 1985). Выпускник кафедры кристаллографии СПбГУ (2005). Доктор геол.-мин. наук (2021); доцент кафедры кристаллографии СПбГУ. Научные интересы: вторичные минералы и техногенные минеральные фазы уранила: структурно-химическое многообразие и факторы устойчивости. Лауреат премий: им. А.А. Иностранцева от Санкт-Петербургского общества естествоиспытателей за лучшую магистерскую диссертацию в области кристаллографии (2008), им. Ю.Т. Стручкова для молодых ученых за научные исследования в области рентгеновской кристаллографии (2015), медаль Европейской Академии для молодых российских ученых в области Наук о Земле (2016), Санкт-Петербургского государственного университета “За вклад в науку молодых исследователей” (2017). $[\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2\text{F}\cdot 10\text{H}_2\text{O}]$. Лермонтовское месторождение, Пятигорск, Ставропольский край, Россия (Kasatkin et al., 2022)].

85. Золотаревит (zolotarevite) – в честь кристаллографа и кристаллохимика Андрея Анатольевича Золотарева (р. 1982). Выпускник кафедры кристаллографии СПбГУ (2005). Доктор геол.-мин. наук (2020); профессор и заведующий кафедрой кристаллографии СПбГУ (с 2021). Научные интересы: кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ, структурная минералогия. $[\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Ловозерский массив, Кольский п-ов, Россия. (Mikhailova et al., 2022)].

Подводя определенный итог данного обзора, можно отметить следующее.

В честь 70 человек названы 85 минеральных видов. По *два* минеральных вида названы в честь восьми человек, это – М.В. Ломоносов (ломоносовит и беталомоносовит), Д.И. Менделеев (менделеевит-Се и менделеевит-Nd), А.Е. Ферсман (ферсманит и ферсмит), А.П. Виноградов (виноградовит и паравиноградовит), Г.Г. Леммлейн (леммлейнит-Ва и леммлейнит-К), А.А. Кухаренко (кухаренкоит-Се и кухаренкоит-La) и И.В. Рождественская (рождественскаяит-Zn и кенорождественскаяит-Fe). По *три* минеральных вида названы в честь двух человек, это – Г.Ю. Иванюк (иванюкит-Су, иванюкит-К и иванюкит-Na), *четыре* – в честь Э.М. Бонштедт-Куплетской (бонштедтит, куплетскит, ниобокуплетскит и куплетскит-Cs). И *пять* минеральных видов названы в честь супружеской пары минералогов – А.Н. Лабунцова и Е.Е. Костылевой-Лабунцовой (лабунцовит-Fe, лабунцовит-Mg, лабунцовит-Mn, паралабунцовит-Mg и костылевит).

Из 70 человек, в честь которых названы минералы – 60 являются выпускниками Университета, при этом 35 из них стали, в разное время после окончания, его преподавателями или научными сотрудниками. Десять человек (И.Г. Леман, Л.И. Панснер, Д.И. Соколов, Д.И. Менделеев, А.Е. Ферсман, Б.Н. Делоне, Д.И. Щербаков, Г.М. Саранчина, Ю.А. Билибин и М.Н. Мурашко), работавшие в Университете, не являются его выпускниками.

Наибольшее число минералов ожидаемо названо в честь специалистов, чья деятельность была связана с изучением свойств, состава и строения минералов. В честь 33 выпускников, 7 ученых и преподавателей тех кафедр и лабораторий, прямой наследницей которых является нынешняя кафедра минералогии Института наук о Земле, названы, в общей сложности 47 минералов. Имена 19 минералов и 18 человек связаны с современной кафедрой кристаллографии, но отметим, что первый выпуск этой кафедры состоялся только в 1930 году. С историей возникновения и формирования кафедры геологии и месторождений полезных ископаемых связаны имена 8 человек, петрографии – 4, геохимии – 1. В честь выпускников или ученых других факультетов Университета напрямую не связанных с геологическим направлением наук – кафедр химии (И.Г. Леман, Д.И. Менделеев, А.П. Виноградов, Р.С. Бубнова), физики (Л.Д. Ландау, И.В. Рождественская), математики (Б.Н. Делоне), ботаники (С.П. Крашенинников) названо в общей сложности 11 минералов.

Таблица 1. Минералы, рассмотренные в статье (цифры в скобках после названия указывают на порядковый номер минерала в тексте)**Table 1.** Minerals discussed in the article (figure in in parentheses indicates the number of mineral in the text)

Анастасенкоит (51)	Золотаревит (85)	Менделеевит-(Nd) (9)
Анзаит-(Ce) (74)	Иванюкит-Cu (76)	Митрофановит (54)
Андрейбулахит (53)	Иванюкит-K (77)	Мурашкоит (72)
Белогубит (73)	Иванюкит-Na (78)	Натальякуликит (52)
Бельковит (46)	Ильинскит (49)	Назарчукит (82)
Беталомоносовит (3)	Карчевскиит (81)	Ниобокуплетскит (21)
Билибинскит (30)	Кенорождественскаяит-(Fe) (69)	Панснерит (6)
Бонштедтит (17)	Коловратит (12)	Паравиноградовит (29)
Борнеманит (15)	Костылевит (16)	Паралабунцовит-Mg (27)
Бритвинит (75)	Красновит (58)	Петровит (50)
Бубноваит (71)	Крашенинниковит (1)	Полеховскиит (66)
Булдаковит (56)	Кривовичевит (79)	Попугаеваит (48)
Буссенит (45)	Куплетскит (19)	Пунинит (59)
Василсевергинит (5)	Куплетскит-(Cs) (20)	Римкорольгит (40)
Великит (41)	Куфарит (62)	Рождественскаяит-(Zn) (68)
Вернадит (11)	Кухаренкоит-(Ce) (42)	Рудашевскиит (63)
Виноградовит (28)	Кухаренкоит-(La) (43)	Саранчинаит (39)
Владимиривановит (67)	Лабунцовит-Fe (24)	Сийдраит (83)
Владкривовичевит (65)	Лабунцовит-Mg (25)	Староваит (70)
Владыкинит (64)	Лабунцовит-Mn (26)	Судовиковит (35)
Георгбарсановит (37)	Ландауит (33)	Татарскит (34)
Герасимовскит (38)	Леманит (4)	Ферсманит (13)
Гликинит (60)	Леммлейнит-Ba (31)	Ферсмит (14)
Гуржийит (84)	Леммлейнит-K (32)	Филатовит (57)
Делонеит (18)	Литвинскит (47)	Франкаменит (44)
Дмисоколовит (7)	Ломоносовит (2)	Шафрановскит (36)
Докучаевит (10)	Манаевит-(Ce) (55)	Щербаковит (22)
Евдокимовит (61)	Мариакрит (80)	
Елисеевит (23)	Менделеевит-(Ce) (8)	

Отдельно упомянем минералы, названные в честь Е.Р. Дашковой и С.С. Уварова, внесших существенный вклад в развитие науки и образования в России и внесших существенный вклад в работу и реорганизацию Университета.

Дашковаит (dashkovaite) – в честь графини Екатерины Романовны Дашковой (1743–1810); Директор Санкт-Петербургской Императорской академии наук (1783–1796); председатель Императорской Российской академии (1783–1796) [$Mg(НСОO)_2 \cdot 2H_2O$. Коршуновское м-ние, Железногорск, Иркутская обл., Россия (Чуканов и др., 2000)].

Уваровит (uvarovite) – в честь государственного деятеля и ученого, графа Сергея Семеновича Уварова (1786–1855); почетный член Санкт-Петербургского Минералогического общества (до 1819); сенатор, министр народного просвещения, президент Императорской Академии наук в Санкт-Петербурге (1818–1855). Будучи попечителем Петербургского учебного округа, составил проект о восстановлении Университета в Петербурге путем преобразования Главного Педагогического института. [$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$. Сарановское м-ние, Горнозаводской район, Пермская обл., Средний Урал, Россия (Hess, 1832)].

Отметим также О.М. Клера, формально являющимся выпускником Университета, а также четырех не закончивших Университет студентов, в честь которых названы минералы:

Клерит (clerite) — в честь российского натуралиста и краеведа Онисима Егоровича Клера (1845—1920). В 1863 г. сдал экзамены в Императорском Санкт-Петербургском университете на право преподавать французский язык в учебных заведениях и стал трудиться в России. Около трех лет он преподавал французский в Москве, затем около двух лет работал в Ярославле, где участвовал в работе местного естественнонаучного общества. Почетный член Минералогического общества (1896), Основатель Уральского общества любителей естествознания (Екатеринбург) и краеведческого музея. [MnSb₂S₄. Воронцовское м-ние, Свердловская обл., Северный Урал, Россия (Мурзин и др., 1996)].

Влодавцит (vlodavetsite) — геолога, петрографа и вулканолога Владимира Ивановича Влодавца (1883—1992). Студент физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета (1913—1914). Создатель и первый директор Камчатской вулканологической станции АН СССР, заслуженный деятель науки России (1964). [Ca₂Al(SO₄)₂F₂Cl·4H₂O. Вулкан Толбачик, Камчатка, Россия (Вергасова и др., 1995)].

Ефремовит (efremovite) — в честь, геолога, палеонтолога и писателя-фантаста Ивана Антоновича Ефремова (1907—1972). Студент биологического отделения физико-математического факультета ЛГУ (1924—1926). В 1935 г. по совокупности научных работ была присвоена степень кандидата биологических наук, по разделу “Палеонтология” (без официальной защиты) [(NH₄)₂Mg₂(SO₄)₃. Копейск, Челябинский угольный бассейн, Челябинская обл., Южный Урал, Россия (Щербакова, Баженова, 1989)].

Ферроефремовит (ferroefremovite; см. **ефремовит**). [(NH₄)₂Fe₂(SO₄)₃. Фумарола “Восса Гранде”, Solfatara di Pozzuoli, Поццуоли, Неаполь, Кампания, Италия (Kasatkina et al., 2021)].

Криновит (krinovite) — в честь геолога, астронома и метеоритчика Евгения Леонидовича Кринова (1906—1984). Учился в Ленинградском университете, с 1926-го по 1930 год, но диплома об окончании не получил. Одновременно работал внештатным научно-техническим сотрудником в Метеоритном отделе Минералогического музея Академии наук СССР. В 1961 Высшая аттестационная комиссия СССР присвоила Е.Л. Кринову степень доктора наук без защиты диссертации. Лауреат Сталинской премии (1952), награжден медалью им. Ф. Леонарда Американского метеоритного общества (1971). [Na₂Mg₄Cr₂(Si₆O₁₈)O₂. Метеорит Каньона Дьявола, шт. Аризона, США (Olsen, Fuchs, 1968)].

Авторы уверены, что в долгой и знаменательной истории Санкт-Петербургского университета как в прошлой, так и в современной, и в будущей, найдется еще целый ряд имен ученых, преподавателей и нынешних студентов, достойных быть запечатленными в названиях минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Афанасьев В.Г. Фрайбергская горная академия и Россия: два с половиной века делового сотрудничества // Записки Горного института. **2015**. Т. 216. С. 131—137.

Бетехтин А.Г. О новых минеральных видах группы гидроокислов марганца // ЗВМО. **1937**. Т. 66. № 4. С. 703—712.

Бонитедт-Куплетская Е.М., Бурова Т.А. Ферсмит — новый кальциевый ниобат из пегматитов Вишневых гор (Средний Урал) // ДАН СССР. **1946**. Т. 52. № 1. С. 69—72.

Бритвин С.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Красновит Ва(Al,Mg)(PO₄,CO₃)(OH)₂·H₂O — новый минерал // ЗВМО. **1996**. Т. 125. № 3. С. 110—112.

Бритвин С.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н., Хомяков А.П., Краснова Н.И. Римкорольгит (Mg,Mn)₅(Ba,Sr,Ca)(PO₄)₄·8H₂O — новый минерал из Ковдорского железорудного месторождения, Кольский полуостров // ЗВМО. **1995**. Т. 124. № 1. С. 90—95.

Бритвин С.Н., Чуканов Н.В., Бекенова Г.К., Яговкина М.А., Антонов А.В., Богданова А.Н., Краснова Н.И. Карчевский [Mg₁₈Al₉(OH)₅₄][Sr₂(CO₃,PO₄)₉(H₂O,H₃O)₁₁] — новый минерал из семейства слоистых двойных гидроксидов // ЗРМО. **2007**. Ч. 136. № 5. С. 52—64.

Вергасова Л.П., Семенова Т.Ф., Шувалов Р.Р., Филатов С.К., Ананьев В.В. Ильинскит Na₂Si₅O₇(SeO₃)₂Cl₅ — новый минерал вулканических эксгальций // Докл. РАН. **1997**. Т. 353. № 5. С. 641—644.

Вергасова Л.П., Филатов С.К., Старова Г.Л., Матусевич Г.Л. Влодавцит AlCa₂(SO₄)₂F₂Cl·4H₂O — новый минерал вулканических эксгальций // Докл. РАН. **1995**. Т. 343. № 3. С. 358—360.

- Вернадский В.И.* Новый никелевый минерал коловратит // Докл. РАН. **1922**. С. 37–37.
- Волошин А.В., Субботин В.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю., Ямнова Н.А., Пушаровский Д.Ю.* Бельковит, $\text{Ba}_2\text{Nb}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_{12}$, новый минерал из карбонатитов массива Вуориярви (Кольский полуостров) // ДАН СССР. **1990**. Т. 315. № 5. С. 1218–1220.
- Герасимовский В.И.* Ломоносовит – новый минерал // ДАН СССР. **1950**. Т. 70. № 1. С. 83–86.
- Герасимовский В.И., Казакова М.Е.* Беталомоносовит // ДАН СССР. **1962**. Т. 142. С. 118–121.
- Груздев В.С., Волгин В.Ю., Спиридонов Э.М., Евстигнеева Т.Л., Кабалов Ю.К., Сорокин В.И., Осадчий Е.Г., Чвилева Т.Н., Черницова Н.М.* Великит $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ (ртутьистый член группы станнина) – новый минерал // ЗВМО. **1997**. Т. 126. № 4. С. 71–75.
- Еськова Е.М., Казакова М.Е.* Щербаковит – новый минерал // ДАН СССР. **1954**. Т. 99. С. 837–840.
- Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д. Ганзеев А.А., Катаева З.Т.* Цезий-куплетскит – новый минерал // ДАН СССР. **1971**. Т. 197. № 6. С. 1394–1397; Miner. Mag. **2007**. Vol. 71. P. 365–367 (как куплетскит-(Cs)).
- Касаткин А.В., Бритвин С.Н., Чуканов Н.В., Шкода Р., Агаханов А.А., Белаковский Д.И.* Белогубит – новый минерал группы халькантита из Гайского месторождения, Южный Урал, Россия // ЗРМО. **2019**. Т. 148. № 3. С. 30–43.
- Кривовичев В.Г., Смоленский В.В.* Минералы, названные в честь выпускников и сотрудников Санкт-Петербургского горного университета (к 250-летию юбилею Санкт-Петербургского горного университета) // ЗРМО. **2023**. Т. 152. № 1. С. 110–134.
- Лабунцов А.Н.* Ферсманиит – новый минерал из Хибинских тундр // ДАН СССР. **1929**. Серия А, № 12. С. 297–301.
- Лобанова В.В.* Новый минерал татарскит // ЗВМО. **1963**. Т. 92. № 6. С. 697–702.
- Меньшиков Ю.П., Буссен И.В., Гойко Е.А., Забавникова Н.И., Мерьков А.Н., Хомяков А.П.* Борнеманиит – новый силикофосфат натрия титана, ниобия и бария // ЗВМО. **1975**. Т. 104. № 3. С. 322–326.
- Мурзин В.В., Бушмакин А.Ф., Сустанов С.Г., Щербачев Д.К.* Клерит MnSb_5S_4 – новый минерал из Воронцовского золоторудного месторождения: (Урал) // ЗВМО. **1996**. Т. 125. № 3. С. 95–101.
- Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д.* Франкамнит $\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал, триклинный аналог канасита из чароитов // ЗВМО. **1996**. Т. 125. № 2. С. 106–108.
- Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К.* Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. **2000**. Т. 129. № 1. С. 45–53.
- Пеков И.В., Олысыч Л.В., Чуканов Н.В., Ван К.В., Пушаровский Д.Ю.* Депмайерит $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{PO}_4, \text{CO}_3)_{1-x}\cdot 3\text{H}_2\text{O} (x < 0.5)$ – новый минерал группы канкринита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. **2010**. Т. 139. № 4. С. 63–74.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Кононкова Н.Н., Задов А.Е., Кривовичев С.В.* Кухаренкоит-(La) $\text{Ba}_2(\text{La}, \text{Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$ – новый минерал из Хибинского массива, Кольский полуостров // ЗВМО. **2003**. Т. 132. № 3. С. 55–64.
- Полеховский Ю.С., Тарасова И., Нестеров А.Р., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Ю.* Судовиковит PtSe_2 – новый селенид платины из метасоматитов Южной Карелии // Докл. РАН. **1997**. Т. 354. № 1. С. 82–85.
- Портнов А.М., Николаева Л.Е., Столярова Т.И.* Ландауит, новый титановый минерал // ДАН СССР. **1966**. Т. 166. № 6. С. 1420–1421.
- Раскин Н.М.* К предыстории организации Горного училища // В кн. “Геологи Ленинградского Горного училища: Очерки по истории геологических знаний”. М.: Наука, **1974**. Вып. 17. С. 9–22.
- Раскин Н.М., Шафрановский И.И.* Академия наук СССР и Ленинградский горный институт имени Г.В. Плеханова / Ленинградский горный институт и Академия наук СССР. Л.: ЛГИ, **1978**. 122 с.
- Сапожников А.Н., Конева Е.В., Черепанов Д.И., Суворова Л.Ф., Левицкий В.И., Иванова Л.А., Резницкий Л.З.* Владимиривановит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}_3, \text{S}_2, \text{Cl})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал группы содалита // ЗРМО. **2011**. Т. 140. № 5. С. 36–43.
- Семенов Е.И.* Куплетскит – новый минерал гр. астрофиллита. // Докл. АН СССР. **1956**. Т. 108. № 5. С. 933–936. Семенов Е.И. // ДАН СССР. **1956**. Т. 108. № 5. С. 933–936.
- Семенов Е.И.* Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве // Труды ИМГРЭ. **1957**. № 1. С. 41–59.
- Семенов Е.И., Бошштетт-Куплетская Е.М., Молева В.А., Слудская Н.Н.* Виноградовит – новый минерал // ДАН СССР. **1956**. Т. 109. № 3. С. 617–620.
- Семенов Е.И., Бурова Т.А.* О новом минерале лабунцовите и о так называемом титаноэльпидите // Доклады АН СССР. **1955**. Т. 101. С. 1113–1116 (как лабунцовит); Eur. J. Miner. **2002**. Vol. 14. P. 165 (как лабунцовит-Mn).
- Спиридонов Э.М., Безсмертная М.С., Чвилева Т.Н., Безсмертный В.В.* Билибинскит $\text{Au}_3\text{Cu}_2\text{PbTe}_2$ – новый минерал золото-теллуридных месторождений // ЗВМО. **1978**. Т. 107. № 3. С. 310–315.
- Хомяков А.П., Александров В.В., Краснова Н.И., Ермилов В.В., Смольянинова Н.Н.* Бошштетт $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$ – новый минерал // ЗВМО. **1982**. Т. 111. № 4. С. 486–490.

Хомяков А.П., Воронков А.А., Полежаева Л.И., Смольянинова Н.Н. Костылевит $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ – новый минерал // ЗВМО. 1983. Т. 112. № 4. С. 469–474.

Хомяков А.П., Врублевская З.В., Зягин Б.Б., Матвеева Н.А., Пилюн Г.О. Шафрановскит $(Na,K)_6(Mn,Fe)_3Si_9O_{24} \cdot 6H_2O$, новый минерал // ЗВМО. 1982. Т. 111. № 4. С. 475–48.

Хомяков А.П., Лисицын Д.В., Куликова И.М., Расцветаева Р.К. Делонит-(Ce) $NaCa_2SrCe(PO_4)_3F$ – новый минерал с беловитоподобной структурой // ЗВМО. 1996. Т. 125. № 5. С. 83.

Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П., Нечелюстов Г.Н., Хуан Ж. Буссенит $Na_2Ba_7Fe^{2+}TiSi_2O_7(CO_3)(OH)_3F$ – новый слюдоподобный титаносиликат из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗВМО. 2001. Т. 130. № 3. С. 50–55.

Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Екименкова И.А., Расцветаева Р.К. Георгбарсановит, $Na_{12}(Mn,Sr,REE)_3Ca_6Fe_3^{2+}Zr_3NbSi_{25}O_{76}Cl_2 \cdot H_2O$ – минеральный вид группы эвдиалита: реабилитация барсановита и новое название минерала // ЗРМО. 2005. Т. 134. № 6. С. 47–56.

Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Дорохова Г.И. Леммлейнит $NaK_2(Ti,Nb)_2Si_4O_{12}(O,OH)_2 \cdot 2H_2O$ – новый минерал семейства лабунцовита-ненадквечита // ЗВМО. 1999. Т. 128. № 5. С. 54–63 (как lemmleinite); *Eur. J. Miner.* 2002. Vol. 14. P. 165 (как lemmleinite-K).

Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Феррарис Дж., Гула А., Ивальди Г. Лабунцовит-Fe и лабунцовит-Mg – новые минералы группы лабунцовита из Хибинского и Ковдорского щелочных массивов (Кольский полуостров) // ЗВМО. 2001. Т. 130. № 4. С. 36–45.

Чуканов Н.В., Белаковский Д.И., Малинко С.В., Органова Н.И. Дашковит $Mg(HCO_3)_2 \cdot 2H_2O$ – новый минерал класса форматов // ЗВМО. 2000. Т. 129. № 6. С. 49–53.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К., Задов А.Е., Неделько В.В. Леммлейнит-Ва $Na_2K_2Ba_{1+x}Ti_4[Si_4O_{12}]_2(O,OH)_4 \cdot 5H_2O$ – новый минерал группы лабунцовита // ЗВМО. 2001. Т. 130. Вып 3. С. 36–43.

Чуканов Н.В., Якубович О.В., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Масса В. Бритвинит $Pb_{15}Mg_9(Si_{10}O_{28})(VO_3)_4(CO_3)_2(OH)_{12}O_2$ – новый минерал из Лонгбана, Швеция // ЗРМО. 2007. Т. 136. № 6. С. 18–25.

Шербакова Е.П., Баженова Л.Ф. Ефремовит $(NH_4)_2Mg_2(SO_4)_3$ – аммониевый аналог лангбейнита – новый минерал // ЗВМО. 1989. Т. 118. № 3. С. 84–87.

Minerals Named in Honor of Alumni and Staff Members of the Saint Petersburg State University (to the 300th Anniversary of Saint Petersburg State University)

V. V. Smolensky^{a, *} and V. G. Krivovichev^{b, **}

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: smolenskiy_vv@pers.spmi.ru

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

The article is dedicated to the 300th anniversary of the Saint Petersburg State University. History of the University is closely connected with the names of scientists who have made a huge contribution to the development of mineralogy, adjacent sciences and education. The names of 70 alumni and staff members of the University have forever entered the history of mineralogy. 85 mineral species are named in their honor. The article summarizes the scientific interests and achievements of professors and scientists, after whom the minerals were named.

Keywords: Saint Petersburg State University, mineral species, mineral names, history of sciences, general mineralogy

REFERENCES

- Afanas'ev V.G. Freiberg mining academy and Russia: 250 years of business cooperation. *J. Mining Institute.* 2015. Vol. 216. P. 131–137 (in Russian).
- Agakhanov A.A., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu., Siidra O.I., Garanin V.K. Mendeleevite-(Nd), $(Cs, \square)_6(\square, Cs)_6(\square, K)_6(REE, Ca)_{30}(Si_{70}O_{175})(OH, H_2O, F)_{35}$, a new mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tajikistan. *Miner. Mag.* 2017. Vol. 81(1). P. 135–141.
- Betekhtin A.G. About new mineral species of the manganese hydroxide group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1937. N 4. P. 703–712 (in Russian).
- Bohnstedt-Kupletskaya E.M., Burova T.A. Fersmite, a new calcium niobate from the pegmatites of the Vishnevye Mts. (Middle Urals). *Doklady USSR Acad. Sci.* 1946. Vol. 52. P. 69–72 (in Russian).

Britvin S.N., Murashko M.N., Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Vlasenko N.S., Vapnik Y., Bocharov V.N. Nazarchukite, in: CNMNC Newsletter 67, *Eur. J. Mineral.* **2022**, 34. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-359-2022>

Britvin S.N., Bogdanova A.N., Boldyreva M.M., Aksenova G.Y. Rudashevskyite, the Fe-dominant analogue of sphalerite, a new mineral: Description and crystal structure. *Amer. Miner.* **2008**. Vol. 93. P. 902–909.

Britvin S.N., Chukanov N.V., Bekenova G.K., Yagovkina M.A., Antonov A.V., Bogdanova A.N., Krasnova N.I. Karchevskyite $[\text{Mg}_{18}\text{Al}_9(\text{OH})_{54}][\text{Sr}_2(\text{CO}_3, \text{PO}_4)_9(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_{11}]$ – a new mineral in family of layered double hydroxides. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 5. P. 52–64 (in Russian).

Britvin S.N., Murashko M.N., Vapnik Y., Vlasenko N.S., Vereshchagin O. S., Bocharov V.N., Krzhizhanovskaya M. G., Lozhkin M.S., Zolotarev A.A. Anastasenkoite, CNMNC Newsletter No. 56; *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 626.

Britvin S.N., Murashko M.N., Vereshchagin O.S., Vapnik Y., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Permyakov V.V. Expanding the speciation of terrestrial molybdenum: Discovery of polekhovskiyite, MoNiP_2 , and insights into the sources of Mo-phosphides in the Dead Sea Transform area. *Amer. Miner.* **2022**. Vol. 107(12). P. 2201–2211.

Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N. Krasnovite $\text{Ba}(\text{Al}, \text{Mg})(\text{PO}_4, \text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 3. P. 110–112 (in Russian).

Britvin S.N., Pakhomovsky Y.A., Bogdanova A.N., Khomjakov A.P., Krashova N.I. Rimkorolgitе $(\text{Mg}, \text{Mn})_5(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – the new mineral from Kovdor iron deposit (Kola Peninsula). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1995**. N 1. 90–95 (in Russian).

Britvin S.N., Vapnik Y., Polekhovskiy Y.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Shilovskikh V.V., Zaitsev A.N. Murashkoite, FeP , a new terrestrial phosphide from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Formation, South Levant. *Miner. Petrol.* **2019**. Vol. 113. P. 237–248.

Bykova E.Y., Berlepsch P., Kartashov P.M., Brugger J., Armbruster T., Criddle A.J. Vergasovaite $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo}, \text{S})\text{O}_4][\text{SO}_4]$, a new copper-oxy-molybdate-sulfate from Kamchatka. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen.* **1998**. Bd. 78. S. 479–488.

Chakmouradian A.R., Cooper M.A., Ball N., Reguir E.P., Medici L., Abdu Y., Antonov A.V. Vladynkinite, $\text{Na}_3\text{Sr}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{24}$: A new complex sheet silicate from peralkaline rocks of the Murun complex, eastern Siberia, Russia. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 235–241.

Chakmouradian A.R., Cooper M.A., Medici L., Abdu Y.A., Shelukhina Y.S. Anzaite-(Ce), a new rare-earth mineral and structure type from the Afrikanda silicocarbonatite, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. P. 1231–1244.

Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Zadov A.E., Nedelko V.V. Lemleinite-Ba, $\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ba}_{1+3}\text{Ti}_4[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2(\text{O}, \text{OH})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral of labuntsovite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2001**. N 3. P. 36–43 (in Russian).

Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Malinko S.V., Organova N.I. Dashkovaite $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a new formate mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. N 6. P. 49–53 (in Russian).

Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 165–173.

Chukanov N.V., Yakubovich O.V., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Massa A. Britvinite, $\text{Pb}_{15}\text{Mg}_9(\text{Si}_6\text{O}_{28})(\text{BO}_3)_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{12}\text{O}_7$ – a new mineral from Långban, Sweden. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2007**. N 6. P. 18–25 (in Russian).

de Reviro M. Note sur une combinaison de l'acide oxalique avec le fer trouvé à Kolowserux, près Belin en Bohême. *Annales de Chimie et de Physique.* **1821**. Vol. 18. P. 207–210.

Es'kova E.M., Kazakova M.E. Shcherbakovite – a new mineral. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1954**. Vol. 99. P. 837–840 (in Russian).

Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_2(\text{SO}_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 691–698

Gerasimovskiy V.I., Kazakova M.Ye. Betalomonosovite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1962**. Vol. 142. P. 118–121 (in Russian).

Gerasimovskiy V.I. Lomonosovite – a new mineral. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1950**. Vol. 70. P. 83–86.

Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Y., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K. Bubnovaite, $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, a new mineral species with modular structure from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28. P. 677–686.

Gruzdev V.S., Volgin V.Y., Spiridonov E.M., Evstigneeva T.L., Kabalov Y.K., Sorokin V.I., Osadchyi E.G., Chvileva T.N., Chernizova N.M. Velikite $\text{Cu}_2\text{HgSnS}_4$ (mercurian member of the stannite group) – the new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1997**. N 4. P. 71–75 (in Russian).

Hess G.H. Ueber den Uwarowit, eine neue Mineralspecies. *Annalen der Physik und Chemie.* **1832**. Vol. 24. P. 388–389.

Kasatkina A.V., Britvin S.N., Chukanov N.V., Škoda R., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I. Belogubite, a new mineral of the chalcantinite group from the Gayskoe deposit, South Urals, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. N 3. P. 30–43 (in Russian).

Kasatkina A.V., Plášil J., Chukanov N.V., Škoda R., Nestola F., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I. Gurchiite, $\text{Al}(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl sulfate mineral with chain structure from Bykogorskoe deposit, Northern Caucasus, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 412–421.

Kasatkin A.V., Plášil J., Škoda R., Campostrini I., Chukanov N.V., Agakhanov A.A., Karpenko V.Y., Belakovskiy D.I. Ferrofremovite, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_2(\text{SO}_4)_3$, a new mineral from Solfatarata di Pozzuoli, Campania, Italy. *Canad. Miner.* **2021**. Vol. 59. P. 59–68.

Khomyakov A.P., Voronkov A.A., Polezhaeva L.I., Smolyaninova N.N. Kostylevite, $\text{K}_2\text{Zr}_7\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1983**. N 4. P. 469–474 (in Russian).

Khomyakov A.P., Aleksandrov V.V., Krasnova N.I., Ermilov V.V., Smolyaninova N.N. Bonshtedtite, $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$, a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1982**. N 4. P. 486–490 (in Russian).

Khomyakov A.P., Kulikova I.E., Sokolova E., Hawthorne F.C., Kartashov P.M. Paravinogradovite, $(\text{Na},\square)_2[(\text{Ti}^{4+},\text{Fe}^{3+})_4\{\text{Si}_2\text{O}_6\}_2\{\text{Si}_3\text{AlO}_{10}\}(\text{OH})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from the Khibina Alkaline Massif, Kola Peninsula, Russia: description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 989–1002.

Khomyakov A.P., Lisitsin D.V., Kulikova I.M., Rastsvetaeva R.K. Deloneite-(Ce) $\text{NaCa}_2\text{SrCe}(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – a new mineral with a belovite-like structure. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 5. P. 83–94 (in Russian).

Khomyakov A.P., Men'shikov Y.P., Nechelyustov G.N., Huyun Z. Bussenite $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}\text{TiSi}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)(\text{OH})_3\text{F}$, a new mica-like titanosilicate from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2001**. N 3. P. 50–55 (in Russian).

Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Ekimenkova I.A., Rastsvetaeva R.K. Georgbarsanovite, $\text{Na}_{12}(\text{Mn},\text{Sr},\text{REE})_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{76}\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ – a mineral species of the eudialyte group: Revaluation of barsanovite and the new name of the mineral. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2005**. N 6. P. 47–57 (in Russian).

Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Ferraris G., Gula A., Ivaldi G. Labuntsovite-Fe and labuntsovite-Mg – two new minerals from the Khibina and Kovdor alkaline massifs, Kola Peninsula. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2001**. N 3. P. 36–45 (in Russian).

Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Rastsvetaeva R.K., Dorokhova G.I. Lemleinite, $\text{NaK}_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{O},\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a new mineral of the labuntsovite-nenadkevichite family. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1999**. N 5. P. 54–63 (in Russian).

Khomyakov A.P., Vrublevskaia Z.V., Zvyagin B.B., Mateeva N.A., Piloyan G.O. Shafranovskite $(\text{Na},\text{K})_6(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1982**. N 4. P. 475–480 (in Russian).

Krivovichev V.G., Smolensky V.V. Minerals named after graduates and employees of Saint Petersburg State University (to the 300th Anniversary of St. Petersburg State University). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2023**. N 1. P. 110–134 (in Russian).

Labuntsov A.N. Fersmanite, a new mineral from the Khibiny Tundras. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1929**. Ser. A. Vol. 12. P. 297–301 (in Russian).

Lobanova V.V. The new mineral tatarskite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1963**. N 6. P. 697–702 (in Russian).

Men'shikov Y.P., Bussen I.V., Goyko Y.A., Zabavnikova N.I., Mer'kov A.N., Khomyakov A.P. Bornemanite, a new silicophosphate of sodium, titanium, niobium, and barium. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 3. P. 322–326 (in Russian).

Mikhailova J.A., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Chukanov N.V., Yakovenchuk V.N. The new mineral zolotarevite, $\text{Na}_5\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, the first highly hydrated lovozerite-group member from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2022**. Vol. 86. P. 263–271.

Milton C., Mrose M.E., Fahey J.J., Chao E.C.T. Labuntsovite from the Trona mine, Sweetwater County, Wyoming. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **1958**. Vol. 69. P. 1614–1615.

Moiseev M.M., Panikorovskii T.L., Aksenov S.M., Mazur A.S., Mikhailova J.A., Yakovenchuk V.N., Bazai A.V., Ivanyuk G.Y., Agakhanov A.A., Shilovskikh V.V., Pekov I.V., Kasatkin A.V., Rusakov V.S., Yapakurt V.O., Karpenko V.Y., Krivovichev S.V. Insights into crystal chemistry of the vesuvianite-group: manaevite-(Ce), a new mineral with complex mechanisms of its hydration. *Phys. Chem. Miner.* **2020**. Vol. 47. N 18.

Murashko M.N., Vapnik Y., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Shelukhina Y.S., Pekov I.V., Britvin S.N. Mariakrite, CNMNC Newsletter 65, *Eur. J. Mineral.* **2022**. Vol. 34. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-143-2022>.

Murzin V.V., Bushmakina A.F., Sustavov S.G., Shcherbachov D.K. Clerite MnSb_2S_4 – a new mineral from Vorontsovskoye gold deposit in the Urals. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 3. P. 95–101 (in Russian).

Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Nekrasova D.O., Shilovskikh V.V., Borisov A.S., Avdontseva E.Y. Glikinite, $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$, a new anhydrous zinc oxysulfate mineral structurally based on OZn_4 tetrahedra. *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 563–567.

Nikishova L.V., Lazebnik K.A., Rozhdestvenskaya I.V., Emelyanova N.N., Lazebnik Y.D. Frankamenite $\text{K}_2\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH})\cdot \text{H}_2\text{O}$ – a new mineral, triclinic variety of canasite from charoilitites. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. N 2. P. 106–108 (in Russian).

Olsen E., Fuchs L. Krinovite, $\text{NaMg}_2\text{CrSi}_3\text{O}_{10}$: a new meteorite mineral. *Science*. **1968**. Vol. 161. P. 786–787.

Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Yu. The crystal structure and crystal chemistry of mendeleevite-(Ce), $(\text{Cs},\square)_6(\square,\text{Cs})_6(\square,\text{K})_6(\text{REE},\text{Ca},\square)_{30}(\text{Si}_{70}\text{O}_{175})(\text{H}_2\text{O},\text{OH},\text{F},\square)_{35}$, a potential microporous material. *Miner. Mag.* **2011**. Vol. 75. P. 2583–2596.

Pekov I.V., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Sidorov E.G. Vasilsevgerinite, $\text{Cu}_9\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, a new fumarolic mineral with a hybrid structure containing novel anion-centered tetrahedral structural units. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 633–640.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Kononkova N.N., Zadov A.E., Krivovichev S.V. Kukharenkoite-(La), $\text{Ba}_2(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)_3\text{F}$, a new mineral from Khibiny massif, Kola peninsula. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2003**. N 3. P. 55–64 (in Russian).

Pekov I.V., Ekimenkova I.A., Chukanov N.V., Zadov A.E., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Y.K. Litvinskite $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – a new mineral of the lovozerite group. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2000**. N 1. P. 45–60 (in Russian).

Pekov I.V., Zelenski M.E., Yapaskurt V.O., Polekhovskiy Y.S., Murashko M.N. Starovaite, $\text{KCu}_5\text{O}(\text{VO}_4)_3$, a new mineral from fumarole sublimates of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Eur. J. Miner.* **2013**. Vol. 25. P. 91–96.

Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V., Ksenofontov D.A., Kabalov Y.K., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Zadov A.E., Pushcharovskiy D.Y. Krashennikovite, $\text{KNa}_2\text{CaMg}(\text{SO}_4)_3\text{F}$, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1788–1795.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. IV. Shchurovskiyite, $\text{K}_2\text{CaCu}_6\text{O}_2(\text{AsO}_4)_4$ and dmsokolovite, $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{AlO}_2(\text{AsO}_4)_4$. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79. P. 1737–1753.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Chaikovskiy I.I., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Yapaskurt V.O., Bychkova Y.V., Ksenofontov D.A., Chirkova E.P., Britvin S.N., Pushcharovskiy D.Y. Popugaevite, CNMNC Newsletter No. 54; *Miner. Mag.* **2020**. Vol. 84. P. 362–363.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. New arsenate minerals from the $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Fe}_6^+$ Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. XIII. Pansnerite, $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Fe}_6^+(\text{AsO}_4)_8$. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. P. 143–151.

Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Sidorov E.G., Pushcharovskiy D.Y. New arsenate minerals from the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. Ericlaxmanite and kozyrevskite, two natural modifications of $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 1553–1569.

Pekov I.V., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Polekhovskiy Yu.S., Göttlicher J., Chukanov N.V., Vigasina M. F., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Arsmirandite, $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$, and lehmannite, $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$, new minerals from fumarole exhalations of the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 3. P. 1–17 (in Russian).

Polekhovskiy Y.S., Tarasova I.P., Nesterov A.P., Pakhomovskiy Y.A., Bakhchisaraitsev A.Y. Sudovikomite PtSe_2 – a new platinum selenide from Karelia metasomite. *Doklady Earth Sci.* **1997**. Vol. 354. P. 82–85 (in Russian).

Portnov A.M., Nikolayeva L.Y., Stolyarova T.I. A new titanium mineral, landauite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1966**. Vol. 166. P. 1420–1421 (in Russian).

Piilonen P.C., Lalonde A.E., McDonald A.M., Gault R.A. Niobokupletskite, a new astrophyllite-group mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2000**. Vol. 38. P. 627–639.

Qu K., Sun W., Gu X., Yang Z., Sima X., Tang C., Fan G., Wang Y. Kenorozhdestvenskayaite-(Fe), in: CNMNC Newsletter 67. *Eur. J. Miner.*, 34. <https://doi.org/10.5194/ejm-34-359-2022>, **2022**

Raskin N.M. To the prehistory of the organization of the Mining School In: *Geologists of the Leningrad Mining College: Essays on the history of geological knowledge*. Moscow: Nauka, **1974**. Issue. 17. P. 9–22 (in Russian).

Raskin N.M., Shafranovskiy I.I. Academy of Sciences of the USSR and Leningrad Mining Institute named after G.V. Plekhanov. In: *Leningrad Mining Institute and Academy of Sciences of the USSR*. Leningrad: Leningrad Mining Institute, **1978**. 122 p. (in Russian).

Rumsey M.S., Welch M.D., Kleppe A.K., Spratt J. Siidraite, $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_2\text{I}_3$, from Broken Hill, New South Wales, Australia: the third halocuprate(I) mineral. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. P. 1027–1030.

Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Cherepanov D. I., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A., Reznitskiy L.Z. Vladimirivanovite, $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_3\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a new mineral of the sodalite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 5. P. 36–45 (in Russian).

Semenov E.I. Kupletskite – a new mineral of the astrophyllite group. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1956**. Vol. 108(5). P. 933–936 (in Russian).

Semenov E.I. Oxides and hydroxides of titanium and niobium in the Lovozero alkalic massif. *Trudy IMGRE.* **1957**. N 1. P. 41–59 (in Russian).

Semenov E.I., Bohnshtedt-Kupletskaya E.M., Moleva V.A., Sludskaya N.N. Vinogradovite – a new mineral. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1956**. Vol. 109. P. 617–620 (in Russian).

Semenov E.I., Burova T.A. On the new mineral labuntsovite and on the so-called titanelpidite. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1955**. Vol. 101. P. 1113–1116 (in Russian).

Sharygin V.V., Yakovlev G.A., Wirth R., Seryotkin Y.V., Sokol E.V., Nigmatulina E.N., Karmanov N.S., Pautov L.A. Nataliakulikite, $\text{Ca}_4\text{Ti}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{O}_{11}$, a new perovskite-supergroup mineral from Hatrurim Basin, Negev Desert, Israel. *Minerals.* **2019**. Vol. 9. N 700.

Shcherbakova Y.P., Bazhenova L.F. Efremovite $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ – ammonium analogue of langbeinite – a new mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1989**. N 3. P. 84–87 (in Russian).

Sidorov E.G., Kutryev A.V., Zhitova E.S., Agakhanov A.A., Sandimirova E.I., Ymazalova A., Chubarov V.M., Zolotarev A.A. Kufahrite, PtPb, a new mineral from Ledyanoy Creek placer, Galmoenan ultramafic complex, Koryak Highlands, Russia. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 254–261.

Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V., Depmeier W., Bubnova R.S., Agakhanov A.A., Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, a new exhalative mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. 257–274.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Lukina E.A., Avdontseva E.Y., Vergasova L.P., Vlasenko N.S., Filatov S.K., Turner R., Karpov G.A. Copper oxosulfates from fumaroles of Tolbachik volcano: Puninite, $\text{Na}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$ – a new mineral species and structure refinements of kamchatkite and alumoklyuchevskite. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. P. 499–510.

Siidra O.I., Nazarchuk E.V., Zaitsev A.N., Polekhovskiy Y.S., Wenzel T., Spratt J. Dokuchaevite, $\text{Cu}_8\text{O}_2(\text{VO}_4)_3\text{Cl}_3$, a new mineral with remarkably diverse Cu^{2+} mixed-ligand coordination environments. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. P. 749–755.

Siidra O.I., Vergasova L.P., Kretser Y.L., Polekhovskiy Y.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 1711–1724.

Spiridonov E.M., Bezsmertnaya M.S., Chileva T.N., Bezsmertny V.V. Bilibinskite, $\text{Au}_3\text{Cu}_7\text{PbTe}_2$, a new mineral of gold-telluride deposits. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1978**. N 3. P. 310–315 (in Russian).

Subbotin V.V., Ymazalová A., Laufek F., Savchenko Y.E., Stanley C.J., Gabov D.A., Plášil J. Mitrofanovite, Pt_3Te_4 , a new mineral from the East Chuarvy deposit, Fedorovo–Pana intrusion, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. P. 523–530.

Turner R.W., Siidra O.I., Rumsey M.S., Krivovichev S.V., Stanley C.J., Spratt J. Hereroite and vladkrivovichevite: two novel lead oxychlorides from the Kombat mine, Namibia. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 883–890.

Vergasova L.P., Filatov S.K., Starova G.L., Matusevich Z.L., Filosofova T.M. Vlodavetsite, $\text{AlCa}_2(\text{SO}_4)_2\text{F}_2\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from volcanic exhalations. *Doklady Acad. Sci.* **1995**. Vol. 343. P. 358–360 (in Russian).

Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Pankin D.V., Zelenskaya M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Kuz'mina M.A., Vlasenko N.S., Frank-Kamenetskaya O.V. Andreybulachite (approved by IMA, **2023**).

Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Burns P.C., Ananiev V.V. Filatovite, $\text{K}[(\text{Al}, \text{Zn})_2(\text{As}, \text{Si})_2\text{O}_8]$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2004**. Vol. 16. P. 533–536.

Vergasova L.P., Semenova T.F., Shuvalov R.R., Filatov S.K., Anan'yev V.V. Ilinskite $\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$ – a new mineral of volcanic exhalations. *Doklady Acad. Sci.* **1997**. Vol. 353(5). P. 641–644 (in Russian).

Vernadskij V. A new nickel mineral kolovratite. *Doklady Acad. Sci.* **1922**. P. 37–37 (in Russian).

Voloshin A.V., Subbotin V.V., Pakhomovskii Y.A., Bakhchisaraitsev A.Y., Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Y. Belkovite, $\text{Ba}_3\text{Nb}_6(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_{12}$, a new mineral from carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola Peninsula). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1990**. Vol. 315. № 5. P. 1218–1220 (in Russian).

Voloshin A.V., Subbotin V.V., Pakhomovskii Y.A., Bakhchisaraitsev A.Y., Yamnova N.A., Pushcharovskii D.Y. Belkovite – a new barium-niobium silicate from carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola Peninsula, USSR). *Neues Jahrbuch Miner., Monat.* **1991**. S. 23–31.

Welch M.D., Stanley C.J., Spratt J., Mills S.J. Rozhdestvenskayaite $\text{Ag}_{10}\text{Zn}_7\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and argentotetrahedrite $\text{Ag}_6\text{Cu}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: two Ag-dominant members of the tetrahedrite group. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30. P. 1163–1172; *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. 109–122 (Rozhdestvenskayaite-Zn).

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V., Pakhomovskiy Y.A., Selivanova E.A., Korchak J.A., Men'shikov Y.P., Drogobuzhskaya S.V., Zalkind O.A. Eliseevite, $\text{Na}_{1-5}\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_{1-5}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new microporous titanosilicate from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 1620–1629.

Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovskiy Y.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1450–1458.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovskiy Ya.A., Men'shikov Yu.P., Mikhailova J.A., Ivanyuk G.Yu., Zalkind O.A. Krivovichevite, $\text{Pb}_3[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)(\text{OH})$, a new mineral species from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Canad. Miner.* **2007**. Vol. 45. P. 451–456.

Yefimov A.F., Dusmatov V.D., Ganzeyev A.A., Katayeva Z.T. Cesium kupletskite – a new mineral. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1971**. Vol. 197. P. 1394–1397 (in Russian); *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 365–367 (as kupletskite-(Cs)).

Zaitsev A.N., Yakovenchuk V.N., Chao G.Y., Gault R.A., Subbotin V.V., Pakhomovskiy Y.A., Bogdanova A.N. Kukharenkoite-(Ce), $\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_3\text{F}$, a new mineral from Kola peninsula, Russia and Quebec Canada. *Eur. J. Miner.* **1996**. Vol. 8. P. 1327–1336.

ИСТОРИЯ
НАУКИ

ПЕРЕЧИТЫВАЯ В.И. ВЕРНАДСКОГО: К 160-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

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

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

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

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

На основе анализа библиографии и основных научных трудов показана творческая эволюция В.И. Вернадского от специальных вопросов минералогии и кристаллохимии к созданию основ геохимии и биогеохимии и, далее, к учению о биосфере и ноосфере. Методологическое значение имеют не только его научные результаты, но и способ формирования им своего научного мировоззрения, впитавшего открытия в физике и биологии конца XIX–первой половины XX веков. Статья приурочена к 160-летию со дня рождения.

Ключевые слова: В.И. Вернадский, минералогия, кристаллохимия, геохимия, история науки, биосфера, ноосфера

DOI: 10.31857/S0869605523050088, EDN: RWOXBD

ВВЕДЕНИЕ

В этом году исполнилось 160 лет со дня рождения В.И. Вернадского (1863–1945). Дата отмечается представителями самых разных наук – столь велико его творческое наследие. Не повторяя хорошо известной биографии, обозначим его первые шаги в науке, из чего легче понять последовавший затем взлет научной мысли.

В.И. Вернадский учился на естественном отделении физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета (1881–1885): химии – у Д.И. Менделеева, ботанике – у А.Н. Бекетова, минералогии – у В.В. Докучаева. Они сформировали в нем глубокое и разностороннее естественнонаучное мировоззрение. В.В. Докучаев не был выдающимся минералогом, его заслуги – в области почвоведения, но пробудил в студенте любовь к дисциплине, ставшей его научной платформой. В 1885–1890 гг. В.И. Вернадский – хранитель Минералогического кабинета университета. После переезда с 1890 г. – приват-доцент кафедры кристаллографии и минералогии Московского университета, с 1891 г. – заведующий кафедральным Минералогическим кабинетом. В 1897 г. защитил докторскую диссертацию и получил должность профессора. До 1911 г. (ухода из университета в числе 130 преподавателей в знак протеста против политики министра образования Л.А. Кассо) преподавал минералогию и воспитал ряд известных учеников. Назовем лишь А.Е. Ферсмана (1883–1945), соратника в создании научных основ геохимии и деятельности КЕПС – Комиссии по изучению естественных производительных сил России.

ТВОРЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ

Жизненный порыв и творческая эволюция – эти понятия философии А. Бергсона нравились В. И. Вернадскому не случайно. Они вполне отвечают его научному стилю и сложившейся биографии. Бывает трудно сказать, когда зарождается и как созревает новая идея. Иногда историку науки помогают дневниковые записи. Но чаще он имеет дело с публикациями, фиксирующими результат. Анализ библиографии¹ показывает, как возникали, переплетались и сменялись темы исследований В.И. Вернадского.

Его первые научные статьи типичны для молодого ученого. Это тщательные описания геологических объектов (Вернадский, 1887, 1888). Их удачный выбор подтверждается тем, например, что карьер и штольни Рускеалы, поставившие мрамор для строительства дворцов в Санкт-Петербурге и пригородах, популярны и сегодня, но как объекты туризма. Рано прозвучала, усилилась с созданием КЕПС и продолжалась через всю жизнь тема полезных ископаемых, менялись лишь виды сырья (Вернадский, 1888, 1897а, 1915б ... 1937).² Тогда же обозначилась и тема истории науки. Множество этих статей образует два жанра: мемориальные (Вернадский, 1892в, 1898а ... 1943, 1946) и отзывы в связи с избранием на должность или в Академию наук (Вернадский, 1908 б; Карпинский и др., 1909 ... Вернадский, Левинсон-Лессинг, 1930). Отдельно укажем три статьи, в которых В.И. Вернадский излагает и отстаивает свое мировоззрение (Вернадский, 1902, 1905, 1933). Много публикаций посвящено организации науки (Павлов, Вернадский, 1892 ... Вернадский, 1926, 1941в), образования (Вернадский, 1901 ... Вернадский, 1936б), их непростым отношениям (Вернадский, 1908а) и практическим приложениям науки (Вернадский, 1915а ... 1941а). Отметим также его внимание к минералогическим музеям и частным коллекциям (Вернадский, 1898б, 1910б, 1921).

Названные темы важны в научном творчестве В.И. Вернадского. Начатые в молодости, они продолжались всю жизнь. Но стержень его научной биографии в итоге составил тренд: минералогия (общая и генетическая) → кристаллохимия и кристаллография → геохимия (общая и биогеохимия) → учение о биосфере и ноосфере. Общей минералогии посвящено немало статей (Вернадский, 1898в, ... 1922; Вернадский, Ферсман, 1910). Но он быстро перешел к генетической минералогии. Первая такая статья написана для энциклопедии Брокгауза и Ефрона (Вернадский, 1892а), а обобщающий академический труд вышел в 2 томах и 5 выпусках (Вернадский, 1923–1936). В пору преподавания и потом написаны учебники по кристаллографии и минералогии (Вернадский, 1891а, 1903, 1908–1922). Генетическая методология детально разработана позднее под названием “Онтогенез минералов” Д.П. Григорьевым (1961). Но в концептуальной установке его предтечей был В.И. Вернадский. О преемственности говорит фраза из письма А.Д. Шаховской Б.Л. Личкову от 2 августа 1943 г. “Пишу Вам по поручению Владимира Ивановича. (...) Он очень легко и охотно уходит в воспоминания, с большой охотой пишет сейчас наброски своей научной деятельности по минералогии. Он пишет это как материал для юбилейного заседания и доклада об его работе, который должен быть сделан Д.П. Григорьевым” (Переписка..., 1980, с. 153–154).

При чтении трудов В.И. Вернадского обращаешь внимание на попытки строго определять понятия: “природное тело – это...”, “живое вещество – это...” – следствие обучения на физико-математическом факультете и склонности к строгому научному мышлению. Закономерно, что его интересовали разделы, уже оформившиеся в минералогическую кристаллографию и (дорентгеновскую) кристаллохимию. Е.С. Федоровым (1890) и А. Шенфлисом (Schoenflies, 1891) уже были заложены основания математической кристаллографии. Иначе он вполне мог бы утонуть в этой области. Его восхищало учение о симметрии: пространственные и точечные группы, описывающие

¹ Доступна в интернете, содержит около 400 прижизненных публикаций, сост. И.Г. Малахова, группа истории геологии Геологического института РАН, г. Москва.

² Здесь и далее указаны первые и последние публикации, многоточие означает “многие другие”.

структуры и формы кристаллов; предельные группы П. Кюри (Curie, 1894; Кюри, 1966), характеризующие среды, в которых эволюционируют косные и живые природные тела. Здесь удачно сочетались строгость и масштабность мышления В.И. Вернадского.

Минералогической кристаллографии он посвятил докторскую диссертацию (Вернадский, 1897б) и ряд статей, среди которых выделяется “энергетическая” тема (Вернадский, 1907–1908). Она подхвачена А.Е. Ферсманом (1935, 1936), а сегодня выросла в научное направление, полагающее принципы сростаний минералов в горных породах и рудах в минимизации ими свободной энергии. Важны по меньшей мере два следствия из теории: петрологическое – при расшифровке генезиса горных пород (Бродская, 1988; Бродская, Марин, 1995; Марин, 2020) и технологическое – при разработке оптимальных способов обогащения руд (Зуев, 2009; Бродская, Марин, 2016).

В области кристаллохимии сказалось фундаментальное образование, полученное от Д.И. Менделеева. Это видно в ранних статьях о связи химического состава и формы минералов, в частности, о полиморфизме и изоморфизме (Вернадский, 1892б, 1894). Еще больший резонанс получила его идея о “каолиновом ядре” в силикатах и алюмосиликатах. Об одинаковой роли Al и Si в них сказано еще в магистерской диссертации (Вернадский, 1891б). Он считал ее одной из своих лучших идей. После работ нобелевских лауреатов М. Лауэ (за открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, 1914 г.) и У. и Л. Брэггов (за исследования кристаллов с помощью рентгеновских лучей, 1915 г.) выяснились важные нюансы. Природа действительно использует в кристаллах типовые строительные блоки: в полевых шпатах, фельдшпатоидах и цеолитах – четверные кольца из тетраэдров Al и Si с O. Но нашлись и шестерные кольца, а еще цепочки, ленты, слои и более сложные блоки (Белов, 1976). И все же, несмотря на усложнения, идея В.И. Вернадского о стандартных блоках в дизайне минералов оказалась правильной.

Минералы – временные остановки атомов на путях миграции. Вероятно, именно такое понимание вызвало интерес В.И. Вернадского к судьбам химических элементов в земной коре и космосе. Трудно сказать, когда родилась концепция, возможно, ещё во время лекций Д.И. Менделеева. Статьи о распространении в земной коре редких и рассеянных химических элементов, открытых незадолго до того спектральным методом в пламени бунзеновской горелки, излились потоком (Вернадский, 1909–1916). В статье (Вернадский, 1910 в) к химическим элементам применена минералогическая концепция “парагенезиса”. Школа В.В. Докучаева сказала в том, что почвы стали сквозной темой, сначала в общей геохимической постановке, затем с биогеохимическим уклоном (Вернадский, 1889 ... 1936а, 1939).

Из общей геохимической проблематики постепенно вырос интерес В.И. Вернадского к геохимии радиоактивных элементов в связи с открытием естественной радиоактивности (А. Беккерель, 1896 г.) и изотопов химических элементов (Ф. Содди, 1910 г.). Он среди первых догадался о неисчерпаемых ресурсах ядерной энергии и перспективах абсолютной геохронологии как научного метода познания истории Земли. Им посвящены работы (Вернадский, 1910а, 1911 ... 1941б). Сегодня изотопными методами охвачена вся шкала геологической истории от глубокого докембрия до антропогена. Более того, гелий–третиевый метод позволяет определить время пребывания воды под землей до излияния из источника. Без этого не обойтись в случае техногенной аварии, загрязнения поверхностных вод и определения пригодного источника водоснабжения. Одновременно с В.И. Вернадским геохимию создавали американец Ф.У. Кларк, норвежец В.М. Гольдшмидт³ и А.Е. Ферсман. Но он опередил всех в систематическом

³ Не путать с немецким кристаллографом и минералогом В.М. Гольдшмидтом, у которого стажировался А.Е. Ферсман после окончания Московского университета.

изучении геохимии живого вещества, создании биогеохимии как науки и организации специальной лаборатории.

В синтетическом характере биогеохимии, конечно, сказалось образование, полученное у классиков естествознания Д.И. Менделеева, А.Н. Бекетова и В.В. Докучаева. Она тесно связана с почвоведением, океанологией, биологией, экологией и другими науками. Ключевым в геохимии является понятие природного цикла химического элемента. В.И. Вернадский показал огромное значение организмов на протяжении всей геологической истории в формировании атмосферы, в частности – природного цикла углекислого газа. И это прямо связано с активно обсуждаемой проблемой глобального потепления климата. Еще один важный результат – концепция о биогеохимических провинциях с аномалиями химических элементов, вызывающими болезни у людей (избыток В – энтериты, Мо – подагру, Рb – невралгии, нехватка Со – гиповитаминоз, и т. д.), животных и растений. Она стала основой применения микроэлементов в медицине, ветеринарии и растениеводстве.

Но главное, что сегодня ассоциируется с именем В.И. Вернадского – его учение о ноосфере, высшей стадии развития биосферы, в которой природные геохимические циклы должны гармонично сочетаться с разумной деятельностью быстро растущего человечества, уже ставшего геологической силой, но создающего неестественные циклы: сжигание попутных газов на нефтяных промыслах, выбросы промышленных газов в атмосферу, сбросы стоков заводов и фабрик в реки и плохо изолированные отстойники, огромные мусорные свалки на суше и плавучие острова в океанах... Из предшественников В.И. Вернадского следует назвать Э. Леруа (ноосфера – его термин) и Т. де Шардена, слушавших его лекции в Сорбонне в 1922–1923 гг. Статья, в названии которой прозвучала ноосфера (Вернадский, 1944), стала одной из последних, символически подытожившей его творческую эволюцию от частных вопросов минералогии к мировоззрению, охватившему планету и ближний космос. Статью (Verнадsky, 1945) в журнальном варианте он не увидел. Идеи ноосферы изложены в рукописях, опубликованных посмертно (Вернадский, 2016).

В отличие от идей Э. Леруа и Т. де Шардена концепция В.И. Вернадского построена на строго научных основаниях. Человек рассмотрен в ней как биологический вид, победивший в ходе эволюции, расселившийся по всей планете и благодаря интеллекту – продукту прогрессивной цефализации – ставший преобразующей силой биосферы. Каждое положение концепции обосновано данными естественных наук, по возможности – расчетами. В.И. Вернадский подчеркивал, что его научный метод – только обобщение проверенных фактов. Нет оснований полагать, что он искренне заблуждался. Учение о ноосфере – тоже научное обобщение. Это важно отметить в связи с попытками найти в нем философские или теологические подоплеки.

После беглого обзора научных направлений, в которых работал В.И. Вернадский, укажем на три интересующие нас темы.

ПРИРОДНЫЕ ТЕЛА И ГЕОМЕТРИЯ ПРОСТРАНСТВА

Строгого определения понятия “природного тела” В.И. Вернадский не дал. Поймем его из контекста. “Удобно ввести некоторые новые основные понятия... ⟨...⟩ Таковы понятия природного тела (природного объекта) и природного явления. Нередко их обозначали как естественные тела или явления. ⟨...⟩ Понятия природного тела и природного явления, мало логически исследованные, представляют основные понятия естествознания. Для нашей цели здесь нет надобности углубляться в логический их анализ. Это тела или явления, образующиеся природными процессами – природные объекты. Природными телами биосферы являются не только живые организмы, живые вещества, но главную массу вещества биосферы образуют тела или явления неживые, которые я буду называть косными. Таковы, например, газы, атмосфера, горные

породы, химический элемент, атом, кварц, серпентин и т.д. (...) разнородные природные тела, как, например, почвы, илы, поверхностные воды, сама биосфера и т.п., состоящие из живых и косных природных тел (...) эти сложные природные тела я буду называть биокосными природными телами” (Вернадский, 2016, с. 248–249).

Понятие природного тела естественно, почти очевидно и все же рождает вопросы о его границах и структуре. В 1960-х и 1970-х на волне “математизации геологии” они активно обсуждались (Косыгин и др., 1965), термины закреплены в справочнике (Косыгин, 1977). В.И. Вернадский следил за веяниями в физике и математике. “Мы сейчас имеем право допустить в пространстве, в котором мы живем, проявление геометрических свойств, отвечающих всем трем формам геометрии — Евклида, Лобачевского и Римана. Правильно ли такое заключение, логически вполне неоспоримое, покажет дальнейшее исследование” (Вернадский, 2016, с. 257). Говоря о геометрии пространства, он мыслил расстояния “геохимически”, то есть между атомами как точками. Кажется, историками науки осталась неисследованной диалектика его дискретного и непрерывного геохимических представлений, иначе говоря, как из разнородных дискретных атомов получается непрерывное поле. Без ссылок, но, скорее всего, под влиянием его идей о неевклидовых геометриях минералов (зональные кристаллы кварца, искривленные — доломита) писали С.В. Руднев (1986) и Р.В. Галиулин (2002).

Еще важнее то, что для иерархически устроенных геологических тел “атомарная” метрика — не единственная. Так, в горной породе можно выделить минеральные индивиды и агрегаты по разным логическим основаниям. И далее все зависит от того, как мы определим топологию тела. Всегда можно определить дискретную топологию и целый спектр метрик между индивидами и агрегатами (Войтеховский, 2022). Всякая такая метрика определяет горную породу как неевклидово пространство и пригодна для расчета пространственных корреляций. Это понимание и практические приложения кажутся перспективными. Можно лишь догадываться, какой полет совершила бы мысль В.И. Вернадского при расширенном понимании им метрики.

ЖИВОЕ ВЕЩЕСТВО И ПРЕДЕЛЬНЫЕ ГРУППЫ П. КЮРИ

Живое вещество — тема, рассмотренная В.И. Вернадским в самых разных аспектах. И все же укажем нюанс, как представляется, не схваченный. Возьмем понятие “живого вещества” из контекста. Известная сложность — как и электромагнитное поле, жизнь удастся определить лишь перечислением свойств.

“Можно говорить о всей жизни, о всем живом веществе как о едином целом в механизме биосферы” (Вернадский, 2016, с. 56). “Можно, следовательно, брать все живое вещество в целом, т. е. совокупность всех живых организмов без исключения как единую, особую область накопления свободной химической энергии в биосфере” (там же, с. 57). “Характерным свойством живого вещества является его изменчивость. (...) Живое вещество, совокупность живых организмов, резко отличается от косного вещества: это подвижное равновесие” (там же, с. 134). “Протоплазма может быть рассматриваема как водный золь, в котором происходят коллоидальные сгущения и изменения” (там же, с. 139). “Жизнь находится в вечном движении...” (там же, с. 154). “Химические создания почвы не входят целиком в новые жизненные вихри элементов, выражающие, по образному выражению Ж. Кювье, сущность живого” (там же, с. 176–177). “Живое вещество биосферы есть совокупность живых организмов, в ней живущих. (...) Живое вещество (...) обладает своей особой организованностью. (...) Организованность (...) находится непрерывно в становлении, в движении всех ее самых мельчайших материальных и энергетических частиц. В ходе времени (...) мы можем выразить организованность так, что никогда ни одна из ее точек (материальная или энергетическая) не возвращается закономерно, не попадает в то же место, в ту же точку биосферы, в какой когда-нибудь была раньше. Она может в нее вернуться лишь в порядке математиче-

ской случайности, очень малой вероятности” (там же, с. 245). Итак, живое вещество определяется В.И. Вернадским как совокупность всех живых индивидов, в каждом — протоплазма, и непрерывное движение, “жизненные вихри элементов” — это ее неотъемлемое свойство.

Рассуждая о геометрии живого вещества, В.И. Вернадский обращается к принципу диссимметрии П. Кюри, но сразу переходит к проблеме энантиоморфизма (правизне и левизне) и “ярко выраженной кривизне форм жизни” (Вернадский, 2016, с. 256), связывая их с неевклидовыми геометриями. Тут возможен иной логический ход. Напомним иерархию предельных групп симметрии П. Кюри (с их геометрическими образами): $\infty\infty m$ (сфера) $\rightarrow \infty\infty$ (сфера с вращением в каждой точке) $\rightarrow \infty 2$ (скрученный цилиндр) $\rightarrow \infty$ (вращающийся конус); $\infty\infty m$ $\rightarrow \infty/mm$ (цилиндр) $\rightarrow \infty/m$ (вращающийся цилиндр) $\rightarrow \infty$; ∞/m $\rightarrow \infty m$ (конус) $\rightarrow \infty$. Но в схеме нет примитивной подгруппы (обозначение 1), которой заканчивается иерархия подгрупп любой группы.⁴ Задача не в том, чтобы добавить ее формально, а чтобы указать на отвечающую ей физическую среду, что сделано П. Кюри для 7 (с учетом энантиоморфизма 10) предельных групп симметрии. Полагаем, что это и есть живое вещество (протоплазма), которое мгновенно изменчиво, для которого нельзя допустить даже как угодно малое движение, совмещающее исходное и конечное состояния, ведь “никогда ни одна из ее точек (...) не попадает (...) в ту же точку биосферы, в какой когда-нибудь была раньше”. П. Кюри не указал эту возможность лишь потому, что не выращивал кристаллы в столь специфической среде, В.И. Вернадский — поскольку не углублялся в анализ соподчинения предельных групп симметрии П. Кюри.

Сказанное позволяет ответить на вопрос, который В.И. Вернадский задает в разных формах: почему живое вещество — не кристалл, в чем особенность его геометрии, почему в нем разрешены некристаллографические элементы симметрии? Сегодня кристаллография стоит на прочном математическом основании, группы симметрии — следствия более общих принципов, предъявляемых к точечным (г, R)—системам Б.Н. Делоне. Если требование “быть не ближе, чем на г” для атомов и молекул живого вещества можно принять, то требование “удаляться не далее, чем на R” ему фундаментально противоречит. В кристалле атомы колеблются около положений равновесия, образующих решетку как математический образ. Живой организм — открытая проточная система, отрицающая локальную теорему и глобальный кристаллический порядок в пользу совсем иной анатомии.

ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Отдельной публикации заслуживает тема пространства—времени в геологии, как ее видел В.И. Вернадский и как она была развита отечественными авторами в ряде публикаций. В этом русле укажем всего на один вопрос. “В ходе геологического времени растет мощность выявления живого вещества в биосфере, увеличивается его в ней значение и его воздействие на косное вещество биосферы. (...) Гораздо более обратил на себя внимание и более изучен другой процесс... (...) Это процесс эволюции видов в ходе геологического времени — резкое изменение самих живых природных тел. (...) Живое вещество является пластичным, изменяется, приспосабливается к изменениям среды, но, возможно, имеет и свой процесс эволюции, проявляющийся в изменении с ходом геологического времени, вне зависимости от изменения среды. (...) Как общее для живого вещества явление мы в нем наблюдаем пластичный эволюционный процесс, даже признака которого нет для косных естественных тел. Для этих последних

⁴ Иногда говорят, что кристаллографическая примитивная ось, т.е. ось 1-го порядка (обозначение 1), поворачивает фигуру на $360^\circ/1 = 360^\circ$ или, что то же самое, оставляет ее на месте. Это совсем не то же самое! Здесь смешаны два элемента симметрии: ось 1-го порядка поворачивает фигуру и потому не примитивна, примитивный элемент оставляет фигуру на месте, ему в принципе запрещено что-либо двигать, результаты действия первой и бездействия второго совпадают, что и создало путаницу.

мы видим те же минералы, те же процессы их образования, те же горные породы и т. п. сейчас, как это было два миллиарда лет тому назад” (Вернадский, 2016, с. 250–251).

Итак, живое вещество эволюционирует в силу приспособляемости к меняющейся среде или, возможно, внутреннего императива (номогенеза). В этих альтернативах с множеством течений развивалась биология с XIX века до наших дней. Для него есть онтогенез и филогенез. А что же минеральные системы? Онтогенез минералов – наша идеология. Минеральный индивид, агрегат, геологическое тело, месторождение полезных ископаемых... – все можно рассмотреть индивидуально: они образуются (рождаются), растут (но механизмы роста иные), разрушаются (умирают). Неполное совпадение смыслов Д.П. Григорьев подчеркнул тем, что заменил “онтогенез” на “онтогению”. А как насчет “филогенеза” и “филогении”? Последняя фраза в приведенной цитате явно неудачна. Лик планеты за два миллиарда лет изменился, геодинамический режим и магматогенные продукты – тоже. В.И. Вернадский это понимал и, наверное, имел в виду отсутствие прямой преемственности геологических формаций, того, что биологи называют генетикой. И тогда мы с ним солидарны. Мы полагаем, что нет филогении минералов, горных пород, месторождений полезных ископаемых... Это всякий раз кристаллизация (менее или более длительная) некоторой физико-химической системы (менее или более масштабной) в термодинамических условиях, меняющихся в земных оболочках от места к месту и от эпохи к эпохе в ходе закономерной эволюции планеты. С термином “филогения” можно согласиться только как с метафорой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первый вывод следует из анализа библиографии и имеет отношение к психологии научного творчества В.И. Вернадского. Удивительно, что почти все темы, начатые им в молодости, с разной интенсивностью продолжались всю жизнь. Лишь в последние 15 лет на первый план окончательно вышла тема биогеохимии. Сегодня известно, что одновременно писалось учение о ноосфере, при жизни не опубликованное. Показательно, что большинство работ написано им без соавторов, что и позволяет назвать его мыслителем. Заметим, что эту манеру письма унаследовал А.Е. Ферсман.

В.И. Вернадский подчеркивал, что не допускает в научную работу никакой философии, даже марксистско-ленинской диалектики. Это было смело и прощальное ему властями не иначе как медленное преодоление “дореволюционных” жизненных установок. Между тем, его философская эрудиция была весьма широкой, а позиция – принципиальной. Только факты и их обобщения – вот его научная методология. Учение о ноосфере – тоже научное обобщение. В этом смысле В.И. Вернадский – пример мыслителя, продумавшего свое мировоззрение.

В связи с открытиями в физике в начале XX века он упрекнул философов, не успевающих сформулировать новое мировоззрение. В этом можно видеть личный побудительный мотив создать его.⁵ Мы должны быть благодарны АН СССР, посмертно опубликовавшей рукописи о ноосфере. Но тем самым он был “назначен” философом. История сыграла шутку. Это показала конференция “Основания философии В.И. Вернадского и реалии XXI века” (МГУ, 18–19 апреля 2023 г.), участники которой большей частью пересказали содержание ноосферного учения. Было бы более продуктивно рассмотреть его критически в духе, известном у философов и историков науки как “М. Планк против Э. Маха” или “Т. Кун против К. Поппера”, то есть отстоять парадигму под атаками фальсификаций.

А ведь с парадигмой не все безоблачно. В отношении перспектив ноосферы в научном сообществе ширится скепсис. Все больше сторонников того, что это – утопия, историческая асимптота, воздвигнутая на фундаменте не экономических и политических, а естественных наук, что придает ей больше убедительности. К ней можно стре-

⁵ Свое слово мог сказать Б.Л. Личков. Это видно не столько из его переписки с В.И. Вернадским (Переписка..., 1980), сколько из работы (Личков, 1914), ставшей библиографической редкостью. Известные обстоятельства жизни не позволили ему это сделать. Книга с надписью “от автора” есть в личном фонде А.Е. Ферсмана в библиотеке Геологического института КНЦ РАН, г. Апатиты.

миться, но нельзя достичь. Уже более ста лет, как человечество застряло на стадии техногенеза (термин введен А.Е. Ферсманом в начале 1930-х), не прогрессируя в области морали. Обсуждается идея считать 1945 г. – год первых ядерных бомб – началом нового геологического периода. Какая уж тут гармония природы и общества, это – не ноосфера! Человечество скорее освоит ближайшие планеты Солнечной системы, чем научится решать проблемы на Земле. В концепции ноосферы такой вариант не предусмотрен. Трудно спорить с таким видением ситуации. И все же учение В.И. Вернадского стало платформой ряда масштабных проектов устойчивого развития. Причина – в его историческом оптимизме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен рецензентам за полезные замечания, способствовавшие лучшему изложению материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. М.: Недра. **1976**. 344 с.
- Бродская Р.Л.* Термодинамические (кинетические) критерии формирования и эволюции структуры минеральных агрегатов // ЗРМО. **1988**. № 5. С. 623–633.
- Бродская Р.Л., Марин Ю.Б.* Энергетическая характеристика внутренних границ и технологические свойства минеральных агрегатов // Докл. РАН. **1995**. Т. 344. № 5. С. 654–656.
- Бродская Р.Л., Марин Ю.Б.* Онтогенетический анализ на микро- и наноуровне минеральных индивидов и агрегатов для реставрации условий рудообразования и оценки технологических свойств минерального сырья // Зап. Горного ин-та. **2016**. Т. 219. С. 369–376.
- Вернадский В.И.* Отчет о поездке в Рускиялу: условия залегания русского мрамора // Тр. СПб. об-ва естествоиспытателей. **1887**. Т. 18. С. 24–25.
- Вернадский В.И.* О фосфоритах Смоленской губернии // Тр. Вольного экон. об-ва. **1888**. № 3. С. 84–85; № 11. С. 263–294.
- Вернадский В.И.* Путевые заметки о почвах бассейна р. Чаплынки Новомосковского уезда Екатеринославской губ. // Тр. Вольного экон. об-ва. **1889**. № 3. С. 22–29.
- Вернадский В.И.* Краткий курс минералогии, читанный студентам-медикам в 1891-1892 гг. М.: Московский ун-т, **1891а**. 158 с.
- Вернадский В.И.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах // Бюлл. МОИП. **1891б**. № 1. С. 1–100.
- Вернадский В.И.* Генезис минералов // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона. **1892а**. Т. 8. Стлб. 306–311.
- Вернадский В.И.* О полиморфизме как общем свойстве материи // Уч. зап. Московского ун-та. **1892б**. Вып. 9. С. 1–18.
- Вернадский В.И., Памяти Н.И. Кокшарова и А.В. Гадолина* // Бюлл. МОИП. **1892в**. № 4. С. 506–510.
- Вернадский В.И.* Химический состав, кристаллическая форма главнейших минералов. М.: Московский ун-т. **1894**. 22 с.
- Вернадский В.И.* Признаки железных руд в Полтавской губ. // Хуторянин. **1897а**. № 32. С. 448–449.
- Вернадский В.И.* Явления скольжения кристаллического вещества. М.: Московский ун-т. **1897б**. 182 с.
- Вернадский В.И.* Андрей Еремеевич Арцруни // Русские ведомости. **1898а**. № 202. 23 сент. С. 3.
- Вернадский В.И.* О коллекции архиепископа Нила // Северный край. **1898б**. № 16. 17 дек. С. 3–4.
- Вернадский В.И.* О хромовом турмалине из Берёзовска // Бюлл. МОИП. **1898в**. № 4. С. 21–26.
- Вернадский В.И.* Об основаниях университетской реформы. М.: Московский ун-т. **1901**. 17 с.
- Вернадский В.И.* О научном мировоззрении // Вопр. философии и психологии. **1902**. № 65. С. 1409–1465.
- Вернадский В.И.* Основы кристаллографии. М.: Моск. ун-т. **1903**. 344 с.
- Вернадский В.И.* Кант и естествознание XVIII столетия // Вопр. философии и психологии. **1905**. № 76. С. 36–70.
- Вернадский В.И.* К физической теории кристаллических двойников // Изв. Акад. наук. **1907**. № 11. С. 335–352; О кристаллической энергии. 1. О кристаллизации вещества в присутствии готового кристалла другого тела // Там же. **1908**. № 2. С. 215–229. О кристаллической энергии. 2. Об одновременной кристаллизации двух несмешивающихся тел // Там же. **1908**. № 11. С. 945–956.
- Вернадский В.И.* Наука и проект университетского устава А.Н. Шварца // Русские ведомости. **1908 а**. № 258. 6 нояб. С. 2.

Вернадский В.И. Отзыв об ученых трудах проф. П.Н. Чирвинского // Изв. Екатеринбург. высш. горн. училища. **1908**. Т. 4. Вып. 2. С. 9–10.

Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии. СПб.: Акад. наук. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 1. **1908**. 176 с. Вып. 2. **1909**. С. 177–336. Вып. 3. **1910**. С. 337–496. Вып. 4. **1912**. С. 497–656. Вып. 5. **1914**. С. 657–840. Т. 2. Сернистые и селенитые соединения. Петроград: Рос. Акад. наук. Вып. 1. **1918**. 144 с. Вып. 2. **1922**. С. 145–264.

Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре: 1. К истории Rb, Cs и Tl. 2. О распространении Tl в земной коре // Изв. Имп. Акад. наук. **1909**. № 12. С. 821–832; 3. Наблюдения 1909–1910 гг. // Там же. **1910**. № 14. С. 1129–1148; 4. О распространении In // Там же. **1911**. № 3. С. 187–193; 5. Наблюдения 1910 г. // Там же. **1911**. № 14. С. 1007–1018; 6. История Rb в земной коре // Там же. **1914**. № 13. С. 951–956; 7. Bi в земной коре // Там же. **1916**. № 15. С. 1323–1342.

Вернадский В.И. О необходимости исследования радиоактивных минералов Российской империи. СПб.: Имп. Акад. наук. **1910а**. 54 с.

Вернадский В.И. О Румянцевском минералогическом собрании // Русские ведомости. **1910**. № 96. 28 апр.

Вернадский В.И. Парагенезис химических элементов в земной коре // Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей. М.: Московский ун-т. **1910в**. С. 73–91.

Вернадский В.И. Задача дня в области радия // Изв. Имп. Акад. наук. **1911**. № 1. С. 61–72.

Вернадский В.И. К вопросу о задачах Полярной комиссии // Протоколы физ.-мат. отд. Имп. Акад. наук. 21 янв. **1915а**. С. 481–434.

Вернадский В.И. О необходимости незамедлительного исследования Геолкомом месторождений золота // Изв. Геол. комитета. **1915б**. Т. 34. № 7. С. 441–444.

Вернадский В.И. О метеоритах и их коллекции в Академии наук // Изв. РАН. **1921**. Т. 15. № 1/18. С. 119.

Вернадский В.И. О новом никелевом минерале – коловратите // Докл. АН. **1922**. Сер. А. С. 31–40.

Вернадский В.И. История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 1. Петроград: Научхимтехгиздат. **1923**. 208 с. Т. 1. Вып. 2. Л.: Там же. **1927**. 168 с. Т. 2. Вып. 1. Л.: Госхимтехиздат. **1933**. 201 с. Т. 2. Вып. 2. Л.: Химтеоретиздат. **1934**. 200 с. Т. 2. Вып. 3. Л.: Там же. **1936**. 160 с.

Вернадский В.И. Записка о необходимости возобновления работ Комиссии по истории знаний // Изв. АН СССР. **1926**. № 18. С. 1692–1694.

Вернадский В.И. По поводу критических замечаний акад. А.М. Деборина // Изв. АН СССР. **1933**. № 3. С. 395–407.

Вернадский В.И. Об анализе почв с геохимической точки зрения // Почвоведение. **1936а**. № 1. С. 8–16.

Вернадский В.И. Геологические науки в Московском университете // Известия. **1936б**. № 141. 18 июня.

Вернадский В.И. Геохимия Mn в связи с учением о полезных ископаемых // Тр. конф. по генезису руд Fe, Mn и Al. Л.–М.: Изд. АН СССР, **1937**. С. 229–246.

Вернадский В.И. Биогеохимическая роль Al и Si в почвах // Почвоведение. **1939**. № 2. С. 39–41.

Вернадский В.И. Бурение скважины для определения глубинных пород в районе Абельмановской заставы // Вечерняя Москва. **1941а**. № 106. 7 мая.

Вернадский В.И. О необходимости выделения и сохранения чистых тяжелых изотопов природных радиоактивных процессов // Природа. **1941б**. № 1. С. 63–66.

Вернадский В.И. О необходимости организованной научной работы по космической пыли // Проблемы Арктики. **1941в**. № 5. С. 55–64.

Вернадский В.И. Памяти профессора Петра Андреевича Земятченского // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1943**. № 1. С. 105–114.

Вернадский В.И. Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии. **1944**. Т. 18. Вып. 2. С. 113–120.

Вернадский В.И. Гете как натуралист: мысли и замечания // Бюлл. МОИП. **1946**. № 1. С. 5–52.

Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. М.: Книга по требованию, **2016**. 573 с.

Вернадский В.И., Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Записка об ученых трудах проф. В.А. Обручева // Записки об ученых трудах д. чл. АН СССР по отделению физ.-мат. наук, избранных 12 янв. 1929 г. Л.: Изд. АН СССР, **1930**. С. 117–128.

Вернадский В.И., Ферсман А.Е. Дискразит из Златны в Трансильвании // Изв. Имп. Акад. наук. **1910**. № 6. С. 487–489.

Войтеховский Ю.Л. Минеральный агрегат: к истории определения понятия // ЗРМО. **2022**. № 6. С. 101–120.
<https://doi.org/10.31857/S0869605522060089>

Галуллин Р.В. Кристаллографическая картина мира // Успехи физ. наук. **2002**. Т. 172. № 2. С. 229–233.

Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд. Львов. ун-та. **1961**. 284 с.

Зуев В.В. Остовно-электронная кристаллохимия и свойства минералов. СПб.: Наука, **2009**. 270 с.

Карпинский А., Вернадский В., Никитин В. Отзыв Комиссии по присуждению медали А.И. Антипова в 1909 г. по предмету минералогии // Зап. СПб. минерал. об-ва. **1909**. № 3. С. 45–49.

Косыгин Ю.А. (Ред.) Формы геологических тел. Терминологический справочник. М.: Недра. **1977**. 247 с.

Косыгин Ю.А., Воронин Ю.А., Борукаев Ч.Б. Геологическое пространство как основа структурных построений // Геология и геофизика. **1965**. Ст. 1. Статическое геологическое пространство. № 9. С. 3–11; Ст. 2. Геологические границы и выделение геологических тел. № 10. С. 3–11; Ст. 3. Описание геологических тел. № 11. С. 3–12.

Кюри П. О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей // Избр. труды. М.: Наука. **1966**. С. 95–113.

Личков Б. Границы познания в естественных науках. Киев: Книгоизд-во И.И. Самоненко. **1914**. 259 с.

Марин Ю.Б. О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза // ЗРМО. **2020**. № 4. С. 1–15.

Павлов А.П., Вернадский В.И. Проект устава Общества для обеспечения и организации русских естественноисторических научных съездов. М.: Тип. Иноземцева. **1892**. 12 с.

Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым. 1940–1944. М.: Наука. **1980**. 224 с.

Руднев С.В. Применение эллиптической геометрии Римана к исследованию решетчатых структур реальных кристаллов. Л.: ЛГУ. **1986**. 18 с.

Федоров Е.С. Симметрия правильных систем фигур. СПб.: Тип. А. Якобсона. **1890**. 148 с.

Ферсман А.Е. Энергетическая характеристика геохимических процессов // ДАН СССР. **1935**. Т. 2. № 3/4. С. 263–268; Система эквов // Там же. № 8/9. С. 559–566; Периодическая система энергетических коэффициентов // Там же. Т. 3. № 4. С. 173–176.

Ферсман А.Е. Геоэнергетический анализ миаскитовых пегматитов Ильменских гор // Матер. по минералогии Ильменских гор. М.; Л.: АН СССР, **1936**. С. 39–52.

Rereading V.I. Vernadsky: on the 160th Anniversary of the Birth

Yu. L. Voytekhovskiy*

*Herzen Russian State Pedagogical University,
48, Saint Petersburg, Russia*

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

On the base of analysis of the bibliography and the main scientific works, there is traced the creative evolution of V.I. Vernadsky: from special issues of mineralogy and crystal chemistry to the creation of the basis of geochemistry and biogeochemistry, and further to the concept of the biosphere and the noosphere. Not only his scientific results have methodological importance but also the way of formation of his scientific outlook which absorbed the discoveries in physics and biology in the end of XIX–first half of XX centuries. The article is timed to the 160th anniversary of his birth.

Keywords: V.I. Vernadsky, mineralogy, crystal chemistry, geochemistry, history of science, biosphere, noosphere

REFERENCES

- Belov N.V. Essays on structural mineralogy. Moscow: Nedra. **1976**. 344 p. (*in Russian*).
- Brodskaya R.L. Thermodynamic (kinetic) criteria for the formation and evolution of the structure of mineral aggregates. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1988**. N 5. P. 623–633 (*in Russian*).
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B. Energy characteristics of internal boundaries and technological properties of mineral aggregates. *Doklady RAN*. **1995**. Vol. 344. N 5. P. 654–656 (*in Russian*).
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B. Ontogenic analysis at the micro- and nanoscale of mineral individuals and aggregates to reconstruct the conditions of ore formation and assess technological properties of minerals. *J. Mining Institute*. **2016**. Vol. 219. P. 369–376 (*in Russian*).
- Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. de Physique*. **1894**. N 3(1). P. 393–415.
- Fedorov E.S. Symmetry of regular systems of figures. Saint Petersburg: A. Jacobson's typography. **1890**. 148 p. (*in Russian*).
- Fersman A.E. Energy characterisation of geochemical processes. *Doklady USSR Acad. Sci*. **1935**. Vol. 2. N 3/4. P. 263–268; The system of ec's. *Ibid*. N 8/9. P. 559–566; A periodic system of energy coefficients. *Ibid*. Vol. 3. N 4. P. 173–176 (*in Russian*).

- Fersman A.E. Geo-energetic analysis of the miassic pegmatites of the Ilmeny Mts. *Mater. on mineralogy of the Ilmeny Mts.* Moscow, Leningrad.: USSR Acad. Sci., **1936**. P. 39–52 (*in Russian*).
- Galiulin R.V. Crystallographic picture of the world. *Advances in physical sciences*. **2002**. Vol. 172. N 2. P. 229–233 (*in Russian*).
- Grigoriev D.P. Ontogeny of minerals. Lvov: Lvov university, **1961**. 284 p. (*in Russian*).
- Karpinsky A., Vernadsky V., Nikitin V. Review from the Commission for the Award of the A.I. Antipov Medal for the Subject of Mineralogy in 1909. *Zapiski (Proceedings) of Saint Petersburg Miner. Soc.* **1909**. N 3. P. 45–49 (*in Russian*).
- Kosygin Yu.A. (Ed.) Shapes of geological bodies. Terminology handbook. Moscow: Nedra, **1977**. 247 p. (*in Russian*).
- Kosygin Yu.A., Voronin Yu.A., Borukaev Ch.B. Geological space as a basis for structural constructions. *Geology and geophysics*. **1965**. Static geological space. N 9. P. 3–11; Geological boundaries and delineation of geological bodies. N 10. P. 3–11; Description of geological bodies. N 11. P. 3–12 (*in Russian*).
- Lichkov B. The limits of cognition in the natural sciences. Kiev: I. I. Samonenko Book Publ. **1914**. 259 p. (*in Russian*).
- Marin Yu.B. On mineralogical research and the use of mineralogical information in solving petro- and ore-genesis problems. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. N 4. P. 1–15 (*in Russian*).
- Pavlov A.P., Vernadsky V.I. Draft statutes of the society for the provision and organisation of Russian natural history scientific congresses. Moscow: Inozemtsev's typography. **1892**. 12 p. (*in Russian*).
- Rudnev S.V. Application of Riemann elliptic geometry to the study of lattice structures of real crystals. Leningrad: State university. **1986**. 18 p. (*in Russian*).
- Schoenflies A. Krystallsysteme und Krystalstruktur. Leipzig: Verlag von B. G. Teubner. **1891**. 639 S.
- Vernadsky V.I. Report on a trip to Ruskiyala: conditions of Russian marble occurrence. *Proc. SPb. Soc. of Naturalists*. **1887**. Vol. 18. P. 24–25 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. On phosphorites of Smolensk Province. *Proc. Free Econ. Soc.* **1888**. N 3. P. 84–85; N 11. P. 263–294. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Travel notes on the soils of Chaplynka river basin in Novomoskovsk uyezd, Yekaterinoslav province. *Proc. Free Econ. Soc.* **1889**. N 3. P. 22–29. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. A short course in mineralogy given to medical students in 1891–1892. Moscow: Moscow university. **1891a**. 158 p. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. On the sillimanite group and the role of alumina in silicates. *Bull. Moscow Soc. of Naturalists*. **1891b**. N 1. P. 1–100 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Genesis of minerals. *Brockhaus and Efron Encyclopaedic Dictionary*. **1892a**. Vol. 8. Columns 306–311 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. On polymorphism as a general property of matter. *Sci. Proc. (Zapiski) Moscow university*. **1892b**. Vol. 9. P. 1–18. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. In memory of N. I. Koksharov and A. V. Gadolin. *Bull. Moscow Soc. of Naturalists*. **1892c**. N 4. P. 506–510 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Chemical composition, crystal form of the most important minerals. Moscow: Moscow university. **1894**. 22 p. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Signs of iron ores in Poltava province. *Khutoryanin*. **1897a**. N 32. P. 448–449 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Slip phenomena of crystalline matter. Moscow: Moscow university. **1897b**. 182 p. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Andrey Yeremeyevich Artsruni. *Russian Gazette*. **1898a**. N 202. Sept. 23. P. 3. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. About archbishop Neil's collection. *The Northern Region*. **1898b**. N 16. Dec. 17. P. 3–4 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. About chrome tourmaline from Beryozovsk. *Bull. Moscow Soc. of Naturalists*. **1898c**. N 4. P. 21–26 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. On the basis of university reform. Moscow: Moscow university. **1901**. 17 p. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. On the scientific worldview. *Issues of philosophy and psychology*. **1902**. N 65. P. 1409–1465 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Fundamentals of crystallography. Moscow: Moscow univ., **1903**. 344 p. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Kant and natural science in XVIII century. *Issues of philosophy and psychology*. **1905**. N 76. P. 36–70 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Towards a physical theory of crystal twins. *Izvestiya Acad. Sci.* **1907**. N 11. P. 335–352; About crystalline energy. 1. On the crystallisation of a substance in the presence of a crystal of another body. *Ibid.* **1908**. N 2. P. 215–229. About crystalline energy. 2. On the simultaneous crystallisation of two immiscible bodies. *Ibid.* **1908**. N 11. P. 945–956 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Science and the draft university charter by A. N. Shvarts. *Russian Vedomosti*. **1908a**. N 258. Nov. 6. P. 2. (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. Review of the scientific works of Prof. P. N. Chirvinsky. *Izvestiya Ekaterinoslav Higher Mining School*. **1908b**. Vol. 4. Is. 2. P. 9–10 (*in Russian*).
- Vernadsky V.I. The experience of descriptive mineralogy. Saint Petersburg: Acad. Sci. Vol. 1. Native elements. Is. 1. **1908**. 176 p. Is. 2. **1909**. P. 177–336. Is. 3. **1910**. P. 337–496. Is. 4. **1912**. P. 497–656.

Is. 5. **1914**. P. 657–840. Vol. 2. Sulphur and selenium compounds. Petrograd: Rus. Acad. Sci. Is. 1. **1918**. 144 p. Is. 2. **1922**. P. 145–264 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Notes on the distribution of chemical elements in the Earth's crust: 1. Towards a history of Rb, Cs and Tl. 2. On the spread of Tl in the Earth's crust. *Izvestiya Imp. Acad. Sci.* **1909**. N 12. P. 821–832; 3. Observations 1909–1910. *Ibid.* **1910**. N 14. P. 1129–1148; 4. On the spread of In. *Ibid.* **1911**. N 3. P. 187–193; 5. Observations 1910. *Ibid.* **1911**. N 14. P. 1007–1018; 6. The history of Rb in the Earth's crust. *Ibid.* **1914**. N 13. P. 951–956; 7. Bi in the Earth's crust. *Ibid.* **1916**. N 15. P. 1323–1342 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the need to study radioactive minerals in the Russian Empire. Saint Petersburg: Imp. Acad. Sci. **1910a**. 54 p. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the Rumyantsev mineralogical collection. *Russian Gazette*. **1910b**. N 96. Apr. 28. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Paragenesis of chemical elements in the Earth's crust. *Diary of the 12th Congress of Russian Naturalists and Doctors*. Moscow: Moscow university. **1910c**. P. 73–91 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Challenge of the day in the problem of radium. *Izvestiya Imp. Acad. Sci.* **1911**. N 1. P. 61–72 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. To the question of the tasks of the Polar Commission. *Minutes of the Phys.-Math. Dpt. of the Imperial Acad. Sci.* Jan. 21, **1915a**. P. 481–434 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the need for the Geological Committee to investigate gold deposits immediately. *Proc. Geol. Committee*. **1915b**. N 7. P. 441–444 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On meteorites and their collection at the Academy of Sciences. *Izvestiya Acad. Sci. USSR*. **1921**. Vol. 15. N 1/18. P. 119. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On a new nickel mineral kolovratite. *Doklady Acad. Sci.* **1922**. Ser. A. P. 31–40. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. History of minerals in the Earth's crust. Vol. 1. Is. 1. Petrograd: Nauchkhimtekhnizdat. **1923**. 208 p. Vol. 1. Is. 2. Leningrad: *Ibid.* **1927**. 168 p. Vol. 2. Is. 1. Leningrad: Goskhimtekhnizdat. **1933**. 201 p. Vol. 2. Is. 2. Leningrad: Khimteoretizdat. **1934**. 200 p. Vol. 2. Is. 3. Leningrad: *Ibid.* **1936**. 160 p. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Note on the need to resume the work of the Commission on the History of Knowledge. *Izvestiya Acad. Sci. USSR*. **1926**. N 18. P. 1692–1694 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the critical remarks of Acad. A. M. Deborin. *Izvestiya Acad. Sci. USSR*. **1933**. N 3. P. 395–407 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the analysis of soils from a geochemical point of view. *Pochvovedenie (Soil Science)*. **1936a**. N 1. P. 8–16 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Geological sciences at Moscow University. *Izvestiya*. **1936b**. N 141. June 18. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Geochemistry of Mn in relation to the science on mineral resources. *Proc. Conf. on genesis of Fe, Mn and Al ores*. Leningrad, Moscow: Acad. Sci. USSR, **1937**. P. 229–246 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. The biogeochemical role of Al and Si in soils. *Pochvovedenie (Soil Science)*. **1939**. N 2. P. 39–41 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. Drilling a borehole to identify deep rocks in the Abelmanovskaya Zastava area. *Vechernyaya Moskva*. **1941a**. N 106. May 7. (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the need to isolate and preserve the pure heavy isotopes of natural radioactive processes. *Priroda (Nature)*. **1941b**. N 1. P. 63–66 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. On the need for organised space dust science. *Arctic issues*. **1941c**. N 5. P. 55–64 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. In memory of Professor Pyotr Andreevich Zemyatchensky. *Izvestiya Acad. Sci. USSR. Ser. geol.* **1943**. N 1. P. 105–114 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. A few words on the noosphere. *Advances in modern biology*. **1944**. Vol. 18. N 2. P. 113–120 (*in Russian*).

Vernadsky W. The biosphere and the noosphere. *Amer. Scientist*. **1945**. Vol. 33. N 1. P. 1–12.

Vernadsky V.I. Goethe as a naturalist: thoughts and remarks. *Bull. Moscow Soc. of Naturalists*. **1946**. N 1. P. 5–52 (*in Russian*).

Vernadsky V.I. The biosphere and the noosphere. Moscow: Book on demand. **2016**. 573 p. (*in Russian*).

Vernadsky's correspondence with B.L. Lichkov. 1940–1944. Moscow: Nauka. **1980**. 224 p. (*in Russian*).

Vernadsky V.I., Fersman A.E. Dyscrasite from Zlatna in Transylvania. *Izvestiya Imp. Acad. Sci.* **1910**. N 6. P. 487–489 (*in Russian*).

Vernadsky V.I., Levinson-Lessing F.Yu. Notes on the sci. works of Prof. V.A. Obruchev. *Notes on the sci. works of the Acad. Sci. USSR members, Dpt. of phys.-math. sci., elected on Jan., 1929*. Leningrad: Acad. Sci. USSR. **1930**. P. 117–128 (*in Russian*).

Voytekhovskiy Yu.L. Mineral aggregate: towards a history of defining the concept. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. N 6. P. 101–120 (*in Russian*).
<https://doi.org/10.31857/S0869605522060089>

Zuev V.V. Core-electron crystal chemistry and properties of minerals. Saint Petersburg: Nauka, **2009**. 270 p. (*in Russian*).

**ДИСКУССИИ, КРИТИКА,
БИБЛИОГРАФИЯ**

КОНТАМИНАЦИЯ В МИНЕРАЛОГИИ: ПУТИ И РОЛЬ© 2023 г. В. П. Афанасьев¹, *, **, Н. П. Похиленко¹, ***¹*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН,
пр. академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия***e-mail: avp-diamond@mail.ru****e-mail: morpho@igm.nsc.ru*****e-mail: chief@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 18.06.2023 г.

После доработки 26.06.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Контаминация (заражение) рассматривается как попадание в объект материала, не свойственного этому объекту. С этой точки зрения выделяются: (1) контаминация техногенная, связанная с деятельностью человека, и (2) контаминация природная, не зависящая от человека. Изучение контаминации актуально в отношении исследовательского процесса: неучет или непонимание этого явления могут приводить и часто приводят к ошибочным выводам, прогнозам, оценкам в отношении объектов исследования. Контаминация не обязательно имеет отрицательное значение, и тот, и другой типы контаминации могут быть полезны. Оба типа контаминации рассмотрены на конкретных примерах.

Ключевые слова: контаминация, природная контаминация, техногенная контаминация, резервирование исследовательских средств, обратная исследовательская задача

DOI: 10.31857/S0869605523050027, **EDN:** ZMSQOS

ВВЕДЕНИЕ

Контаминация, т.е. попадание в объект материала, не свойственного этому объекту, свойство всей природы, но теоретически слабо изученное. Между тем, контаминация при изучении объектов играет огромную роль в принятии решений, в формулировках выводов об объекте, в прогнозах и т.д. Контаминация играет как отрицательную роль, так и положительную — это зависит от конкретного ее выражения, понимания этого явления и его учета. Контаминация в природе — явление объективное, независимое от человека, но изучаемое им. Но она возможна и в исследовательском процессе, связана с деятельностью человека и часто становится болезненной точкой, обращает на себя внимание и в таком плане изучается. Поэтому нами выделяются два типа контаминации — природная и техногенная. Природную контаминацию необходимо учитывать в любом объекте, понимать ее роль, использовать в генетических построениях. Техногенная контаминация опасна тем, что вследствие ее формулируются “открытия” из-за наблюдаемых парадоксальных связей объектов, и сведения об этих “открытиях” тиражируются. Но существует и положительный аспект техногенной контаминации — сознательное ее осуществление для придания объекту необходимых свойств.

Мы живем в мире контаминации, но не всегда понимаем, ощущаем это. В этом отношении мы напоминаем героя Ж.-Б. Мольера г-на Журдена, который вдруг обнаружил, что до своих сорока лет говорил прозой. В предлагаемой статье мы попытаемся

перевести явление контаминации, данное нам в наблюдениях, на определенный язык, дать некоторые определения и направления понимания. Контаминацию мы рассматриваем, главным образом, на примерах из геологической практики, но это типичные примеры, которые можно распространить на другие сферы исследовательского процесса.

ТЕХНОГЕННАЯ КОНТАМИНАЦИЯ

Под техногенной контаминацией обычно подразумевается неконтролируемое заражение изучаемого объекта посторонним материалом. На такого рода контаминацию (заражение) чаще обращается внимание. Это связано с тем, что неконтролируемая контаминация играет откровенно негативную роль, т.к. контаминант (элемент заражения) в исследовательском плане неравновесен в изучаемом объекте. При непонимании факта заражения он привлекает первоочередное внимание и феноменом своего существования приводит к ложным заключениям.

Но широкое понимание техногенной контаминации позволяет включить в нее и позитивный аспект — это контролируемая, сознательная контаминация, используемая для повышения потребительских свойств того или иного объекта.

Пути неконтролируемого техногенного заражения чрезвычайно разнообразны, их трудно классифицировать или группировать, постоянно появляются новые, совершенно неожиданные. В алмазной геологии это чаще всего заражение проб абразивным материалом из камнерезного инструмента, из бурового инструмента. Грязный пробоотбор: складирование керна в незачищенный ящик, складирование пробы на незачищенное место на рудном дворе, наработка пробы с захватом постороннего материала и т.д. Заражение в лаборатории: на ситах, за счет путаницы проб, плохо зачищенной посуды и т.д. На обогатительной фабрике — один из наиболее распространенных путей контаминации алмазами и индикаторными минералами кимберлитов при обработке крупных проб. Такие находки чаще всего бывают неожиданными, изумляют и возбуждают желание сразу опубликовать факт находки с результатами детального изучения и формулировкой сногшибательных генетических построений, поскольку находки, как правило, не вписываются в существующие представления.

Вот статья о находке муассанита в фумарольных площадках толбачинских вулканов в парагенезисе с галитом: муассанит, по мнению авторов, образуется пневматолитовым путем при температуре 120 °С (Серафимова, Философова, 2001). При этом авторы статьи приводят фото осколков “муассанита”, хотя на месте формирования муассанит должен быть хорошо образованным кристаллом, а не осколком; изображенные в статье кристаллы — зерна карбида кремния из камнерезного или шлифовального инструмента. О карбиде кремния как наиболее популярном техногенном контаминанте писал В.С. Соболев (Соболев, 1979).

Другие авторы (Силаев и др., 2009) находят с помощью электронного микроскопа таллий на поверхности зерен пикроильменита из старых проб и пишут обширную статью о роли таллия в кимберлите. При этом им было подсказано, что таллий может быть связан с остатками жидкости Клеричи, которую раньше широко использовали для отсадки тяжелых минералов. Внутри зерен пикроильменита таллия нет. С большой уверенностью авторы пишут: “Выдвинутое предположение нас, разумеется, не удовлетворило, поскольку... (жидкость Клеричи) если и загрязняет минеральные вещества таллием, то в количествах, не поддающихся измерению даже нейтронно-активационным методом. В результате всего этого мы пришли к окончательному убеждению, что в настоящее время не только ничего не известно о таллии в породах и минералах мантийного происхождения, но, более того, даже лучшие специалисты пока не готовы к восприятию соответствующей информации”. На это ответим, что при обработке жидкостью Клеричи флотационного концентрата обогащения тагамитов

Попигайского метеоритного кратера для извлечения импактных алмазов на поверхности последних при наблюдении нами с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме упруго отраженных электронов было видно “звездное небо” — огромное количество ярких точек, диагностированных как соль таллия. Для нас было ясно их происхождение, дополнительная промывка импактных алмазов удалила таллий с поверхности зерен, и больше он не наблюдался при любых видах исследования. Но какова уверенность заявления авторов цитируемой статьи! А ведь кроме них никто не описывал таллий в кимберлите вследствие его практического отсутствия!

Давно существующая проблема алмазов в камчатских вулканах: сколько находок, сколько статей! (в том числе с авторством В.И. Силаева (2015)) — и ни одного воспроизведения находок другими исследователями! Обзор этих статей приведен в работе (Похиленко и др., 2019), где показана полная аналогия толбачинских алмазов с синтетическими алмазами из камнерезного инструмента; достаточно отломить кромку алмазной пилы и растворить в кислоте, чтобы получить тысячи мелких кристаллов синтетических алмазов, абсолютно соответствующих описанным в этих статьях. В работе (Похиленко и др., 2019) анализируются также находки алмазов в хромититах и перидотитах Тибета, Полярного Урала, Турции, Чехии; во всех случаях описаны однотипные алмазы, полностью соответствующие синтетическим алмазам из камнерезного инструмента. И вот новый опус В.И. Силаева с соавторами о находках алмазов на Толбачике (Силаев и др., 2023). На этот раз описаны два осколка алмазов и, якобы, примазки материнской среды на их поверхности, причем примазки располагаются на поверхности сколов. Но эти алмазы должны быть целыми, если образовались на месте! Тот же случай, что выше описанный с карбидом кремния. На базе этих находок формулируются генетические гипотезы, причем такого характера, что при реализации описанных механизмов все вулканы мира были бы усыпаны алмазами. Но этого не наблюдается, находки единичные и не воспроизводятся. При этом возможность заражения, как правило, даже не предполагается. А ведь критерием истинности в данном случае будет именно воспроизведение находок алмазов, причем другими исследователями и неоднократно. Некомпетентность? Некритичность? Таких работ много, и другие исследователи ссылаются на них, умножая дезинформацию. В недавнем прошлом на Украине техногенное заражение синтетическими алмазами с соответствующими заявками на “открытие” достигло такой степени, что пришлось разработать стандарт на диагностику природных и синтетических алмазов (Палкина, Полканов, 2008).

Можно до бесконечности обсуждать факты, пути и формы техногенной контаминации. В итоге вопрос упирается в культуру исследования. Исследователь находит и изучает объект в определенной среде, не относящейся к объекту, но следы которой могут оказаться на объекте; использует те или иные исследовательские средства — аппаратуру, материалы, буровой и другой инструмент, которые сами оказывают влияние на объект, вызывая эффекты, не свойственные объекту в нормальном состоянии. Наконец, ложные результаты, полученные при исследовании контаминированных объектов, сами служат контаминированию исследовательского пространства и разрушают его объективность. В работе (Похиленко и др., 2019) сформулированы следующие требования для оценки находки алмаза как реальной, а не вследствие контаминации: “Говорить об обнаружении нового типа алмазоносной породы можно в случаях, когда: а) алмазы из породы четко отличаются от таковых из возможных источников заражения, б) алмазы систематически обнаруживаются в породе при проведении неоднократных независимых повторных проверок с обязательным участием в опробовании экспертов-алмазников. Еще один важнейший критерий (в), на который обращал внимание В.С. Соболев, — находка алмаза в породе (“*in situ*”). Но эта находка должна быть на естественном сколе или внутри породы, а не на поверхности распила или полировки, так как известно много фактов механического внедрения мелких алмазов и

их осколков в обрабатываемую поверхность образцов”. Поэтому для получения достоверного результата необходимо включать “резервирование”, т.е. проверку полученного результата альтернативными методами. В случае кимберлитов – оценка по минералогическим критериям алмазоносности, воспроизводимость результата при повторном обогащении и др.

Из этих критериев критерий воспроизводимости наиболее важен.

Есть и другая опасность техногенной контаминации, связанная с ее переоценкой, в результате которой даже достоверный результат может быть отброшен. Так, в 1893 году Анри Муассан при изучении пород астроблемы Каньон Дьябло в штате Аризона (США) обнаружил гексагональные пластинчатые зерна, которые принял вначале за алмаз. Позднее было установлено, что это карбид кремния, который был назван именем первооткрывателя. Но тут же появились сомнения в достоверности находки, т.к. уже в то время синтетический карбид кремния использовался как абразивный материал. Лишь позднее муассанит был найден в разных породах, в частности, в кимберлитах. Нами он достоверно установлен в тагамитах Попигайской астроблемы. Его находки неоднократно воспроизведены при обогащении проб (Громилов, 2018). Сами по себе условия образования тагамита показывают возможность образования муассанита: очень высокая температура расплава (выше 2000 °С), обеспечивающая свободные атомы кремния, и наличие свободного углерода (графит) делают образование муассанита закономерным процессом. Это еще раз говорит о необходимости подтверждать нетривиальную находку путем воспроизведения и резервирования дополнительными исследовательскими средствами.

В конечном счете, понимание возможности и путей неконтролируемой техногенной контаминации относится к культуре исследования.

ПРИРОДНАЯ КОНТАМИНАЦИЯ

Природная контаминация – процесс естественный и по сути своей не несет негативной нагрузки, важно только понимать это явление.

Типоморфные особенности любого природного объекта можно рассматривать с точки зрения контаминации, причем в трех аспектах: позитивном, негативном и безразличном. Например, микропримеси в минерале, не соответствующие его стехиометрии, отражают среду и условия образования минерала и в генетическом плане рассматриваются как полезное свойство. Но микропримеси могут снижать потребительские свойства минерала и тогда рассматриваются как негативные. При изучении горных пород их намагниченность, как правило, игнорируется, но с точки зрения палеомагнетизма это важнейшее свойство, позволяющее проводить геодинамические реконструкции. Человеческий организм переполнен бактериями, которые ему необходимы для выполнения определенных функций; это полезные бактерии, и мы не обращаем на них внимания, пока здоровы, но заражение (контаминация) болезнетворными бактериями заставляет бороться с ними.

Категория “парагенезис”: сообщество генетически родственных минералов, отражающее условия их образования; в исследовательском плане здесь не предусмотрена естественная контаминация, но она существует, и упомянутые микропримеси в минералах отражают условия кристаллизации.

В меньшей мере используется категория “парастерезис” – закономерное сообщество генетически различных минералов в едином носителе – это и есть понимание природной контаминации. Кимберлит – типичный парастерезис, где в едином носителе – кимберлитовой магме – содержится масса генетически разнородных минералов. Это естественное явление, но сколько споров и ошибочных решений оно породило! Вспомним ранние гипотезы о кристаллизации кимберлитовых минералов из кимберлитовой магмы. Лишь позднее пришло понимание ксеногенности многих минералов.

Процесс переотложения кимберлитовых минералов из древних отложений в более молодые — природная контаминация молодых осадков минералами из древних пород, но роль переотложения была осознана в алмазной геологии лишь в 70-е годы прошлого столетия (Афанасьев и др., 2010). До того времени все минералы считались продуктами прямого сноса с кимберлитов, что влияло на направленность поисковых работ.

Споры и пыльца древних растений, имеющие микроскопические размеры, характеризующие растительность определенного возраста и, соответственно, отложения такого возраста, способны заноситься грунтовыми водами в подстилающие более древние отложения, “омолаживая” их. Это явление хорошо известно палинологам, но все равно порождает ошибочные решения. Вот книга Т.А. Черной (2002) “Проблемы биостратиграфии алмазоносных терригенных толщ Западной Якутии”, в которой пересмотрена вся стратиграфия фанерозоя Западной Якутии в сторону омоложения из-за явления природной контаминации! При этом утверждается: “Выводы, полученные автором, могут вызвать определенный резонанс у широкой геологической общественности, поскольку противоречат устоявшемуся за многие десятилетия мнению. Однако имеющийся богатейший фактический материал, иллюстрирующий монографию, дает автору право отстаивать свою правоту и положить начало кардинальному пересмотру стратиграфической схемы всего фанерозоя Сибирской платформы”. Так же, как в выше приведенном примере с таллием на пикроильмените! В случае контаминации древних осадков молодыми спорово-пыльцевыми комплексами необходимо включить резервирование — проверку другими методами, в частности по фаунистическим остаткам, которые не могут опускаться в более древние отложения, что позволяет не впасть в заблуждение относительно омоложения отложений фанерозоя и сохранить объективность, скорректировав заодно рамки применения палинологического метода.

Россыпь алмазов в русловом аллювии, например, россыпь в реке Ирелях в районе города Мирный. Она достоверно питается (аллювий контаминируется алмазами) за счет прямого размыва кимберлита трубки Мир через Лог Хабардина. Но в россыпи есть алмазы, поступающие из мезозойской россыпи “Водораздельные галечники” в районе трубки Мир. Различить алмазы из этих источников крайне сложно, и здесь необходимо включать резервирование, в данном случае изучение индикаторных минералов кимберлитов: индикаторы прямого сноса с кимберлитовой трубки лишены признаков механического износа и гипергенной коррозии, тогда как индикаторы из россыпи Водораздельные галечники имеют и то, и другое. Кроме того, в русловом аллювии этой реки могут быть алмазы из других кимберлитовых тел, и, чтобы установить это, необходимо изучить пространственное распределение алмазов и индикаторных минералов и их типоморфные особенности. Таким образом, контаминация алмазами руслового аллювия реки Ирелях возможна тремя путями. Из них только первый путь достаточно тривиален, два других неочевидны и нужны дополнительные поисковые признаки, чтобы увидеть их. То же можно отнести к россыпям золота и других минералов.

Но есть более сложные и не столь очевидные варианты контаминации россыпей. Так, на северо-востоке Сибирской платформы существуют богатейшие россыпи алмазов, например, на реке Эбелях, открытой в 1965 г. Вместе с алмазами присутствуют индикаторные минералы кимберлитов. Очевидная гипотеза: есть алмазы, есть индикаторные минералы кимберлитов, значит, есть кимберлитовые источники алмазов. Возраст кимберлитов неясен. В рамках этой гипотезы были развернуты широкие поиски коренных источников алмазов северных россыпей. Найдено более семисот кимберлитовых тел мезозойского возраста, но все они либо неалмазоносные, либо убого алмазоносные и не могли обеспечить россыпную алмазоносность. Изучение алмазов из россыпей показало, что часть из них вообще не характерна для кимберлитов, часть присутствует в непропорционально большом количестве в сравнении с кимберлитами, и лишь малое количество алмазов соответствует кимберлитовым. Следующий

шаг: значит, еще не все нашли, будем искать какие-то особенные источники алмазов. До сих пор такие источники не найдены, россыпи практически отработаны. Наши исследования в этом направлении позволили выяснить, что значительная часть алмазов из северных россыпей происходит из коренных источников докембрийского возраста. Чтобы выяснить это пришлось включить резервирование: мы изучили широкий комплекс типоморфных особенностей алмазов из северных россыпей, в частности, степень и формы механического износа алмазов. Проведенные экспериментальные исследования механического износа алмазов (Afanasiev, Pokhilenko, 2013) показали, наряду с изучением условий седиментогенеза в докембрии и фанерозое, что повышенная степень износа преобладающей части алмазов не могла сформироваться в условиях фанерозойского седиментогенеза. К тому же, при появлении видимых признаков механического износа алмазов сопутствующие им индикаторные минералы истираются полностью. Это дало основание предполагать докембрийский возраст коренных источников этих алмазов; соответственно, россыпеобразование на тот период осуществлялось в прибрежно-морских условиях на жестком ложе метаморфических и магматических пород, что и способствовало механическому износу алмазов. В фанерозое россыпеобразование осуществлялось на мягком ложе карбонатных пород нижнего палеозоя, поэтому не было ни места, ни времени для заметного механического износа алмазов. Минералогическое картирование алмазоносности Сибирской платформы (Афанасьев и др., 2011) позволило установить тяготение максимальных концентраций “экзотических” типов алмазов к выступам докембрия, из чего следует, что эти алмазы поступали в молодые отложения при размыве докембрийских россыпей. Кроме того, наши полевые работы позволили установить, что небольшая часть алмазов из северных россыпей, соответствующая кимберлитам, происходит из среднепалеозойских кимберлитовых тел.

На этой основе нами разработана новая парадигма алмазоносности Сибирской платформы, в том числе ее северо-востока (Afanasiev, Pokhilenko, 2022). Парадигма предусматривает:

- существование на Сибирской платформе докембрийской эпохи алмазоносности;
- разнообразие типов коренных источников алмазов в докембрии и, соответственно, различия типов алмазов из них, доминирование субдукционных алмазов;
- один тип коренных источников – кимберлиты – в фанерозое;
- среднепалеозойские кимберлиты – основной промышленный тип коренных источников алмазов на Сибирской платформе.

Такой подход упорядочивает представления о структуре алмазоносности Сибирской платформы и ориентирует направления поисковых работ. Но понадобились десятилетия исследований, чтобы через многие заблуждения прийти к таким решениям. Это сложный случай контаминации природного объекта, потребовавший резервирования через огромный объем поисковых работ, накопление огромного объема знаний, проверки многочисленных гипотез, чтобы разобраться в его сути. Но он вывел нас на адекватное понимание структуры алмазоносности Сибирской платформы.

Другая форма природной контаминации – вещественно-энергетическая добавка, связанная с эпигенетическими процессами. Фактически это метаморфизм, метасоматоз, другие формы вещественно-энергетического, динамического и иного воздействия на минералы и породы, приводящие к их изменению. Например, пироп в карниевских отложениях Булкурской антиклинали в низовьях реки Лена хлоритизирован в меловое время в связи с развитием Верхоянской складчатости; то же для пироба таттинской свиты на Урале, хлоритизация которого произошла в связи с герцинской складчатостью. В этих случаях хлоритизация искажает облик пироба в россыпях, в том числе уничтожает признаки механического износа. Но корочки хлорита встречаются и на пиробе из кимберлита, где хлорит развивается в постмагматических условиях (Афанасьев и др., 2010), поэтому легко принять хлоритизированный россыпной пи-

роп за продукт прямого сноса из эродируемого близко расположенного кимберлитового тела и ошибиться в формулировке поисковой задачи, что и произошло неоднократно.

Можно привести в пример и более масштабные явления контаминации. Глубинный метасоматоз, преобразующий основание литосферы и отражающийся различными следствиями на поверхности Земли (Похиленко и др., 2022). Процессы субдукции, как современной, так и древней, выражающиеся самыми разными следствиями как на поверхности Земли, так и в ее глубинах. Многие другие процессы, связанные с эволюцией Земли. Изучая следствия таких процессов, мы не всегда понимаем их причины и формулируем различные гипотезы. Здесь может сыграть негативную роль “принцип бритвы Оккама”, суть которого в том, что при наличии нескольких непротиворечивых гипотез, нужно выбирать простейшую. На таком пути легко ошибиться. На наш взгляд, при наличии нескольких гипотез необходимо применять принцип резервирования исследовательских средств, т.е. проверять гипотезы более широким их набором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Любое наше исследование исходит из начального тезиса о естественной его сущности. Фактически, изучая любые объекты, свойства, явления, мы решаем обратную задачу, т.е. по следствию пытаемся определить причину. На этом пути и появляется множественность решений. По наблюдению того или иного феномена не всегда сразу удается установить, связан он с техногенной или природной контаминацией. Но даже при очевидности наблюдаемого феномена необходимо проверять и ту, и другую возможности. Любой изучаемый объект, свойство, явление либо контаминированы, либо сами являются контаминантами. При проведении исследования необходимо учитывать это, и на основе научной рефлексии, самопроверки, из ряда возможных объяснений, используя резервирование, выбрать оптимальное, исходя из уровня имеющихся знаний и исследовательских возможностей.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400157-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П.* Поисковая минералогия алмаза. Новосибирск: Гео, **2010**. 650 с.
- Афанасьев В.П., Лобанов С.С., Похиленко Н.П., Коптиль В.И., Митюхин С.И., Герасимчук А.В., Помазанский Б.С., Горев Н.И.* Полигенез алмазов Сибирской платформы // Геология и геофизика. **2011**. Т. 52. № 3. С. 335–353.
- Громилов С.А., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П.* Муассаниты Попигайской астроблемы // ДАН. **2018**. Т. 481. № 6. С. 643–645.
<https://doi.org/10.31857/S086956520002100-3>
- Палкина О.Ю., Полканов Ю.О.* Методика аналізу шліхових і протолочних проб та концентратів їх збагачення з потенційно алмазоносних геологічних утворень України // Методичні вказівки. Розроблено: Українським державним геологорозвідувальним інститутом (УкрДГРІ), Київ: Держгеолслужба, **2008**.
- Похиленко Н.П., Шумилова Т.Г., Афанасьев В.П., Литасов К.Д.* Находки алмазов на Камчатке (вулканы Толбачик и Авачинский): природный феномен или контаминация синтетическим материалом? // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 5. С. 606–618.
- Серафимова Е.К., Филоsofova Т.М.* Муассанит в fumarольных инкrustациях Новых Толбачинских вулканов // Вулканология и сейсмология. **2001**. № 5. С. 48–52.
- Силаев В.И., Аникин Л.П., Карпов Г.А., Хазов А.Ф.* Толбачинские алмазы (ГТИ-50, Камчатка): новое доказательство их вулканогенной природы // Вестник геонаук. **2023**. 2(338). С. 37–41.
<https://doi.org/10.19110/geov.2023.2.5>
- Силаев В.И., Карпов Г.А., Ракин В.И., Аникин Л.П., Васильев Е.А., Филиппов В.Н., Петровский В.А.* Алмазы в продуктах трещинного Толбачинского извержения 2012–2013 гг., Камчатка // Вестник Пермского университета. **2015**. Вып. 1 (26). С. 6–22.
- Силаев В.И., Киселёва Д.В., Филиппов В.Н.* Таллий в мантийных производных: новый геохимический индикатор алмазоносных кимберлитов? // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. **2009**. № 8. С. 2–8.
- Соболев В.С.* Новая опасность дезинформации в результате заражения проб посторонними минералами и техническими продуктами // ЗВМО. **1979**. Т. 108. № 6. С. 691–695.

Черная Т.А. Проблемы биостратиграфии алмазоносных терригенных толщ Западной Якутии. Мирный: Якутия, 2002, 142 с.

Contamination in Mineralogy: Pathways and Effects

V. P. Afanasiev^{a, *, **} and N. P. Pokhilenko^{a, ***}

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch RAS, Novosibirsk, Russia*

**e-mail: avp-diamond@mail.ru*

***e-mail: morpho@igm.nsc.ru*

****e-mail: chief@igm.nsc.ru*

Contamination is considered as the ingress of material into an object that is not characteristic of this object. From this point of view, technogenic contamination, associated with human activity, and natural contamination, not depending on humans, are distinguished. The study of contamination is relevant in relation to the research process: neglect or misunderstanding of this phenomenon can lead and often lead to erroneous conclusions, forecasts, and estimates regarding the objects of study. Contamination does not necessarily have a negative meaning, and both types of contamination can be useful. Both types of contamination are considered on specific examples.

Keywords: contamination, natural contamination, technogenic contamination, reservation of research facilities, inverse research problem

REFERENCES

- Afanasiev V.P., Lobanov S.S., Pokhilenko N.P., Koptil V.I., Mityukhin S.I., Gerasimchuk A.V., Pomazansky B.S., Gorev N.I. Polygenesis of diamonds of the Siberian platform. *Russian Geol. Geophys.* **2011**. Vol. 52. N 3. P. 335–353
- Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. Approaches to the diamond potential of the Siberian Craton: A new paradigm. *Ore Geology Reviews.* **2022** (in Russian). <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104980>
- Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. Wear of diamond: an experimental study and field evidence. In: *Proc. 10th Intern. Kimberlite Conf. New Delhi*. Springer, **2013**. Vol. 1. P. 317–321. https://doi.org/10.1007/978-81-322-1170-9_21
- Afanasiev V.P., Zinchuk N.N., Pokhilenko N.P. Diamond prospecting mineralogy. Novosibirsk: Geo, **2010**. 650 p. (in Russian).
- Chernaya T.A. Problems of biostratigraphy of diamond-bearing terrigenous strata of Western Yakutia. Mirny: Yakutia, **2002**. 142 p. (in Russian).
- Gromilov S.A., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. Moissanites of the Popigai astrobleme. *Doklady Earth Sci.* **2018**. Vol. 481. N 6. P. 643–645 (in Russian). <https://doi.org/10.31857/S086956520002100-3>
- Palkina O.Yu., Polkanov Yu.O. Technique for the analysis of sludge and crushed samples and concentrates of their enrichment from potentially diamond-bearing geological deposits of Ukraine. Methodical instructions. Produced by: Ukrainian State Geological and Exploration Institute (UkrDGRI). Kiev: Derzhgeoluzhba, **2008** (in Ukrainian).
- Pokhilenko N.P., Shumilova T.G., Afanasiev V.P., Litasov K.D. Diamonds in the Kamchatka Peninsula (Tolbachik and Avacha Volcanoes): Natural Origin or Contamination? *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 5. P. 463–472.
- Serafimova E.K., Filosofova T.M. Moissanite in fumarole incrustations of New Tolbachik volcanoes. *Volcanol. Seismol.* **2001**. N 5. P. 48–52.
- Silaev V.I., Anikin L.P., Karpov G.A., Khazov A.F. Tolbachinsky diamonds (TTI-50, Kamchatka): new evidence of their volcanic nature. *Bull. Geosci.* **2023**. 2(338). P. 37–41 (in Russian). <https://doi.org/10.19110/geov.2023.2.5>
- Silaev V.I., Karpov G.A., Rakin V.I., Anikin L.P., Vasiliev E.A., Filippov V.N., Petrovsky V.A. Diamonds in products of the 2012–2013 fissure Tolbachik eruption, Kamchatka. *Bull. Perm University.* **2015**. Vol. 1 (26). P. 6–22 (in Russian).
- Silaev V.I., Kiseleva D.V., Filippov V.N. Thallium in mantle derivatives: a new geochemical indicator of diamondiferous kimberlites? *Bull. Institute Geol. Komi Sci. Center, Ural Branch RAS.* **2009**. N 8. P. 2–8 (in Russian).
- Sobolev V.S. A new danger of disinformation as a result of contamination of samples with foreign minerals and technical products. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1979**. Vol. 108. Vol. 6. P. 691–695 (in Russian).