РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



Nº 1 · 2024

| Протоминеральный мир — новый «мир обойденных величин» А. М. Асхабов | 3 |
|---|-----|
| Породообразующие фельдшпатоиды ряда содалит-сапожниковит из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров): изоморфизм, термические и радиационные преобразования, генетическая минералогия И. В. Пеков, Н. В. Чуканов, В. Д. Щербаков, М. Ф. Вигасина, P. Ю. Шендрик, Ф. Д. Сандалов, С. В. Вяткин, А. Г. Турчкова | 12 |
| Месторождения благородной шпинели в мраморах района Лук Йен (Вьетнам): минеральные равновесия с участием корунда и шпинели В. Г. Кривовичев, К. А. Кукса, П. Б. Соколов, С.Е.Гутыряк | 48 |
| НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ | |
| Икорскиит КМп ³⁺ (Si ₄ O ₁₀)·3H ₂ O — новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров) В. Н. Яковенчук, Т. Л. Паникоровский, Н. Г. Коноплёва, Я. А. Пахомовский, Е. Э. Савченко, Ю. А. Михайлова, В. Н. Бочаров, Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев | 61 |
| МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ | |
| Первые находки минералов платиновой группы в гарцбургитах Иджимского мафит-ультрамафитового массива (Западный Саян) А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк | 73 |
| Якобсит как индикатор условий формирования марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, (Центральный Казахстан) А. И.Брусницын, Д. А.Владимирова, Е. Н.Перова, О. С.Верещагин, И. Г.Жуков | 98 |
| Барийсодержащие слюды ряда мусковит-гантерит из щелочных пород Среднезиминского ийолит-сиенит-карбонатитового массива (Восточная Сибирь) В. Б. Савельева, Б. С. Данилов, Е. П. Базарова, Е. А. Хромова, Ю. В. Данилова | 119 |
| ИСТОРИЯ НАУКИ | |
| Чтобы история не была безличной: к 155-летию со дня рождения профессора А. П. Герасимова Ю. Л. Войтеховский | 139 |
| ПОТЕРИ НАУКИ | |
| Памяти Геннадия Николаевича Гамянина (1936–2023) | 157 |



Ч. CLIII, № 1, 2024

| Протоминеральный мир — новый «мир обойденных величин» А. <i>М. Асхабов</i> | 3 |
|--|-----|
| Породообразующие фельдшпатоиды ряда содалит-сапожниковит из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров): изоморфизм, термические и радиационные преобразования, генетическая минералогия | |
| И. В. Пеков, Н. В. Чуканов, В. Д. Щербаков, М. Ф. Вигасина, Р. Ю. Шендрик, Ф. Д. Сандалов, С. В. Вяткин, А. Г. Турчкова | 12 |
| Месторождения благородной шпинели в мраморах района Лук Йен (Вьетнам): минеральные равновесия с участием корунда и шпинели | |
| В. Г. Кривовичев, К. А. Кукса, П. Б. Соколов, С.Е.Гутыряк | 48 |
| НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ | |
| Икорскиит КМп ³⁺ (Si ₄ O ₁₀)·3H ₂ O — новый минерал из Хибинского | |
| щелочного массива (Кольский полуостров) | |
| В. Н. Яковенчук, Т. Л. Паникоровский, Н. Г. Коноплёва, Я. А. Пахомовский, Е. Э. Савченко, Ю. А. Михайлова, В. Н. Бочаров, Д. В. Спиридонова, С. В. Кривовичев | 61 |
| МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ | |
| Первые находки минералов платиновой группы в гарцбургитах Иджимского мафит-ультрамафитового массива (Западный Саян) | |
| А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк | 73 |
| Якобсит как индикатор условий формирования марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, (Центральный Казахстан) | |
| А. И.Брусницын, Д. А.Владимирова, Е. Н.Перова, О. С.Верещагин, И. Г.Жуков | 98 |
| Барийсодержащие слюды ряда мусковит-гантерит из щелочных пород Среднезиминского ийолит-сиенит-карбонатитового массива (Восточная Сибирь) | |
| В. Б. Савельева, Б. С. Данилов, Е. П. Базарова, Е. А. Хромова, Ю. В. Данилова | 119 |
| ИСТОРИЯ НАУКИ | |
| Чтобы история не была безличной: к 155-летию со дня рождения профессора А. П. Герасимова | |
| Ю. Л. Войтеховский | 139 |
| ПОТЕРИ НАУКИ | |
| Памяти Геннадия Николаевича Гамянина (1936—2023) | 157 |

-

Ч. CLIII, № 1, 2024

_

| Protomineral World as a New World of Neglected Dimensions A. M. Askhabov | 3 |
|---|-----|
| Rock-forming feldspathoids of the sodalite-sapozhnikovite series from the Lovozero alkaline complex (Kola peninsula, Russia): isomorphism, thermal and radiation-induced transformations and genetic mineralogy <i>I. V. Pekov, N. V. Chukanov, V. D. Shcherbakov, M. F. Vigasina, R. Yu. Shendrik,</i> <i>F. D. Sandalov, S. V. Vyatkin, A. G. Turchkova</i> | 12 |
| Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Equilibria Involving Corundum and Spinel | |
| V. G. Krivovichev, K. A. Kuksa, P. B. Sokolov, S. E. Gutyryak | 48 |
| NEW MINERALS | |
| Ikorskyite KMn ³⁺ (Si ₄ O ₁₀)·3H ₂ O — new mineral from Khibiny alkaline massif (Kola peninsula, Russia) V. N. Yakovenchuk, T. L. Panikorovskii, N. G. Konoplyova, Y. A. Pakhomovsky, E. E. Savchenko, J. A. Mikhailova, V. N. Bocharov, D. V. Spiridonova, S. V. Krivovichev | 61 |
| MINERALS AND MINERAL PARAGENESES | |
| First Findings of Platinum Group Minerals from Ultramafites of the Idzhim Mafic-Ultramafic Massif (Western Sayan) | |
| A. N. Yurichev, A. I. Chernyshov, E. V. Korbovyak | 73 |
| Jacobsite as an indicator of genrsis of manganese ore of the Ushkatyn-III deposit (Central Kazakhstan) | |
| A. I. Brusnitsyn, D. A. Vladimirova, E. N. Perova, O. S. Vereshchagin, I. G. Zhukov | 98 |
| Barium-Bearing Micas of the Muscovite-Ganterite Series from Alkaline Rocks of the Sredneziminsky Ijolite-Syenite-Carbonaite Massif (Eastern Siberia, Russia) | |
| V. B. Savelyeva, E. P. Bazarova, E. A. Khromova, B. S. Danilov, Y. V. Danilova | 119 |
| HISTORY OF THE SCIENCE | |
| To keep the history from being impersonal: to the 155th anniversary of the birth of professor A. P. Gerasimov | |
| Yu. L. Voytekhovsky | 139 |
| OBITUARIES | |
| To memory of Gennadiy Nikolaevich Gamjanin (1936–2023) | 157 |

ПРОТОМИНЕРАЛЬНЫЙ МИР - НОВЫЙ «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

© 2024 г. д. чл. А. М. Асхабов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, Республика Коми, 167982 Россия e-mail: askhabov@geo.komisc.ru

> Поступила в редакцию 16.11.2023 г. После доработки 20.12.2023 г. Принята к публикации 27.12.2023 г.

Статья посвящена 140-летию со дня рождения выдающегося немецкого ученого В. Оствальда и 100-летию выхода русского издания его изменившей представления о микро- и наномире книги «Мир обойденных величин». Кратко рассмотрены итоги первого и второго этапов исследовательского прорыва в мир микро- и наноразмерных частиц. Открывшийся на современном этапе малоизученный мир, существующий между отдельными атомами и молекулами с одной стороны и минералами с другой, назван протоминеральным миром. Этот мир предлагается рассматривать как новый «мир обойденных величин». Ключевыми объектами протоминерального мира являются предкристаллизационные кластеры в минералообразующих средах — кластеры «скрытой» фазы или кватароны. Перспективы изучения структурных форм организации и существования протоминерального вещества связаны с использованием лазера на свободных электронах и инструментов аттосекундной физики.

Ключевые слова: мир обойденных величин, протоминеральный мир, динамические кластеры, кватароны, аттосекундная физика

DOI: 10.31857/S0869605524010018, EDN: HAAJOU

Слова «мир обойденных величин» принадлежат выдающемуся немецкому ученому, уроженцу Риги, Вильгельму Вольфгангу Оствальду, сыну лауреата Нобелевской премии по химии 1909 года Вильгельма Оствальда. Они появились как характеристика ситуации, сложившейся в физической химии в начале XX века. Эта ситуация была обусловлена тем, что физическая химия, а конкретно та область науки, которая стала называться коллоидной химией, столкнулась с необходимостью получения объективной экспериментальной информации об объектах, размеры которых находятся в области от отдельных молекул и атомов до макроскопических тел через коллоидные частицы. Это, в общем-то, распространенная ситуация, когда в той или иной науке какие-то объекты или процессы оказываются вне поля зрения, как бы забытыми. Причины этого очевидны: неравномерность исследовательских прорывов, отсутствие соответствующего инструментария, недостаточность необходимого уровня знаний, социального заказа, вызова и т.д.

В данной статье мы хотим подвести читателя к мысли о том, что в минералогии в наше время таким новым «миром обойденных величин» является доминеральный мир — мир объектов, процессов и явлений, предшествующий собственно образованию минералов.

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ПРОРЫВ В «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

Книга В. Оствальда с названием «Мир обойденных величин» впервые вышла в 1915 году и к 1923 году, когда появилось русское издание, выдержала шесть изданий (Оствальд, 1923) (рис. 1). Она имела подзаголовок «Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений». Речь в ней шла о свойствах различных коллоидных систем, среди которых золи, коллоидные растворы, мицелы, микроэмульсии и т.д. Это реально огромный круг явлений, идей — «почти необозримая область знания», имеющая весьма важное теоретическое и практическое значение.

При написании книги автор исходил, как указывалось в предисловии, из того, «что в настоящее время наблюдается поразительное несоответствие между значением, важностью, широтой технического и научного применения коллоидной химии и осведомленностью о ней большой публики». Там же указывалось: «Пусть же предла-



Рис. 1. Титульный лист книги В. Оствальда. **Fig. 1.** Title page of the book by W. Ostwald.

гаемая книжка послужит проводником в новый мир замечательных явлений и своеобразных мыслей — мир, так давно уже существующий и так недавно сделавшийся действительно предметом познания» (Оствальд, 1923, с. 7).

Цель книги была достигнута. На многие годы она стала научным и учебным руководством не только для химиков, но и для специалистов смежных областей знания. Призыв В. Оствальда к исследованию «мира обойденных величин» был воспринят с энтузиазмом и послужил стимулом для многих совершенно уникальных и неожиданных открытий, многие из которых были удостоены Нобелевских премий. В частности, в 1925—1926 годах эту премию получили Р. Зигмонди («открыл доступ в мир недоступных размеров»), Т. Сведберг и Ж. Перрен («за прорыв в мир дискретных частиц»).

Однако первый этап вторжения в «мир обойденных величин» имел очевидные инструментальные ограничения. Для исследования были доступны лишь объекты микронных размеров. Наноразмерный уровень оставался недостижимым. Последующие несколько десятилетий ушли на осознание необходимости проникновения именно в мир наноразмерных объектов и создания соответствующих экспериментальных методов их изучения.

Безусловно, наиболее перспективными в плане инструментального обеспечения наблюдения объектов на границе наномира оказались электронные микроскопы, создание которых ускорила наступившая эра электроники. В частности, высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРПЭМ) позволила «увидеть» строение минеральных индивидов на наноуровне. С помощью ВРПЭМ был сделан целый ряд открытий в области структурной минералогии.

Одновременно к 60-м годам прошлого века получила распространение мысль о том, что наноразмерные объекты, а то и атомы можно использовать для создания новых материалов. Переломной датой в этом направлении стало 29 декабря 1959 года, когда нобелевский лауреат Ричард Фейнман прочитал ставшую знаменитой лекцию под названием «Там внизу еще очень много места». Внизу — имелась в виду область атомарных размеров. В этой лекции Фейнман утверждал, что в будущем, научившись манипулировать атомами, будет возможным конструировать все что угодно. Физических и химических законов, препятствующих этому, по его мнению, не существует. Идея о наноразмерных объектах как о строительных элементах в последующем стала ключевой в развившемся через пару десятков лет новом направлении науки и технологии — нанотехнологии.

Происходящая в наше время нанотехнологическая революция — это прямой результат второго этапа вторжения в «мир обойденных величин». Успехи этого этапа были обусловлены тем, что к тому времени была решена также проблема инструментального обеспечения соответствующих исследований. В 1981 году Г.К. Бинниг, Э. Руска и Г. Рорер изобрели сканирующий туннельный микроскоп (Нобелевская премия 1986 года), позволивший наблюдать трехмерную картину расположения атомов в кристаллах. Более того, с его помощью можно было передвигать атомы по поверхности и помещать их в нужное место, т.е. манипулировать атомами. Возможности микроскопии, а точнее уже наноскопии, существенно расширились с появлением в 1986 году сканирующей атомно-силовой микроскопии. В результате к середине 80-х годов прошлого века были созданы материально-технические основы для второго этапа вторжения в «мир обойденных величин», теперь уже действительно в наноразмерную область.

Эти годы характеризовались также тем, что были сделаны впечатляющие открытия в мире наноразмерных частиц. Среди них открытие фуллерена, нанотрубок, суператомов, синтез различных наноструктурированных материалов и т.д. Они в значительной степени повлияли на развитие интереса к наномиру, к необычным свойствам и формам существования частиц в этом мире. Обычными стали слова «нанонауки», «нанотехнологии», «нанохимия», «нанофизика» и т.д.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ИНТЕРВЕНЦИЯ В НАНОМИР. ПРОТОМИНЕРАЛЬНЫЙ МИР — НОВЫЙ «МИР ОБОЙДЕННЫХ ВЕЛИЧИН»

Новые идеи стремительно проникли в минералогию (Наноминералогия, 2005). В ходу термин «наноминералогия», ставший символом нового этапа развития минералогической науки. Ниже перечислены некоторые результаты минералогической интервенции в наномир (Askhabov, 2019).

1. Открытие нового типа структурно- и морфологически упорядоченных объектов — наноиндивидов, морфологическое разнообразие которых может оказаться огромным и не всегда будет ограничено законами классической кристаллографии.

2. Существенное расширение границ минерального вида за счет твердых аморфных веществ, ранее относимых к минералоидам.

3. Резкое увеличение числа открываемых новых минералов, произошедшее из-за того, что отодвинута нижняя размерная граница существования минеральных индивидов.

4. Установление возможности существования многофазных минеральных наноиндивидов, в которых одновременно существуют области, принадлежащие разным фазам.

5. Выявление общности законов самоорганизации на наноуровне в минеральном и живом мирах.

6. Обоснование новых неклассических механизмов кристаллообразования, особенно распространенных в процессах биоминерализации.

7. Формирование новой кристаллохимии на основе матричных моделей построения кристаллических структур из нанокластеров-прекурсоров.



Путь к минералу через протоминеральный мир

Рис. 2. Протоминеральный мир как новый «мир обойденных величин». **Fig. 2.** Protomineral world as a new «world of neglected dimensions».

 Выяснение фундаментальной роли форм существования и свойств наноразмерных частиц в минералах и рудах при разработке новых технологий глубокой и комплексной переработки минерального сырья.

Все эти достижения хорошо освещены в литературе. Однако есть еще одно достойное внимания достижение, имеющее далеко идущие последствия. Оно было сформулировано как открытие «протоминерального мира» (Асхабов, 2018). При этом мы опирались на фундаментальные закономерности структурирования вещества, характерные для наномира, и новые факты экспериментального изучения объектов этого мира.

Речь идет прежде всего о своеобразном мире частиц в минералообразующих средах, существование которых было доказано в последнее время, но многие из которых еще не открыты. Причем прогнозируемое их разнообразие может быть огромным. Это мир, в котором в конечном итоге из этих частиц и происходит образование минералов. Оказалось, что в этом мире существуют не только обычные атомы, ионы, ионные пары, молекулы, ассоциаты, но и разнообразные в той или иной форме организованные частицы, переходные состояния, промежуточные формы, интермедиаты, кластеры, прекурсоры, фрагменты кристаллических структур и т.д. Если мир минералов — это мир существования минералов, то протоминеральный мир — это мир творения («зачатия») минералов, мир до первых минеральных наноиндивидов. Он очевидно важен для минералогии, для понимания предшествующих образованию минералов процессов. Возможно, там найдем ответ и на вопрос, почему минералов всего несколько тысяч. Отсюда и наше предложение, повторяя слова В. Оствальда, назвать протоминеральный мир новым «миром обойденных величин».

Интересно, что объекты протоминерального мира вошли не только в современную минералогическую, но и в физическую и химическую повестки дня. Мы реально имеем дело с целым новым миром для исследований. Предполагается, что именно в этом мире находятся ключи к пониманию многих вопросов мироздания. По крайней мере, интеллектуальную привлекательность предлагаемого протоминерального проекта трудно оспаривать. Проект ориентируется не только на получение ответов на вопрос, как образуются минералы, но и на вопросы, почему они образуются, почему минералы именно такие, какие они есть.

КВАТАРОНЫ КАК ОБЪЕКТЫ ПРОТОМИНЕРАЛЬНОГО МИРА

Ключевыми объектами протоминерального мира, в частности, являются возникающие в минералообразующих средах особые наноразмерные кластеры, которые были названы кластерами «скрытой» фазы или кватаронами. Это настолько необычные объекты, что их можно рассматривать как особую форму атомно-молекулярной организации вещества на наноуровне.

Ниже кратко перечислены некоторые их специфические свойства (Асхабов, 20196, 2020).

Кватароны образуются и могут существовать только в неравновесных условиях. Нижняя геометрическая граница кватаронов $r = \delta$, где r — их радиус, а величина δ примерно отвечает диаметру кластерообразующих атомов или иных устойчивых структурных групп. Эта граница связана с переходом системы через равновесие. Верхняя размерная граница кватаронов r = 4d определена из условия $\Delta G = 0$, где ΔG — свободная энергия образования кватаронов. В области меньших размеров $\Delta G < 0$, следовательно, возможно их самопроизвольное образование. При $r>4\delta$ процесс образования кластеров носит энергозатратный характер, как и должно быть согласно классической теории. Таким образом, кватароны — это структурные образования в неравновесных условиях, радиус которых $\delta \le r \le 4d$. Соответственно, число атомов в кватаронах определяется выражением $n = 8 \cdot \left(\frac{r}{\delta}\right)^3$. Для кватаронов минимального

радиуса ($r = \delta$) возможное число атомов не более 8 с учетом коэффициента упаковки n = 6. Если кватароны заряжены, то это число может быть меньше. При снятии пересыщения на основе таких кватаронов могут образоваться различные стабильные структурные группы (тетраэдры, октаэдры). Для кватаронов максимальных размеров ($r = 4\delta$) число атомов может достигать нескольких сотен.

Положение атомов в кватаронах строго не фиксировано. Поэтому даже мгновенную их структуру и морфологию нельзя предсказать, они непрерывно меняются, флуктуируют даже при заданном числе содержащихся в них атомов (молекул), а при непостоянстве внешних условий неизбежны и массовые флуктуации. Поэтому нет и смысла искать оптимальную конфигурацию атомов, что обычно ведет к равновесным кластерам. Однако по очевидным соображениям кватароны должны иметь квазисферическую форму, а симметрийные ограничения должны отсутствовать.

Динамичность структуры, флуктуирующая внешняя поверхность и осциллирующий характер связей между атомами относятся к числу уникальных свойств кватаронов. Это резко отличает их от обычно рассматриваемых «классических» оптимизированных равновесных кластеров. Из-за того, что часть энергии, которая могла выделиться при их образовании, остается в них в качестве запасенной энергии, кватароны характеризуются повышенной энергией. По этим причинам кватароны иногда образно называют «живыми» кластерами. Интересно, что динамический характер структуры предзародышевых образований прямо отражен в их названии — «доллоп» (Dynamically Ordered Liquid — Like Oxyanion Polymer = DOLLOP), которое им дали немецкие исследователи (Gebauer et al., 2014).

Существенное влияние на свойства кватаронов, как и на свойства всех наноразмерных объектов, оказывает относительно высокая доля атомов *n*, на их поверхности:

 $\frac{n_s}{n} = \frac{2\delta}{r}$. При $r = 4\delta$ она составляет 50%, при меньших размерах кватаронов эта доля еще больше. Совсем маленькие кластеры состоят всецело из поверхностных атомов и представляют собой полые структуры. К примеру, структура из 12 атомов будет близка к икосаэдру без центрального атома. Аналогично и кластеры-прекурсоры, и структурные единицы кристаллов представляют собой структуры без центральных атомов (тетраэдры, октаэдры и т.д.). Фундаментальные отличия свойств кватаронов от таковых для макроскопических объектов связаны также с тем, что их размеры по-падают в область, где нельзя пренебрегать квантовыми эффектами.

Большая часть связей в кватаронах носит «дохимический» характер. При этом химические связи между отдельными атомами в кватаронах могут образовываться и распадаться. Естественно, что с изменением в них числа стабильных связей будут меняться и их строение, и свойства. В результате кватароны сохраняют способность длительное время не «проваливаться» в глобальный энергетический минимум с фиксированными связями. Неопределенность в расположении атомов сохраняется до полного установления химических связей между ними. После этого исчезает характерная для кватаронов фактическая бесструктурность, и они трансформируются в иные формы наночастиц (фуллерены, плотно упакованные кластеры с некристаллографической симметрией, фрактальные кластеры, кристаллические частицы и т.д.).

Жесткие структуры, которые формируются на основе полых кватаронов, представляют собой не что иное, как хорошо известные фуллерены. В этом смысле кватароны — это предшественники фуллеренов. Соответствующий механизм их образования предельно ясен — это установление связей между образующими «квазижидкий» кватарон атомами. Можно предположить, что на основе кватаронов формируются и полиэдрические кластеры-прекурсоры, с помощью которых строятся кристаллические структуры по теории Г.Д. Илюшина (2003).

Свойства кватаронов таковы, что они не могут быть интерпретированы в терминах известных агрегатных состояний вещества. Для этого применимы лишь такие характеристики, как «квазижидкие» или «квазитвердые». В связи с этим возникает вопрос, возможно ли слияние «квазижидких» кватаронов с образованием более крупных «капель». Оказалось, что слияние кватаронов происходит при $r > 2\delta$. При этом радиус кластера, образующегося в результате объединения N кватаронов с радиусом 2δ , равен 2δ ($1 + N^{1/3}$). Интересно, что теоретически возможно и обратное явление — деление кластеров на более мелкие. Это может произойти при $r > 4\delta$, если до этого они не трансформировались в другие типы неделимых частиц.

Кристаллизация кватаронов возможна, когда их радиус превосходит значение 4*d*. При этом необходимо соблюдение не очень строгих условий, что делает этот процесс весьма вероятным. Более того, образование кристаллических зародышей через кватароны представляет собой принципиально иной, отличный от классического, путь зародышеобразования. Мы склонны рассматривать его как главный механизм зарождения кристаллов (Асхабов, 2019а).

Из признания факта предкристаллизационного структурирования вещества следует также важное кристаллогенетическое следствие. Кроме механизма зарождения кристаллов через кватароны, очевидно, должен быть и новый сценарий роста кристаллов, когда в качестве строительных единиц выступают не отдельные атомы или молекулы, как это предполагается в классическом варианте модели Косселя — Странского, и не готовые кристаллические частицы, как это предусмотрено в концепции так называемого микроблочного (наноблочного) роста Федорова — Баларева, а именно предзародышевые кластеры «скрытой фазы» — кватароны. Концепция такого неклассического роста с участием кватаронов изложена нами ранее (Askhabov, 2018, Асхабов, 2019в).

В последние годы мы являемся свидетелями бурного интереса к неклассическим механизмам минералообразования с участием промежуточных фаз. В 2018 году под редакцией Дениса Гебауэра опубликована специальная сводка мировых работ в этой области (Nucleation..., 2018). Собрано большое количество работ, касающихся роли прекурсоров и интермедиатов в процессах минералообразования, обсуждаются кристаллохимические и материаловедческие следствия, используемые экспериментальные методы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя многие свойства кватаронов достаточно успешно устанавливаются на основе законов физики, химии, а в некоторых случаях и экспериментально, процессы их образования и последующей эволюции, в том числе их трансформации в кристаллические зародыши, пока невозможно наблюдать прямыми методами. Мы опять столкнулись с ситуацией, когда отсутствуют необходимые нам инструменты. Видимо, они появятся уже на третьем этапе вторжения в глубины наномира. В этом плане определенные надежды возлагались на построенный в Германии (г. Шенефельд) с участием России лазер на свободных электронах. Он предназначен для изучения в деталях процессов взаимодействия атомов. Эта проблема, которая вышла на передний край науки после знаменитых экспериментов А. Зивейла с использованием фемтосекундной спектроскопии (Нобелевская премия по химии за 1999 г.), когда впервые удалось зафиксировать переходные состояния из атомов в процессе образования ими молекул и отслеживать движение отдельных атомов в молекулах при химических реакциях. Ж. Мур и Д. Стрикленд, разработавшие метод генерации фемтосекундных лазерных импульсов, в 2018 году были удостоены Нобелевской премии по физике.

Сейчас задача наблюдения за процессами образования и эволюции кватаронов стала гораздо ближе к решению в связи с разработкой способов получения аттосекундных световых импульсов (Нобелевская премия по физике 2023 года, П. Агостини, Ф. Краус, Э. Л'Юилье). Премия присуждена за создание инструментов для исследования динамики электронов внутри атомов и молекул, что, безусловно, должно открыть путь и для изучения динамики атомов в «живых» кластерах и других разнообразных частицах в протоминеральном мире. И тогда пока еще неведомый новый «мир обойденных величин» станет доступным для исследования, понимания и использования. Однако будет это еще не скоро.

Автор благодарен член.-корр. Ю.Б. Марину за полезное обсуждение статьи и рецензентам — академикам Д.Ю. Пущаровскому и С.В. Кривовичеву за сделанные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Асхабов А.М. Новый этап минералогического вторжения в «мир обойденных величин»: открытие протоминерального мира / Мат. юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб., **2018**. Т. 2. С. 3–5.

Асхабов А.М. Новые идеи в теории образования кристаллических зародышей (обзор) // Известия Коми НЦ УрО РАН. **2019**а. № 2. С. 51–60.

Асхабов А.М. О свойствах предзародышевых (протоминеральных) кластеров // Доклады РАН. **2019**6. Т. 487. № 5. С. 524–574.

Асхабов А.М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование // ЗРМО. **2019**в. Т. 148. № 6. С. 1–13.

Асхабов А.М. О кватаронах и их необычных свойствах // Известия Коми научного центра УрО РАН. **2020**. № 46. С. 21–27.

Илюшин Г.Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: УРСС, **2003**. 376 с.

Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Отв. ред. Н.П. Юшкин, А.М. Асхабов, В.И. Ракин. СПб.: Наука, **2005**. 581 с.

Оствальд В. Мир обойденных величин. Введение в современную коллоидную химию с обзором ее приложений. М.: Мир, **1923**. 228 с.

Protomineral World as a New World of Neglected Dimensions

A. M. Askhabov

Institute of Geology, Komi Science Centre Ural Branch RAS, Syktyvkar, Russia e-mail: askhabov@geo.komisc.ru

The paper is dedicated to the 140th anniversary of W. Ostwald's birth and to the centenary of publishing of the Russian edition of his book «World of neglected dimensions», which changed ideas about micro- and nanoworld. We briefly observed results of the first and second stages of research breakthrough into the world of micro- and nanosized particles. This recently discovered understudied world between separate atoms and molecules and between minerals is called a protomineral world. This world is suggested to be called a new «World of neglected dimensions» by analogy with W. Ostwald's book. The key objects of the protomineral world are precrystalization clusters in mineral-forming environments named «hidden» phase clusters or quatarons. We showed that the future investigation of structural forms of formation and existence of the protomineral matter would be connected with the use of the free electron laser and instruments of attosecond physics.

Keywords: world of neglected dimensions, protomineral world, dynamic clusters, quatarons, attosecond physics

REFERENCES

Askhabov A.M. New cluster concept of crystal formation. Crystall. Reports. 2018. Vol. 63. N 7. P. 1195–1199.

Askhabov A.M. A new stage of mineralogical invasion into the «world of neglected dimensions»: the discovery of the proto-mineral world. In: *Proc. Anniversary Meeting of the Russian Mineralogical Society «200 years of RMS»*. Saint Petersburg, **2018**. Vol. 2. P. 3–5 (*in Russian*).

Askhabov A.M. New ideas in the theory of the formation of crystalline nuclei (review). In: Proc. Komi Sci. Centre UB RAS. 2019a. N 2. P. 51–60 (in Russian).

Askhabov A.M. On the properties of pre-nucleation (protomineral) clusters. Doklady Earth Sci. 2019b. Vol. 487. N 5. P. 524–574 (in Russian).

Askhabov A.M. Pre-nucleation clusters and non-classical crystal formation. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2019c. Vol. 148. N 6. P. 1–13 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2020. Vol. 62. N 8. P. 683–689).

Askhabov A.M. Mineralogical breakthrough into nanoworld: results and challenges. Springer. In: Proc. 4th Int. Congress Applied Miner. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 23–27 September 2019, Belgorod, Russia. Springer, **2019**. P. 33–36.

Askhabov A.M. About quatarons and their unusual properties. In: Proc. Komi Sci. Centre UB RAS. 2020. N. 46. P. 21–27 (in Russian).

Gebauer D., Kellermeier M., Galla J.D., Bergström L., Cölfen H. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallization. Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 2348–2371.

Ilyushin G. D. Modeling of self-organization processes in crystal-forming systems. Moscow: Editorial URSS, **2003**. 376 p. (*in Russian*).

Nanomineralogy. Ultra— and microdispersed state of mineral matter. Eds.: N.P. Yushkin, A.M. Askhabov, V.I. Rakin. Saint Petersburg: Nauka, **2005**. 581 p. (*in Russian*).

Nucleation of Minerals: Precursors, Intermediates and Their Use in Materials Chemistry. Ed. Denis Gebauer. Basel, **2018**. 246 p.

Ostwald W. An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry: «The World of Neglected Dimensions». Authorised translation from the German by Prof. Martin H. Fischer. New York: John Wiley and Sons, Inc.; London: Chapman and Hall, Ltd., **1917**. 232 p.

ПОРОДООБРАЗУЮЩИЕ ФЕЛЬДШПАТОИДЫ РЯДА СОДАЛИТ — САПОЖНИКОВИТ ИЗ ЛОВОЗЕРСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ): ИЗОМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ, ГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

© 2024 г. почетный член И. В. Пеков^{1, 2, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 3}, В. Д. Щербаков¹, М. Ф. Вигасина¹, д. чл. Р. Ю. Шендрик⁴, Ф. Д. Сандалов¹, С. В. Вяткин¹, д. чл. А. Г. Турчкова¹

¹Московский государственный университет, геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия ²Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,

пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

⁴Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1а, г. Иркутск, 664033 Россия *e-mail: igorpekov@mail.ru

> Поступила в редакцию: 27.06.2023 г. После доработки: 27.06.2023 г. Принята к публикации: 30.08.2023 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, монокристальной рентгенографии, КР-, ИК-, ЭПР-спектроскопии и спектроскопии поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах изучены обогащенные серой фельдшпатоиды группы содалита из Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) и продукты их термического и радиационного преобразования — лабораторного, антропогенного и природного. Содалит $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}]Cl_{2}$ и сапожниковит $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}](HS)_{2}$ образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и их пегматитах непрерывный почти полный изоморфный ряд, где величина отношения C1 : HS варьирует (в мол. %) от $Cl_{100}(HS)_0$ до $Cl_{12}(HS)_{88}$. Гидросульфидный анион HS⁻ оказался в Ловозерском массиве главной формой нахождения сульфидной серы в минералах этой группы, включая содалит-гакманит. Установлено, что сапожниковит и переходная к нему HS-обогащенная разновидность содалита — важные породообразующие компоненты некоторых горных пород этого массива, включая новую высокощелочную породу — пойкилитовый нефелинсапожниковитовый сиенит. Сапожниковит и промежуточные члены ряда содалитсапожниковит являются чутким геохимическим индикатором-оксиметром, указывающим на восстановительную обстановку минералообразования. При нагреве анион HS⁻ в минералах ряда содалит—сапожниковит разрушается, а сера переходит в полисульфидную форму с образованием сначала анионрадикала $S_2^{\bullet-}$ (500–600 °C), а затем анион-радикала $S_3^{\bullet-}$ (от 700 °C и выше). Группы $S_3^{\bullet-}$ возникают и при радиационно-индуцированном изменении этих минералов. В результате природного радиоактивного облучения на контакте с Thсодержащим стенструпином промежуточный член ряда содалит-сапожниковит трансформировался в ранее неизвестную в природе богатую S₃.- разновидность содалита с упрощенной формулой $Na_{q}[Al_{s}Si_{s}O_{24}][Cl_{s}(S_{2})].$

Ключевые слова: содалит, сапожниковит, гакманит, нозеан, фельдшпатоид, гидросульфидный анион HS⁻, полисульфидные группы, анион-радикал S_3^{*-} , анион-радикал S_3^{*-} , анион-радикал S_3^{*-} , агпаитовая горная порода, Ловозерский шелочной массив

DOI: 10.31857/S0869605524010023, EDN: GZLCRC

ВВЕДЕНИЕ

Содалит — кубический каркасный алюмосиликат с идеализированной формулой $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ (Z = 1) — самый распространенный в природе из фельдшпатоидов с дополнительными (внекаркасными) анионами. Это типичный минерал щелочных магматических пород, их пегматитов, метасоматитов и гидротермалитов, ведущий концентратор хлора в таких породах. В агпаитовых массивах существенно натриевой специализации содалит выступает породообразующим, иногда главным компонентом ряда магматических пород, в первую очередь пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитов (Минералы, 2003). Нефелин-содалитовые и содалитовые сиениты — науя-иты и тавиты — образуют крупные тела в двух гигантских высокощелочных комплексах — это Илимаусак в Южной Гренландии и Ловозеро на Кольском полуострове. Содержание содалита в этих породах достигает 60–70%, а в некоторых разностях ловозерских тавитов — 85% (Sørensen, 1962; Буссен, Сахаров, 1972).

Природные фельдшпатоиды с дополнительными анионами, в т.ч. относящиеся непосредственно к группе содалита, достаточно многочисленны и в целом характеризуются существенными вариациями состава внекаркасных катионов и анионов, однако собственно содалит в большинстве случаев имеет весьма устойчивый состав, который близко отвечает приведенной выше идеализированной формуле (Минералы, 2003). Наиболее значимые для этого минерала изоморфные замещения связаны с заменой внекаркасного аниона Cl[–] на S-содержащие анионы.

Нельзя не отметить, что большинство главных событий в истории изучения серосодержащего содалита связано с Ловозерским щелочным массивом, а сама эта история достаточно сложная. В конце XIX века В. Рамзай описал новую горную породу из долины р. Тавайок в западной части Ловозерских тундр, назвав ее тавитом: это фельдшпатоидный сиенит, в котором содалит является резко преобладающим минералом (Ramsay, 1898). Тогда же было впервые обнаружено, что содалит может содержать примесь серы: Л. Боргстрём, проанализировав переданный ему В. Гакманом, участником экспедиции В. Рамзая, образец этого минерала из оригинального тавита, обнаружил в нем около 0.4 мас. % S, заключил, что данный фельдшпатоид представляет собой «изоморфное соединение содалита и белого ультрамарина», и назвал его гакманитом (Borgström, 1901, 1903). С тех пор термин «гакманит» прочно вошел в литературу и широко используется по сей день для обозначения разновидности содалита, содержащей примесь сульфидной серы. Как правило, при употреблении этого названия подразумевается еще и сильный фотохромизм минерала — способность быстро менять окраску, в т.ч. эффектно «выцветать» за считаные секунды на солнечном свету, становясь из ярко-малинового или сиреневого серым, зеленоватым или бесцветным. Первое систематическое исследование фотохромизма содалита-гакманита выполнено также на ловозерском материале (Бонштедт, 1939). Тогда же была зафиксирована способность ловозерского гакманита приобретать при нагревании устойчивую яркую зеленую или голубую окраску — т.н. термоокраску (Воробьева, 1943).

В 1930-х годах О.А. Воробьевой и В.И. Герасимовским в том же Ловозерском массиве были найдены фельдшпатоидные сиениты другого типа, в которых темно-серый породообразующий фельдшпатоид оказался по составу и свойствам близок к содалиту, но почти не содержал хлора. Этот минерал был сначала назван гидросодалитом (Воробьева, 1943), т.к. предполагалось, что анион Cl⁻ замещен в нем гидроксильными группами, ну а сами породы получили названия «нефелин-гидросодалитовые сиениты» и «пойкилитовые гидросодалитовые сиениты» (Герасимовский и др., 1960). Однако выполненные в те годы химические анализы ловозерского «гидросодалита» были неполными, а произведенный позже полный анализ показал присутствие в минерале ранее пропущенной сульфатной серы, причем в существенном количестве: 6.25% SO₃. Таким образом, название «гидросодалит» оказалось ошибочным, и этот минерал был переопределен как нозеан — давно известный сульфатно-натриевый член группы содалита с идеализированной формулой Na₈[Al₆Si₆O₂₄](SO₄) · H₂O, а породы с ним переименованы соответственно в нефелин-нозеановые сиениты (20–30% нозеана) и пойкилитовые нозеановые сиениты (до 50% нозеана) (Герасимовский и др., 1969).

В результате к началу 1970-х годов сформировались представления, согласно которым в Ловозерском массиве обособленно, в разных по составу (хотя и относящихся к одной интрузивной фазе) пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитах присутствует в породообразующем количестве один из двух минералов группы содалита. В одних породах это нозеан — член группы, бедный хлором (< 1 мас.% Cl) и богатый серой, которая присутствует в нем в сульфатной форме SO₄²⁻ (нозеановые и нефелин-нозеановые сиениты). В других породах присутствует содалит, который богат хлором и практически всегда содержит небольшую (как правило, < 1 мас.%) примесь серы, находящейся преимущественно (или только) в сульфидной форме — в виде аниона S²⁻, замещающего Cl⁻, т.е. гакманит (нефелин-содалитовые сиениты — науяиты и содалитовые сиениты — тавиты). К «классическому» гакманиту помимо минерала из этих пород принято также относить гигантокристаллический S-содержащий содалит из агпаитовых пегматитов, обладающий сильным фотохромизмом (Семенов, 1972; Пеков, 2001). Укреплению этих представлений способствовала серия полных анализов ловозерских минералов группы содалита, опубликованная в монографии (Буссен, Сахаров, 1972). Отметим, что присутствие в гакманите именно сульфидной серы (хотя и без надежного определения конкретной формы S-содержащего аниона) было в тот же период показано по результатам исследования его фотохромизма и люминесценции (Платонов, 1976; Таращан, 1978).

Такие представления просуществовали полвека, но сегодня, в свете недавних данных, их приходится ощутимо пересматривать, и в первую очередь в части формы нахождения сульфидной серы в ловозерских минералах группы содалита. В специфической пойкилитовой существенно фельдшпатоидной породе, найденной в отвалах Малиньитового карьера на северном склоне г. Карнасурт в северной части Ловозерского массива, мы обнаружили породообразующий (10-20% от объема породы) содалитоподобный минерал со значительными количествами одновременно хлора и серы, при преобладании S над Cl. Сначала этот фельдшпатоид был ошибочно принят нами (по результатам рутинного электронно-зондового анализа) за необычную высокохлористую разновидность нозеана, однако детальное комплексное изучение показало, что сера в нем находится в форме не сульфатного аниона SO_4^{2-} , но и не «простого» сульфидного S²⁻, а гидросульфидного (его еще называют сульфгидрильным) аниона HS[−]. Это оказалось принципиально новым, и данный фельдшпатоид был охарактеризован как самостоятельный минеральный вид сапожниковит с идеализированной формулой конечного члена $Na_{s}[Al_{s}Si_{s}O_{2s}](HS)$, (Chukanov et al., 2022a). Отметим, что образцов, близких по составу к этому конечному гидросульфидному члену, встречено не было: детально исследованный в процитированной работе голотип сапожниковита имеет усредненную эмпирическую формулу $Na_{7.73}Al_{6.08}Si_{5.97}O_{24}(HS)_{1.25}Cl_{0.60} \cdot 0.16H_2O$, а проведенное нами позже изучение других образцов этой же породы показало, что фельдшпатоиды группы содалита представлены в ней твердым раствором, где величина отношения Cl : HS варьирует в пределах от $Cl_{1.11}$ (HS)_{0.84} до (HS)_{1.52} Cl_{0.38} (здесь и далее коэффициенты приведены для формул, рассчитанных на сумму Si + Al + Fe = 12 атомов на формулу, ниже — а.ф.) (Chukanov et al., 2022б). Сапожниковит, подобно некоторым другим природным и синтетическим представителям структурного типа содалита, оказался носителем потенциально полезных люминесцентных свойств (Shchipalkina et al., 2023).

Таким образом, в сапожниковите была установлена ранее неизвестная для представителей структурного типа содалита в целом (синтез аналога сапожниковита осуществлен уже «по подсказке Природы» — после открытия этого минерала: Chukanov et al., 2022*в*) и крайне редкая для других минералов форма нахождения серы — гидросульфидный анион HS⁻, а сам этот фельдшпатоид и переходная к нему HS-разновидность содалита оказались породообразующими компонентами специфической агпаитовой (судя по присутствию мурманита — исходно ультраагпаитовой) горной породы. Возник закономерный вопрос: являются эти минералы и такие породы обычными для Ловозерского массива или, наоборот, они экзотичны и находка сапожниковита vникальна? Для ответа на этот вопрос нами было предпринято систематическое изучение минералов группы содалита из различных типов ловозерских магматических пород и их дифференциатов, в результате которого сапожниковит и значительно обогащенные анионом HS⁻ разновидности содалита установлены еще в ряде мест этого массива, в т.ч. в породообразующих количествах. Гидросульфидный анион установлен нами и в «классическом» гакманите. Результатам исследования химического состава. физико-химических свойств и генетических особенностей этих минералов, а также их преобразованиям под воздействием различных факторов (нагрев, облучение) посвящена настоящая статья.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

В этой работе исследованы породообразующие минералы группы содалита из нескольких типов ловозерских фельдшпатоидных сиенитов, из их пегматитов и из гидротермальных содалитовых прожилков. Среди прочего изучался «классический» гакманит двух типов — породообразующий компонент содалитового сиенита на г. Сенгисчорр, близ места, откуда был впервые охарактеризован тавит (Ramsay, 1898), и из пегматита на г. Карнасурт, носящего название Гакманитовый шток (он же — пегматит № 62, по нумерации Е.И. Семенова: Семенов, 1972; Пеков, 2001). Также был исследован электронно-зондовым и монокристальным рентгенографическим методами нозеан из нозеановых сиенитов, описанных В.И. Герасимовским с соавторами (1969). Краткая характеристика всех образцов, данные о которых вошли в настоящую статью, приведена в табл. 1, а здесь мы подробнее опишем образцы, которым ниже будет уделено особое внимание. Это материал с западного берега озера Сейдозеро в центральной части Ловозерского массива (обр. ИП Сейд-4925) и с восточного фланга подземного рудника Карнасурт на одноименной горе в северной части массива (обр. ИП Кар-7734 и ИП Кар-7671).

Находка на западном берегу Сейдозера была сделана благодаря тому, что внимание одного из авторов настоящей статьи (С.В.В.) привлек очень яркий синий цвет вкрапленных в светло-серый фельдшпатоидный сиенит зерен минерала, который визуально не был похож ни на один из типичных компонентов ловозерских горных пород. Обломки этой породы находились в старом кострище на туристической стоянке, и это навело на мысль о том, что они, скорее всего, были обожжены в костре. Такое предположение подтвердилось при просмотре образцов под бинокуляром: участками на их поверхности видны явные признаки плавления — стекловатые пузыристые корочки коричневатого цвета, возникшие, очевидно, там, где локальный прогрев был наиболее сильным. Во внутренних частях обломков сохранилась практически неизмененная порода — крупнозернистый пойкилитовый фельдшпатоидный сиенит, близкий по минеральному составу к типичному ловозерскому науяиту. Таблица 1. Краткая характеристика изученных в настоящей работе образцов фельдшпатоидов из Ловозерского массива

| № образца | Местонахождение | Краткое описание |
|------------------|---|--|
| ИП Сейд- 4925 | западный берег оз. Сейдозеро | породообразующий минерал пойкилитового фельдшпа- тоидного сиенита; материал подвергся обжигу в костре (подробное описание см. в тексте) |
| ИП Кар- 7734 | г. Карнасурт, вос- точный фланг под- земного рудника Карнасурт | бесцветный минерал, породообразующий, участками до главного, компонент ультраагпаитового пойкилитового фельдшпатоидного сиенита (подробное описание см. в тексте); <i>люм</i> . |
| ИП Кар- 7671 | то же | ярко-голубой минерал, образующий кайму толщиной до 0.1 мм на контакте ИП Кар-7734 и Th-содержащего стенструпина-(Се) (подробное описание см. в тексте) |
| ИП 0246 | г. Карнасурт, пег- матит иакманито- вый шток (№ 62 согласно нумерации Е.И. Семенова) | гигантокристаллический содалит-гакманит из ядра диф- ференцированного науяитового пегматита; содержит небольшое количество мелких вростков пирротина; обладает сильным фотохромизмом: сейчас бледно-зе- леноватый до бесцветного, исходно был малиновым, но «выцвел» за минуту нахождения на солнечном свету (малиновая окраска возвращается под воздействием коротковолновых УФ-лучей); <i>мом</i> . |
| ИП 8453 | г. Кедыкверпахк, западный фланг подземного рудни- ка Карнасурт | крупнокристаллический содалит, слагающий прожилок мощностью 0.5–1 см, секущий уртит; содержит мелкие вростки троилита; обладает очень сильным фотохро- мизмом «антигакманитового» характера: на солнечном свету, а еще сильнее — в УФ-лучах всего диапазона бы- стро приобретает густую малиново-сиреневую окраску, а в темноте медленно ее теряет, становясь бледно-желто- ватым; <i>мом</i> . |
| ИП 8429 | г. Кедыкверпахк, пегматит Палитра | гигантокристаллический бесцветный содалит из ядра глубоко дифференцированного ультраагпаитового пег- матита; явным фотохромизмом не обладает; <i>мюм</i> . |
| ИП 8429а | то же | малиново-сиреневая кайма толщиной 3—5 мм вокруг бесцветного зерна содалита ИП 8429; фотохромизмом не обладает, окраска устойчива на свету; <i>люм</i> . |
| ИП 9070 | г. Аллуайв, подзем- ный рудник Умбо- зеро | бесцветный содалит — главный породообразующий минерал (зерна до 1 см) пегматоидной пойкилитовой науяитоподобной породы с нефелином, микроклином, эгирином, минералом группы эвдиалита, лампрофилли- том, тисиналитом; <i>мом</i> . |
| ИП 14125 | г. Аллуайв, карьер Северный рудника Умбозеро | бесцветный сапожниковит — породообразующий ми- нерал (зерна до 0.5 см) пойкилитовой породы с нефели- ном, кианоксалитом, микроклином, эгирином, лопари- том, мурманитом; <i>аюм</i> . |
| ММФ M16444 | цирк г. Сенгисчорр | зеленовато-сероватый породообразующий содалит в со- далитовом сиените — с нефелином, калиевым полевым шпатом, эгирином (сбор Е.Е. Костылевой, 1930 г.); <i>аюм</i> . |
| ММФ 69944 | указан лишь Ло- возерский массив без более точного адреса; возможно, долина р. Муруай | светло-серый нозеан — главный породообразующий минерал (ромбододекаэдрические кристаллы и округлые зерна до 3 мм) нозеанового сиенита с нефелином, кали- евым полевым шпатом, щелочным пироксеном, титани- том (образец поступил в музей от В.И. Герасимовского в 1960-х гг. как «гидросодалит») |

 Table 1. Brief data on specimens of feldspathoids from the Lovozero complex studied in this work

| № образца | Местонахождение | Краткое описание |
|---------------|-----------------|---|
| ММФ ST2907 | то же | серый нозеан — породообразующий минерал (изоме- тричные зерна до 5 мм) пойкилитовой нозеан-нефе- лин-микроклиновой породы (фельдшпатоидного сие- нита) с щелочным пироксеном (образец поступил в кол- лекцию В.И. Степанова в 1969 г. от А.И. Полякова как бывший «гидросодалит», переопределенный в нозеан) |

Примечание. ИП — образцы из коллекции И.В. Пекова, ММФ — образцы из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (в т.ч. ST2907 — из хранящейся в музее коллекции В.И. Степанова); *люм.* — интенсивно люминесцирует оранжевым в длинноволновых УФ-лучах и менее интенсивно — в коротковолновых.

Главные компоненты этой породы — калиевый полевой шпат (почти без Na), альбит, нефелин, минералы ряда содалит — сапожниковит и эгирин, а в акцессорном количестве присутствует Zr-силикат группы эвдиалита, по химическому составу близкий к раслакиту. Участками порода испещрена мелкими кавернами, что может указывать на былое присутствие виллиомита — типичного компонента невыветрелых ультраагпаитовых фельдшпатоидных сиенитов.

Минералы группы содалита образуют монокристальные зерна изометричной, часто округлой (плохо оформленные ромбододекаэдры), или же неправильной формы, обычно имеющие размеры 0.1-1 мм, но изредка достигающие 8 мм. Их содержание в разных участках породы колеблется от 10-20 до 40-50 об. %. Окраска этих минералов значительно варьирует: от бесцветной или очень бледной зеленовато-сероватой через зеленовато-желтоватую, желтовато-зеленую, интенсивную зеленую, сине-зеленую и зеленовато-синюю до яркой насыщенно-синей (в точности как у лазурита лучших поделочных сортов) и темно-синей (рис. 1a, 2a, 3a). Густой синий или яркий зеленый разных оттенков цвет имеют только зерна, находящиеся в приповерхностных частях обожженных обломков породы (рис. 2a, 3a; зерен других окрасок близко к поверхности этих обломков мало), к внутренним же их частям окраска минералов



Рис. 1. Агрегат зонально окрашенных зерен минералов ряда содалит — сапожниковит (С) с нефелином (Н): образец ИП Сейд-4925, подвергшийся обжигу в костре. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 2 мм.

Fig. 1. Aggregate of zonally coloured grains of sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) with nepheline (H): sample $\Pi\Pi$ Сейд-4925 after heating in bonfire. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 2 mm.



Рис. 2. Обогащенный густоокрашенными синими и сине-зелеными (в результате обжига в костре) зернами минералов ряда содалит — сапожниковит (С) участок фельдшпатоидного сиенита с эгирином (Эг) и минералом группы эвдиалита (Эв): обр. ИП Сейд-4925. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 3 мм.

Fig. 2. Feldspathoid syenite after after heating in bonfire: a fragment enriched by sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) — dark blue and green grains; with aegirine (Эг) and eudialyte-group mineral (Эв): sample $\Pi\Pi$ Сейд-4925. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 3 mm.



Рис. 3. Агрегат густо-синих зерен минералов ряда содалит — сапожниковит (С) с эгирином (Эг): образец ИП Сейд-4925, подвергшийся обжигу в костре. Полированный срез: (а) — фотография при обычном освещении, (б) — изображение в отраженных электронах под сканирующим электронным микроскопом. Ширина образца 1.6 мм.

Fig. 3. Aggregate of dark blue grains of sodalite-sapozhnikovite series minerals (C) with aegirine (\Im r): sample after heating in bonfire: sample ИΠ Сейд-4925. Polished section: (a) — photograph under conventional light, (6) — SEM image, BSE mode. Sample width: 1.6 mm.

группы содалита постепенно ослабевает, а синие и сколь-либо яркие зеленые тона в ней полностью исчезают. Для относительно крупных зерен на глубине до 1 см от поверхности обломков породы характерна концентрическая цветовая зональность: от их почти бесцветных ядер к периферии окраска усиливается и закономерно меняется: сначала появляются желтоватые тона, потом доминирующими становятся зеленые и, наконец, синие (рис. 1a, 2a). Бесцветные и бледноокрашенные (сероватые,



Рис. 4. Яркая голубая кайма вокруг коричневого сростка зерен высокоториевого стенструпина-(Се), вросшего в бесцветный зернистый агрегат фельдшпатоида, отвечающего по составу середине ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Кар-7671/7734). Желтый минерал — казаковит, красноватокоричневатый — член группы эвдиалита. Ширина поля снимка 2 мм.

Fig. 4. Bright blue rim around brown Th-rich steenstrupine-(Ce) embedded in colourless granular aggregate of feldspathoid chemically corresponding to the middle part of the sodalite-sapozhnikovite series (sample $\Pi\Pi$ Kap-7671/7734). Yellow and reddish-brownish minerals are kazakovite and eudialyte, respectively. FOV width is 2 mm.

желтоватые, светло-зеленые) разности обладают характерной для содалита и сапожниковита оранжевой люминесценцией в ультрафиолетовом (УФ) излучении, очень яркой в длинноволновом диапазоне ($\lambda = 330$ нм) и более слабой в коротковолновом (245 нм), тогда как густоокрашенные — зеленые и синие — не люминесцируют.

Минералы ряда содалит — сапожниковит с сопоставимыми содержаниями Cl и S обнаружены одним из авторов настоящей статьи (И.В.П.) в ультраагпаитовой пегматоидной жильной породе, вскрытой в 2022 г. подземной выработкой на восточном фланге лопаритового рудника Карнасурт. Это проявление находится на приблизительно стометровой глубине под северо-восточным склоном горы Карнасурт, на расстоянии около километра от участка, где на поверхности, в отвалах Малиньитового карьера того же рудника был ранее собран материал, на котором впервые описан сапожниковит (Chukanov et al., 2022а,б). Оба этих проявления минералов ряда содалит — сапожниковит — как находящееся на поверхности, так и вскрытое на глубине — пространственно и, очевидно, генетически приурочены к большому, размером в несколько сот метров, телу науяитов, с которым также связаны крупные дифференцированные ультраагпаитовые пегматиты, включая Гакманитовый шток (Семенов, 1972; Пеков, 2001). Шахтными выработками здесь вскрыты науяиты, участками переходящие в тавиты, которые вмещают пегматоидные жильные тела мощностью до 1 м (протяженность жил установить не удалось), состоящие преимущественно из микроклина, промежуточных по составу между содалитом и сапожниковитом фельдшпатоидов, нефелина и эгирина. В существенных, участками породообразующих количествах в этой пегматоидной породе присутствуют минералы группы эвдиалита, таунэндит, ломоносовит и виллиомит, а в акцессорных — казаковит, фосинаит-(Се), нордит-(Се), стенструпин-(Се), шизолит, сфалерит, молибденит, бартонит и Rb-содержащий расвумит. Данный объект охарактеризован в работе (Пеков и др., 2023), здесь же отметим, что в отличие от проявления на дневной поверхности, откуда впервые описан сапожниковит (Chukanov et al., 2022а), эта вскрытая подземной выработкой ультраагпаитовая порода совершенно свежая, без признаков выветривания или низкотемпературного гидротермального изменения: в ней присутствуют первичные ультращелочные силикаты и сульфиды. Среди них наиболее яркими индикаторами «свежести» ультраагпаитового парагенезиса можно считать таунэндит, казаковит, расвумит и виллиомит; показательно также присутствие ломоносовита и фосинаита-(Ce).

Содержание фельдшпатоидов ряда содалит — сапожниковит в данной породе составляет в разных участках от 20 до 50 об. %. Эти минералы образуют прозрачные или полупрозрачные бесцветные и бледно-сероватые интенсивно люминесцирующие оранжевым светом в УФ-лучах зерна размером от 1 мм до 1 см, обычно имеющие изометричную форму. На контакте с обособлениями высокоториевой (10–15 мас. % ThO₂) разновидности стенструпина-(Ce) минерал ряда содалит — сапожниковит приобретает яркую голубую окраску. Толщина таких голубых кайм вокруг коричневых зерен стенструпина (рис. 4) составляет около 0.1 мм, и с окружающим их бесцветным содалитом/сапожниковитом они имеют достаточно резкую границу. Из-за тонкости голубой каймы не удалось понять, люминесцирует ли ее вещество в УФ-свете.

В качестве образцов сравнения в настоящей работе использованы исследованные нами ранее (Chukanov et al., 2022a,б) голотипный сапожниковит, нозеан из нозеанового санидинита (Айфель, Германия), не содержащий серы содалит (Вишневые горы, Ю. Урал) и лазурит из месторождения Сар-и Санг (Афганистан). Также изучен методами электронно-зондового микроанализа и КР-спектроскопии типичный содалит из науяита и науяит-пегматита массива Илимаусак (Ю. Гренландия).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование химического состава минералов проводилось методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol IT-500, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments). Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 0.7 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5 × 5 мкм для минимизации эффекта миграции химических элементов под действием электронного пучка. Как стандарты использовались следующие природные (Jarosewich et al., 1980) и синтетические вещества: Na, Cl — NaCl, К — калиевый полевой шпат (NMNH 143966), Ca, Al анортит (NMNH 137041), Fe — металлическое железо, Si — диопсид, S — FeS₂, O плагиоклаз (NMNH 115900). Корректность количественного определения кислорода контролировалась по внутреннему стандарту — кварцу, который помещался в те же полированные эпоксидные препараты, что и изучаемые фельдшпатоиды. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у азота, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание воды не определялось; судя по данным ИК— и КР-спектроскопии (см. ниже) и по суммам электронно-зондовых анализов (табл. 2), оно в изученных образцах (кроме нозеана) мало. В табл. 2 содержания компонентов в массовых процентах для каждого анализа приведены в двух видах: (1) в элементах с измеренным содержанием кислорода и (2) в оксидах (кроме Cl и S) с вычисленным содержанием кислорода. При расчете эмпирических формул использованы данные (1), т.е. формульные коэффициенты для всех компонентов, включая О, базируются на их измеренных содержаниях; по этой причине (а также потому, что в изученных образцах могут в небольшом количестве присутствовать не определяемые электронно-зондовым методом компоненты) суммарные величины положительного **Таблица 2.** Химический состав минералов ряда содалит — сапожниковит (1–25) и нозеана (26–27) из Ловозерского массива

| № образца | | | | И | I Сейд-4 | 925 | | | |
|--------------------------------|------------|----------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------|----------|----------|--------|
| № анализа | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Ma | ас. %: дан | ные в эл | ементах, | с измере | енным со | держани | ем кисло | рода | |
| Na | 18.38 | 18.41 | 18.30 | 18.32 | 17.94 | 17.52 | 18.11 | 18.41 | 17.50 |
| K | 0.24 | 0.17 | 0.17 | 0.32 | 0.32 | _ | 0.63 | 0.16 | 0.52 |
| Al | 16.82 | 16.99 | 16.88 | 16.77 | 16.90 | 17.20 | 16.80 | 16.97 | 16.95 |
| Fe | 0.18 | — | — | 0.19 | 0.17 | 0.29 | _ | — | _ |
| Si | 17.41 | 17.39 | 17.53 | 17.39 | 17.58 | 17.61 | 17.39 | 17.44 | 17.52 |
| S | 0.98 | 1.21 | 1.64 | 1.94 | 2.24 | 2.80 | 2.93 | 3.13 | 3.50 |
| Cl | 6.30 | 6.05 | 5.56 | 5.11 | 4.79 | 4.44 | 4.06 | 3.90 | 3.37 |
| О _{изм} | 40.33 | 40.14 | 40.63 | 40.40 | 40.53 | 40.67 | 40.37 | 40.43 | 40.64 |
| Сумма | 100.64 | 100.36 | 100.71 | 100.44 | 100.47 | 100.53 | 100.29 | 100.44 | 100.00 |
| мас. %: да | нные, пе | ресчитан | ные на о | ксиды, с | вычисле | нным сод | цержание | м кислор | оода |
| Na ₂ O | 24.78 | 24.82 | 24.67 | 24.70 | 24.18 | 23.62 | 24.41 | 24.82 | 23.59 |
| K ₂ O | 0.29 | 0.20 | 0.20 | 0.39 | 0.39 | - | 0.76 | 0.19 | 0.63 |
| Al_2O_3 | 31.78 | 32.10 | 31.90 | 31.69 | 31.93 | 32.50 | 31.74 | 32.07 | 32.03 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.26 | _ | _ | 0.27 | 0.24 | 0.41 | _ | _ | |
| SiO ₂ | 37.25 | 37.20 | 37.50 | 37.20 | 37.61 | 37.67 | 37.20 | 37.31 | 37.48 |
| S | 0.98 | 1.21 | 1.64 | 1.94 | 2.24 | 2.80 | 2.93 | 3.13 | 3.50 |
| Cl | 6.30 | 6.05 | 5.56 | 5.11 | 4.79 | 4.44 | 4.06 | 3.90 | 3.37 |
| $-0=(S,Cl)_{2}^{*}$ | 1.67 | 1.67 | 1.66 | 1.64 | 1.64 | 1.70 | 1.65 | 1.66 | 1.63 |
| Сумма | 99.97 | 99.91 | 101.47 | 99.66 | 99.74 | 99.74 | 99.45 | 99.76 | 98.97 |
| фој | рмульны | е коэффи | циенты, атомов | рассчита на форм | анные на улу (а.ф. | сумму Si) | +Al + F | e = 12 | |
| Na | 7.70 | 7.69 | 7.64 | 7.69 | 7.46 | 7.20 | 7.61 | 7.69 | 7.30 |

Table 2. Chemical composition of sodalite-sapozhnikovite series minerals (1-25) and nosean (26-27) from the Lovozero complex

| фој | формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму Si + Al + Fe = 12 атомов на формулу (а.ф.) | | | | | | | | |
|------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na | 7.70 | 7.69 | 7.64 | 7.69 | 7.46 | 7.20 | 7.61 | 7.69 | 7.30 |
| К | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 0.08 | 0.08 | - | 0.16 | 0.04 | 0.13 |
| Al | 6.00 | 6.05 | 6.01 | 5.99 | 5.99 | 6.02 | 6.02 | 6.04 | 6.02 |
| Fe | 0.03 | — | — | 0.03 | 0.03 | 0.05 | _ | _ | _ |
| Si | 5.97 | 5.95 | 5.99 | 5.97 | 5.98 | 5.93 | 5.98 | 5.96 | 5.98 |
| S | 0.29 | 0.36 | 0.49 | 0.58 | 0.67 | 0.83 | 0.88 | 0.94 | 1.05 |
| Cl | 1.71 | 1.64 | 1.51 | 1.39 | 1.29 | 1.18 | 1.11 | 1.06 | 0.91 |
| О _{изм} | 24.27 | 24.11 | 24.38 | 24.35 | 24.21 | 24.02 | 24.38 | 24.26 | 24.34 |
| S + Cl | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 1.97 | 1.96 | 2.01 | 1.99 | 2.00 | 1.96 |

| № образца | ИП Сейд-4925 | | | | | | | | ИП Кар- 7671 |
|--------------------------------|--------------|-----------|----------|--------------------|----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|
| № анализа | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| M | ас. %: дан | ные в эл | ементах, | с измере | нным со | держани | ем кисло | рода | |
| Na | 17.41 | 17.75 | 17.69 | 16.72 | 18.06 | 17.92 | 17.29 | 18.03 | 18.73 |
| K | 0.50 | 0.65 | 0.96 | 0.81 | 0.48 | 0.69 | 0.46 | 0.03 | 0.12 |
| Al | 17.01 | 16.88 | 16.84 | 16.88 | 16.80 | 16.84 | 16.75 | 16.31 | 16.66 |
| Fe | _ | _ | _ | _ | _ | 0.17 | - | 0.22 | _ |
| Si | 17.56 | 17.52 | 17.42 | 17.42 | 17.33 | 17.41 | 17.52 | 16.90 | 17.35 |
| S | 3.94 | 4.27 | 4.71 | 5.09 | 5.44 | 5.52 | 5.64 | 3.32 | 3.20 |
| Cl | 2.85 | 2.38 | 2.17 | 1.63 | 1.17 | 0.99 | 0.90 | 3.24 | 3.26 |
| О _{изм} | 40.72 | 40.31 | 40.38 | 40.53 | 39.88 | 40.24 | 40.30 | 39.12 | 39.90 |
| Сумма | 99.99 | 99.76 | 100.17 | 99.08 | 99.16 | 99.78 | 98.86 | 97.17 | 99.22 |
| мас. %: да | нные, пе | ресчитан | ные на о | ксиды, с | вычисле | нным сод | ержание | м кислор | ода |
| Na ₂ O | 23.47 | 23.93 | 23.85 | 22.54 | 24.34 | 24.16 | 23.31 | 25.19 | 25.25 |
| K ₂ O | 0.60 | 0.78 | 1.16 | 0.98 | 0.58 | 0.83 | 0.55 | 0.04 | 0.14 |
| Al ₂ O ₃ | 32.14 | 31.90 | 31.82 | 31.90 | 31.74 | 31.82 | 31.65 | 31.15 | 31.46 |
| Fe ₂ O ₃ | _ | _ | _ | _ | _ | 0.24 | _ | 0.32 | _ |
| SiO ₂ | 37.57 | 37.48 | 37.27 | 37.27 | 37.08 | 37.25 | 37.48 | 36.02 | 37.10 |
| S | 3.94 | 4.27 | 4.71 | 5.09 | 5.44 | 5.52 | 5.64 | 3.32 | 3.20 |
| Cl | 2.85 | 2.38 | 2.17 | 1.63 | 1.17 | 0.99 | 0.90 | 3.24 | 3.26 |
| $-O=(S,Cl)_{2}^{*}$ | 1.63 | 1.60 | 1.66 | 1.64 | 1.62 | 1.60 | 1.61 | 1.56 | 1.54 |
| Сумма | 98.94 | 99.14 | 99.32 | 97.77 | 98.73 | 99.21 | 97.92 | 97.72 | 98.87 |
| формульные | коэффиі | циенты, р | ассчитан | ные на с (а.ф.) | сумму Si | + Al + Fe | = 12 атог | мов на фо | ормулу |
| Na | 7.24 | 7.42 | 7.42 | 7.01 | 7.60 | 7.50 | 7.25 | 8.03 | 7.92 |
| K | 0.12 | 0.16 | 0.24 | 0.20 | 0.12 | 0.17 | 0.11 | 0.01 | 0.03 |
| Al | 6.02 | 6.01 | 6.02 | 6.03 | 6.03 | 6.01 | 5.99 | 6.04 | 6.00 |
| Fe | _ | _ | _ | _ | _ | 0.03 | _ | 0.04 | _ |
| Si | 5.98 | 5.99 | 5.98 | 5.97 | 5.97 | 5.96 | 6.01 | 5.92 | 6.00 |
| S | 1.17 | 1.28 | 1.42 | 1.53 | 1.64 | 1.66 | 1.70 | 1.02 | 0.97 |
| Cl | 0.77 | 0.64 | 0.59 | 0.44 | 0.32 | 0.27 | 0.24 | 0.90 | 0.89 |
| О _{изм} | 24.32 | 24.20 | 24.34 | 24.40 | 24.13 | 24.12 | 24.28 | 24.16 | 24.25 |
| S + Cl | 1.94 | 1.92 | 2.01 | 1.97 | 1.96 | 1.93 | 1.94 | 1.92 | 1.86 |

Таблица 2 (продолжение)

| № образца | ИП 8453 | ИП 9070 | ММФ M16444 | ИП 0246 | ИП 8429 | ИП 8429a | ИП 14125 | ММФ 69944 | ММФ ST2907 |
|--------------------------------|------------|------------|--------------------|---------------------|------------------------|---------------|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| № анализа | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| М | ас. %: да | нные в эл | тементах, | с измере | енным со | держани | ем кисло | рода | |
| Na | 18.21 | 18.37 | 18.12 | 18.29 | 18.17 | 18.19 | 18.53 | 15.88 | 15.89 |
| K | 0.04 | 0.02 | _ | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.15 |
| Са | _ | 0.01 | _ | _ | _ | _ | - | 0.30 | 0.17 |
| Al | 16.75 | 16.75 | 16.63 | 16.80 | 16.76 | 16.73 | 16.97 | 14.46 | 15.09 |
| Fe | 0.03 | 0.08 | _ | 0.03 | 0.16 | 0.08 | 0.05 | 0.34 | 0.17 |
| Si | 17.12 | 17.21 | 17.02 | 17.20 | 17.12 | 17.32 | 17.49 | 16.66 | 16.68 |
| S | 0.04 | 0.35 | 0.56 | 0.65 | 2.18 | 2.48 | 4.06 | 3.45 | 2.73 |
| Cl | 7.50 | 7.07 | 6.65 | 6.50 | 4.71 | 4.56 | 2.67 | 0.46 | 0.18 |
| О _{изм} | 39.53 | 39.57 | 39.19 | 40.07 | 39.74 | 40.18 | 40.67 | 45.73 | 47.12 |
| Сумма | 99.22 | 99.43 | 98.17 | 99.64 | 98.86 | 99.56 | 100.46 | 97.33 | 98.18 |
| мас. %: да | анные, пе | ересчитан | ные на о | ксиды, с | вычисле | нным со) | цержание | м кислор | ода |
| Na ₂ O | 24.74 | 24.97 | 24.64 | 24.80 | 24.64 | 24.67 | 25.11 | 21.40 | 21.42 |
| K ₂ O | 0.05 | 0.03 | _ | 0.12 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.07 | 0.19 |
| CaO | _ | 0.01 | _ | _ | _ | _ | _ | 0.42 | 0.24 |
| Al ₂ O ₃ | 31.71 | 31.70 | 31.48 | 31.78 | 31.70 | 31.65 | 32.10 | 27.19 | 28.28 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.05 | 0.12 | _ | 0.04 | 0.23 | 0.12 | 0.07 | 0.49 | 0.24 |
| SiO ₂ | 36.57 | 36.75 | 36.36 | 36.75 | 36.58 | 37.00 | 37.39 | 35.71 | 35.81 |
| S** | 0.04 | 0.35 | 0.56 | 0.65 | 2.18 | 2.48 | 4.06 | 8.65 SO ₃ | 6.87 SO ₃ |
| Cl | 7.50 | 7.07 | 6.65 | 6.50 | 4.71 | 4.56 | 2.67 | 0.46 | 0.18 |
| $-O=(S,Cl)_2^*$ | 1.70 | 1.68 | 1.64 | 1.62 | 1.61 | 1.65 | 1.62 | 0.10 – O=Cl ₂ | 0.04 – O=Cl ₂ |
| Сумма | 98.96 | 99.32 | 98.05 | 99.02 | 98.46 | 98.86 | 99.81 | 94.29 | 93.19 |
| фо | рмульны | е коэфф | ициенты, атомов | рассчита на форм | анные на гулу (а.ф. | сумму Si) | i + Al + F | e = 12 | |
| Na | 7.72 | 7.77 | 7.74 | 7.73 | 7.69 | 7.67 | 7.72 | 7.30 | 7.17 |
| К | 0.01 | 0.00 | _ | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.04 |
| Ca | _ | 0.00 | _ | _ | _ | _ | _ | 0.08 | 0.05 |
| Al | 6.05 | 6.03 | 6.05 | 6.05 | 6.04 | 6.01 | 6.02 | 5.66 | 5.81 |
| Fe | 0.00 | 0.01 | _ | 0.00 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.07 | 0.03 |
| Si | 5.95 | 5.96 | 5.95 | 5.95 | 5.93 | 5.98 | 5.97 | 6.27 | 6.16 |

Таблица 2 (окончание)

ПЕКОВ и др.

| № образца | ИП 8453 | ИП 9070 | ММФ M16444 | ИП 0246 | ИП 8429 | ИП 8429a | ИП 14125 | ММФ 69944 | ММФ ST2907 |
|------------------|------------|------------|---------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|---------------|
| № анализа | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
| S | 0.01 | 0.11 | 0.17 | 0.20 | 0.66 | 0.75 | 1.21 | 1.13 | 0.88 |
| Cl | 2.06 | 1.94 | 1.84 | 1.78 | 1.29 | 1.25 | 0.72 | 0.14 | 0.06 |
| О _{изм} | 24.08 | 24.05 | 24.05 | 24.33 | 24.17 | 24.35 | 24.35 | 30.21 | 30.55 |
| S+Cl | 2.07 | 2.05 | 2.01 | 1.98 | 1.95 | 2.00 | 1.93 | 1.27 | 0.94 |

Примечание. Анализы 1–8 и 19–24 отвечают минеральному виду содалиту, 9–18 и 25 — сапожниковиту. Анализы 1–16, выполненные для обр. ИП Сейд-4925, расположены в порядке увеличения отношения S : Cl, как и анализы 19–25. Прочерк означает содержание компонента ниже предела обнаружения.

*Величина поправки $-O=(S,Cl)_2$ для минералов ряда содалит — сапожниковит (ан. 1–25) вычислена в части серы формально, исходя из допущения, что бескислородный серосодержащий анион имеет заряд -1, т.е. в нем преобладает HS⁻; для нозеана (ан. 26–27), в котором сера находится в сульфатной форме, эта поправка вычислена как $-O=Cl_2$.

Для нозеана (ан. 26–27) вся сера принята в качестве сульфатной, и в строке S дано количество SO,.

и отрицательного зарядов компонентов в формулах, приведенных в табл. 2, немного расходятся.

Параметры элементарных ячеек определены на монокристаллах с помощью рентгеновского дифрактометра XCaliburS CCD (Мо $K\alpha$ -излучение).

КР-спектроскопическое изучение образцов проведено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 («Спектр-М», Россия) на кафедре минералогии МГУ им. М.В. Ломоносова. Длина волны лазерного излучения равнялась 532 нм, голографическая дисперсионная решетка имела 1800 штр/мм, спектральное разрешение — 6 см⁻¹. Спектры были получены в геометрии обратного рассеяния в интервале от 100 до 4000 см⁻¹ на неориентированных образцах. В зависимости от формы и качества поверхности и индивидуальных свойств исследованных образцов для получения информативных спектров условия съемки подбирались конкретно для каждого образца: мощность излучения на выходе лазерного источника варьировалась от 5 до 25 мВт, диаметр фокального пятна на поверхности различных образцов имел размеры 10–40 мкм при увеличении 10′ и 5–15 мкм при увеличении 40′. Накопление сигнала осуществлялось в интервале от 1 до 3 с при усреднении по 10–200 экспозициям. Калибровка прибора проводилась по линии кристаллического кремния при 520 см⁻¹.

Инфракрасные (ИК) спектры образцов минералов группы содалита, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с КВг, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360-3800 см⁻¹ при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Спектры поглощения термически преобразованных образцов измерялись в УФ, видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах на отдельных зернах толщиной 0.7 мм с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировались с помощью радиоспектрометра Х-диапазона РЭ-1306.

Прогрев голотипного сапожниковита осуществлялся в муфельной печи на воздухе. Прогревы производились ступенчато, с шагом в 100 °C, при температурах от 500 до 800 °C. Время выдержки при каждой температуре составляло 30 минут. Облучение голотипного сапожниковита проводилось с помощью рентгеновской трубки с Pd-анодом при напряжении 25 кВ и токе 40 мА. Время облучения составило один час, что эквивалентно поглощенной дозе порядка 10⁴ Гр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Химический состав изученных в настоящей работе ловозерских фельдшпатоидов представительно отражен в табл. 2. В эту выборку вошли 27 из более чем сотни полученных нами точечных анализов, тогда как приведенная на рис. 5 диаграмма, показывающая соотношение в этих минералах хлора и серы, построена уже по данным всей совокупности анализов. На нее также нанесены результаты выполненных нами ранее (Chukanov et al., 2022а,б) анализов минералов ряда содалит—сапожниковит с северного склона г. Карнасурт.

Минералы ряда содалит—сапожниковит характеризуются устойчивым стехиометричным составом каркаса: атомное отношение Al : Si близко к 1 : 1, примесь железа незначительна — не более $0.05 a.\phi$. Fe (ан. 1–25 в табл. 2). Нозеан, в отличие от них, демонстрирует ощутимое преобладание Si над Al и в целом несколько более высокое содержание Fe (ан. 26–27 в табл. 2).

Среди внекаркасных катионов в минералах ряда содалит—сапожниковит резко преобладает натрий, а из катионов-примесей электронно-зондовым методом фиксируется по сути только калий, концентрация которого не поднимается выше 0.3 а.ф. Надо отметить, что содержание натрия в образцах с западного берега Сейдозера (ан. 1–16 в табл. 2), как и в образцах из Малиньитового карьера на северном склоне г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022a,б), устойчиво отклоняется в меньшую сторону от идеального значения, равного 8 а.ф. для суммы Na + K: оно находится в интервале 7.0–7.7 а.ф. Na. Это можно было бы попытаться объяснить миграцией Na под электронным зондом при анализе столь высоконатриевых минералов, однако из табл. 2 (ан. 17–18) видно, что фельдшпатоид в свежей ультраагпаитовой породе с глубоких шахтных горизонтов содержит ощутимо больше натрия (7.9–8.0 а.ф.) по сравнению с образцами, взятыми с поверхности. Вероятно, потеря некоторой части Na минералами группы содалита, обладающими микропористой структурой, происходит при выветривании, а для побывавших в костре образцов дополнительным фактором, способствовавшим этому, мог стать обжиг. Судя по тому, что концентрация натрия в изученных минералах никак не коррелирует с общим содержанием и соотношениями внекаркасных анионов (табл. 2), можно предположить, что компенсация возникающего при потере части Na⁺ дефицита положительного заряда происходит за счет нахождения части серы в составе анион-радикала S, ·-, который проявляется в КР-спектре в виде слабой полосы при 600 ± 5 см⁻¹ и характерной люминесценции, а также в виде сигнала в спектре ЭПР. В некоторых образцах, как показывают данные КР-спектроскопии, частичная компенсация дефицита положительного заряда может происходить за счет присутствия небольшого количества Н⁺ и/или H₂O⁺ (см. ниже).

Главной варьирующей величиной в этих минералах является отношение Cl : S. Полученные нами новые данные позволили существенно расширить представления о пределах изоморфных замещений в части внекаркасных анионов в природном ряду содалит—сапожниковит. Если ранее нами были для него эмпирически зафиксированы пределы $Cl_{1.11}(HS)_{0.84} - (HS)_{1.57}Cl_{0.38}$ (Chukanov et al., 2022б), то изучение новых образцов позволило расширить ряд в обе стороны: теперь он простирается от практически бессерного содалита до сапожниковита с составом внекаркасных анионов (HS)_{1.70}Cl_{0.24} (ан. 1–25 в табл. 2; рис. 5), или, в пересчете на мол. %, (HS)₈₈Cl₁₂. Образцы минерала из жильной пегматоидной породы, вскрытой подземным рудником

Карнасурт, почти точно отвечают середине этого ряда (ан. 17–18 в табл. 2; рис. 5). Какой-либо закономерной связи между величиной отношения CI: S и цветом фельдшпатоида не наблюдается, в т.ч. в обожженных в костре образцах.

Содержание примесной серы в наших образцах из Илимаусака (верховья фьорда Кангердлуарсук) мало: 0.06–0.07 мас. % S в содалите из науяита и 0.2 мас. % S — из науяит-пегматита.

Суммарное количество хлора и серы во всех анализах изученных нами минералов ряда содалит — сапожниковит достаточно близко к 2 а.ф.: оно не опускается ниже 1.85 а.ф. (см. табл. 2 и данные в статье (Chukanov et al., 20226)). Это указывает на то, что S-содержащий анион одновалентен (что хорошо видно и по наклону линии, вдоль которой располагаются точки на диаграмме, приведенной на рис. 5), а роль других химических компонентов в позиции внекаркасного аниона (в первую очередь речь могла бы идти о H— и C-содержащих группах) мала. Густота точек на диаграм-



Рис. 5. Соотношение хлора и серы (в а.ф. — атомах на формулу, рассчитанную на Si + Al + Fe = 12) в минералах ряда содалит — сапожниковит из разных проявлений в Ловозерском массиве: 1–2 — Малиньитовый карьер на северном склоне г. Карнасурт [1 — голотип сапожниковита (Chukanov et al., 2022a); 2 — другие образцы (Chukanov et al., 2022b)]; 3 — западный берег оз. Сейдозеро (обр. ИП Сейд-4925); 4–5 и 7–8 — подземный рудник Карнасурт (4 — ИП Кар-7734, 5 — ИП Кар-7671, 7 — ИП 8453, 8 — ИП 8429 и 8429а); 6 — пегматит Гакманитовый шток, г. Карнасурт (ИП 0246); 9–10 — г. Аллуайв (9 — ИП 9070, 10 — ИП 14125); 11 — цирк г. Сенгисчорр (ММФ М16444).

Fig. 5. The atomic CI:S ratio (for the formulae calculated based on Si+Al+Fe = 12 apfu) in sodalite-sapozhnikovite series minerals from different occurrences in the Lovozero complex: 1-2 – Malignite open pit at the northern slope of Mt. Karnasurt [1 – holotype sapozhnikovite (Chukanov et al., 2022a); 2 – other samples (Chukanov et al., 20226)]; 3 – western coast of the Seidozero lake; 4-5 and 7-8 – Karnasurt underground mine; 6 – Hackmanite Stock pegmatite, Mt. Karnasurt; 9-10 – Mt. Alluaiv; 11 – Sengischorr Cirque.

ме Cl : S (рис. 5) и существование синтетического бесхлорного (хотя и с некоторым дефицитом серы) аналога сапожниковита (Chukanov et al., 2022в) говорят за то, что изоморфный ряд содалит $Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2 -$ сапожниковит $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(HS)_2$ скорее всего является полным.

Ловозерский породообразующий нозеан (ан. 26-27 в табл. 2) заметно отличается по составу внекаркасных компонентов от минералов ряда содалит — сапожниковит. В нем ощутима примесь Са (до 0.08 а.ф.), но главные отличия заключаются в составе дополнительных анионов и содержании воды. Суммарное количество S и Cl в нозеане близко не к 2, а к 1 а.ф., что неудивительно в силу зарядовых ограничений: в отличие от содалита и сапожниковита, содержащих только (или главным образом) одновалентные анионы Cl⁻ и HS⁻, у нозеана резко преобладает двухвалентный сульфатный анион SO₄²⁻. Нозеан, кроме того, значительно беднее хлором (< 0.15 а.ф. Cl), чем все изученные образцы минералов ряда содалит — сапожниковит, и содержит, судя по данным ИК— и КР-спектроскопии, ощутимое количество молекул H₂O.

Важный вопрос, требующий четкого разрешения в нашем случае (и особенно существенный для обожженных на воздухе образцов с западного берега Сейдозера) — это доказательство отсутствия или незначительной роли окисленных, кислородсодержащих форм серы (SO₄²⁻, SO₂²⁻ и др.) в изучаемых минералах группы содалита. Основные доказательства здесь базируются на спектроскопических данных (см. ниже), однако и результаты электронно-зондового исследования полезны и наглядны. Речь идет о прямом определении содержания кислорода. Понимая, что точность электронно-зондового метода для кислорода ниже относительно более тяжелых элементов, мы тем не менее можем сделать определенные надежные выводы из этих данных. Полученные для кислорода результаты дают цифры в узком диапазоне 24.02-24.55 а.ф. О (ан. 1–25 в табл. 2), что достаточно близко к идеальному для минералов с бескислородными S-содержащими группами значению 24 а.ф. Нетрудно рассчитать, что если бы сера находилась в основном в виде сульфитных или тем более сульфатных групп, то атомное количество кислорода, связанного с ней, превышало бы ее количество соответственно в 3 или 4 раза, т.е. для образцов с S > 1 а.ф. мы определенно наблюдали бы не менее 27 а.ф. О. Отметим также, что: (1) измеренное содержание кислорода в наших анализах не возрастает закономерно с увеличением отношения S: Cl; (2) суммы анализов с измеренным содержанием кислорода стабильно близки к 100 мас. % (ан. 1-25 в табл. 2). Все это говорит о том, что подавляющая часть серы в изученных минералах находится в бескислородной форме. Небольшое (до 0.55 а.ф.) превышение содержания измеренного кислорода над идеальным значением 24 а.ф. может объясняться, помимо аналитической погрешности, присутствием некоторого количества ОН- и/или молекулярной воды, как это было установлено для голотипного сапожниковита (Chukanov et al., 2022a), а также тем, что незначительная часть серы все же находится в составе сульфатных групп (см. ниже).

Весьма показательны в этом отношении результаты определения кислорода в нозеане (ан. 26–27 в табл. 2), образцы которого находились в тех же препаратах и анализировались в аналогичных условиях. Измеренное содержание кислорода в нем намного выше (30.2–30.6 а.ф.) по сравнению с минералами ряда содалит — сапожниковит, что четко говорит вкупе со спектроскопическими данными о нахождении серы в сульфатной форме, а также о присутствии воды.

РАЗМЕРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ

Данные о размерах (параметр *a* и объем) кубических элементарных ячеек для изученных образцов приведены в табл. 3. Хорошо видно, что образцы разбиваются на две группы. К первой группе относятся те, у которых величина параметра *a* колеблется в пределах 8.88–8.95 Å, тогда как у образцов второй группы $a \approx 9.07$ Å. Все «свежие», т.е. не подвергшиеся какому-либо воздействию (термическому, радиационному) образцы минералов ряда содалит—сапожниковит (№ 1, 2, 5, 7–9 в табл. 3), характеризуются величиной a = 8.88 - 8.925 Å, тогда как прогретые или облученные попадают в верхнюю часть диапазона первой группы (a = 8.93 - 8.95 Å: № 3 и 6 в табл. 3) или во вторую группу (a = 9.074 Å: № 4 в табл. 3). Среди «свежих» образцов минералов ряда содалит— сапожниковит минимальными размерами элементарной ячейки обладают самые бедные серой ($a \approx 8.89$ Å: № 7 и 8 в табл. 3), а у высокосернистого содалита и у сапожниковита ячейка немного увеличена (a = 8.905 - 8.925 Å: № 1, 2, 5 и 9 в табл. 3).

Прослеживается отчетливая корреляция между размерами элементарной ячейки и окраской минерала. Так, для обожженных в костре образцов усиление густоты цвета и рост в нем доли синей составляющей сопровождают ощутимое увеличение параметра ячейки *а* (8.91 → 8.95 → 9.07 Å для № 2 → 3 → 4 в табл. 3). Размеры элементарной ячейки голубого фельдшпатоида, окаймляющего Th-содержащий стенструпин в пегматоидной жиле, вскрытой подземной выработкой на г. Карнасурт, тоже увеличены (хотя и не настолько) по сравнению с бесцветным минералом практически такого же валового состава, находящимся на удалении от стенструпина: $a = 8.92 \rightarrow$ 8.93 Å для № 5 → 6 в табл. 3. Ниже показано, что синий цвет у обожженного в костре и голубой — у контактирующего со стенструпином фельдшпатоидов, как и относительно большие размеры их элементарных ячеек, связаны с присутствием более крупного по сравнению с HS⁻ анион-радикала S_3^{*-} . Группа S_3^{*-} имеет V-образную конфигурацию и две эквивалентные связи S–S длиной около 2.02 Å, угол между которыми составляет 114–116° при нахождении в газовой фазе (Steudel, Chivers, 2019). В продуктах изменения сапожниковита величина этого угла, согласно оценке Хоффманна по данным ЭПР, может лежать в интервале $112-114^{\circ}$ (см. Hoffmann et al., 2012; Chukanov et al., 2022a).

Ко второй группе, помимо густо-синего обожженного в костре минерала ряда содалит — сапожниковит, относится нозеан (a = 9.07 Å: № 10 в табл. 3). Такое значение параметра элементарной ячейки типично для нозеана в целом, ну а то, что оно существенно больше, чем у содалита и сапожниковита, связано с присутствием в нозеане в качестве главного внекаркасного аниона тетраэдрических групп SO₄²⁻, заметно более крупных по сравнению с Cl⁻ и HS⁻ (Минералы, 2003; Chukanov et al., 2022а,б).

Таблица 3. Параметр (*a*) и объем (*V*) кубической элементарной ячейки фельдшпатоидов ряда содалит—сапожниковит и продуктов их преобразований (1–9), а также нозеана (10) из Ловозерского массива

| № п/п | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|--------------|
| № об- разца | | И | П Сейд-49 | 25 | ИП Кар- 7734 | ИП Кар- 7671 | ИП 8453 | ИП 0246 | ИП 8429 | ММФ 69944 |
| <i>a</i> , Å | 8.9146(1) | 8.908(4) | 8.945(4) | 9.074(10) | 8.923(3) | 8.929(2) | 8.887(2) | 8.888(3) | 8.906(2) | 9.070(3) |
| <i>V</i> , Å ³ | 708.45(2) | 706.8(5) | 715.7(4) | 747(1) | 710.4(4) | 712.0(2) | 702.0(3) | 702.0(4) | 706.5(3) | 746.3(5) |

Table 3. Parameter (a) and volume (V) of cubic unit cell of sodalite—sapozhnikovite series feldspathoids and products of their transformations (1-9) and nosean (10) from the Lovozero complex

Примечание. 1 — голотип сапожниковита, северный склон г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022а), остальные — данные настоящей работы. В образце ИП Сейд-4925: 2 — прозрачный бледно-желтоватый кристалл с оранжевой люминесценцией, 3 — нелюминесцирующий прозрачный яркий зеленый кристалл, 4 — нелюминесцирующий слабо просвечивающий темно-синий кристалл.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектры минералов ряда содалит—сапожниковит, а также продуктов их обжига в костре (рис. 6; см. также: Chukanov et al., 2022a, б), отличаются от ИК-спектров сульфатсодержащих минералов группы содалита (нозеана, гаюина, лазурита и др.) отсутствием или низкой интенсивностью полос валентных и деформационных колебаний SO_4^{2-} в диапазонах 1129—1140 и 610—620 см⁻¹ соответственно. Другой особенностью ИК-спектров минералов ряда содалит — сапожниковит и продуктов их обжига (отличающей их от минералов группы содалита из лазуритоносных метасоматитов и эффузивных комплексов) является отсутствие в ИК-спектрах полосы антисимметричных валентных колебаний молекулы CO_2 (при 2341—2343 см⁻¹), что говорит о восстановительных условиях кристаллизации (см. ниже).

ИК-спектр зеленовато-желтого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925 практически идентичен спектру голотипного сапожниковита. В частности, он содержит полосу валентных колебаний аниона HS[–] при 2556 см^{–1}, которая характеризуется очень низким коэффициентом экстинкции (Chukanov et al., 2022а) и имеет настолько малую интенсивность (менее 0.1% от интенсивности наиболее сильной полосы колебаний каркаса при ~980 см^{–1}), что на полной спектрограмме, приведенной в обычном



Рис. 6. ИК-спектры нозеана из нозеанового санидинита палеовулкана Лаахерского озера (Айфель, Германия) (1), густо-синего фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре (2), зеленовато-желтого фельдшпатоида из того же образца (3) и лазурита из месторождения Сар-и Санг (Афганистан) (4). На вставке — увеличенная область колебаний HS⁻ в спектре 3.

Fig. 6. IR spectra of (1) nosean from nosean sanidinite of the Laach Lake paleovolcano, Eifel, Germany, (2) deep blue feldspathoid from sample $\Pi\Pi$ Ce μ -4925 heated in bonfire, (3) greenish-yellow feldspathoid from the same sample, and (4) lazurite from the Sar'e Sang deposit, Afghanistan. The inset shows enhanced fragment of IR spectrum No. 3 in the range of HS⁻ vibrations.



Рис. 7. Нескорректированные по базовой линии КР-спектры сапожниковита (обр. ИП 14125) (1), желтозеленого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре (2), и «классического» содалита-гакманита (обр. ИП 0246) (3). Штриховой линией показан спектр фотолюминесценции сапожниковита при возбуждении 405 нм в координатах, смещенных на волновое число, соответствующее длине волны 532 нм лазера, использованного для съемок КР-спектров.

Fig. 7. Uncorrected (in part of baseline) Raman spectra of (1) sapozhnikovite (sample ИП 14125), (2) yellowgreen feldspathoid from sample ИП Сейд-4925 heated in bonfire, and (3) «classic» sodalite-hackmanite (sample ИП 0246). The photoluminescence spectrum of sapozhnikovite is shown in Raman shift coordinates for Raman excitation laser 532 nm by dashed line.

масштабе, она просто не видна, а становится заметной лишь при большом увеличении (рис. 6).

В целом ИК-спектры менее чувствительны к содержанию различных бескислородных S-содержащих групп, чем КР-спектры, поэтому дальнейшая дискуссия о природе этих групп в минералах ряда содалит—сапожниковит и продуктах их радиационных и термических преобразований основана в основном на данных КР-, ЭПР— и оптической спектроскопии.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

При интерпретации КР-спектров изученных образцов (табл. 4) мы опирались на данные опубликованных ранее работ (Eckert, Steudel, 2003; Steudel, 2003; Wong, Steudel, 2003; Ling et al., 2011; Hettmann et al., 2012; Steudel, Chivers, 2019; Rejmak, 2020; Chukanov et al., 2020a, 6, 2022a-д; Sapozhnikov et al., 2021, 2023).

Сначала несколько замечаний о люминесценции. На рис. 7 приведены нескорректированные по базовой линии КР-спектры «классического» содалита-гакманита из Гакманитового штока (обр. ИП 0246), сапожниковита с г. Аллуайв (обр. ИП 14125)







Рис. 9. КР-спектры голотипного образца сапожниковита (1) и продуктов обжига в костре минерала ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Сейд-4925) — желто-зеленого (2) и синего (3). Для сравнения приведен спектр лазурита из месторождения Сар-и Санг, Афганистан (4).

Fig. 9. Raman spectra of (1) holotype sapozhnikovite, (2) yellow-green feldspathoid from sample ИП Сейд-4925 heated in bonfire, and (3) deep blue feldspathoid from the same sample. Raman spectrum of lazurite from Sar'e Sang, Afghanistan (4) is given for comparison.

и желто-зеленого фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, подвергшегося обжигу в костре. В них проявляется отчетливая люминесценция в виде суперпозиции широких полос в диапазоне 1600-3700 см⁻¹, относящаяся к S₂⁻⁻ (Chukanov et al., 2020б, 2022б, в, 2023). Для наглядности на рис. 7 также приведен (штриховой линией) спектр фотолюминесценции, обусловленной S, - при возбуждении, близком к максимуму полосы поглощения S₂^{•-} (405 нм). Плечо в КР-спектрах в области 3100–3700 см⁻¹ связано с наличием колебательной структуры в спектрах фотолюминесценции, которая слабо проявляется при температурах выше 77 К. В КР-спектре гакманита наблюдается только плечо в области 3100-3700 см⁻¹, интенсивность которого существенно меньше, чем в спектре сапожниковита. Это может быть обусловлено тем, что исследуемый гакманит исходно имел сиреневую окраску, связанную с полосой поглощения в области 540 нм. Присутствие этой полосы приводит к поглощению свечения S₂^{•−} и искажению спектра люминесценции (Радомская и др., 2020). В спектрах зерен обожженного фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925, имеющих синюю окраску разной интенсивности, как и в спектрах синих минералов ряда лазурит-гаюин из лазуритоносных метасоматитов, люминесценция проявляется незначительно или вовсе не наблюдается.

КР-спектры на рис. 8—10 даны уже с коррекцией базовой линии с целью исключения вклада люминесценции.

Спектры минералов ряда содалит—сапожниковит различаются между собой преимущественно интенсивностью узкой полосы валентных колебаний аниона HS⁻ в области 2551–2554 см⁻¹ (рис. 8). Часто они содержат слабые широкие полосы O–H-валентных колебаний в диапазонах 3100–3200 и 3380–3420 см⁻¹, предположительно относящиеся к ионам оксония H₃O⁺ и молекулам воды соответственно, а также слабую полосу S₂⁻⁻ при 600 ± 5 см⁻¹. Остальные полосы в KP-спектрах этих минералов относятся к деформационным и валентным модам кластеров [(Cl,HS)Na₄]³⁺ (в интервалах 260–266 и 459–464 см⁻¹ соответственно) и к колебаниям AlSiO-каркаса. Спектр породообразующего гакманита из содалитового сиенита (обр. ММФ M16444) идентичен спектру гакманита из пегматита Гакманитовый шток (кривая 2 на рис. 8), а в спектры идентичны спектру бессерного содалита из Вишневых гор (кривая 3 на рис. 8).

На рис. 9 приведены КР-спектры голотипного сапожниковита и продуктов обжига в костре минералов ряда содалит—сапожниковит. В спектрах фельдшпатоидов из образца, подвергшегося обжигу, присутствует характерный набор полос, относящихся к основным (деформационным и валентным) модам, обертонам и комбинационным модам анион-радикала S₃^{•–} (см. табл. 4). Эти полосы аналогичны тем, что наблюдаются в спектре лазурита (Sapozhnikov et al., 2021), но смещены в область более высоких частот, особенно у желто-зеленой разности (спектр 2 на рис. 9), что может быть связано с нахождением группы S₃^{•–} в относительно стесненных условиях — в кубооктаэдрической полости у минералов ряда содалит—сапожниковит, имеющих меньший по сравнению с SO₄^{2–}-содержащими членами группы содалита параметр элементарной ячейки: *a* = 8.91–8.95 Å (табл. 3).

Слабая полоса при 600 ± 5 см⁻¹ в КР-спектрах сапожниковита относится к анион-радикалу $S_2^{,-}$, который выступает центром люминесценции, проявляющейся в виде широкой полосы около 3000 см⁻¹ (см. рис. 7), а также желтым хромофором (Chukanov et al., 20226,г,д). В КР-спектре желто-зеленого продукта обжига полоса $S_2^{,-}$ становится более сильной и смещается до 597 см⁻¹ (рис. 9), а максимум люминесценции сдвигается к более низким частотам (~2600 см⁻¹ – см. рис. 7). Очевидно, окраска этого образца связана с присутствием сразу двух хромофоров — синего $S_3^{,-}$ и желтого $S_2^{,-}$. Широкая и относительно интенсивная полоса с максимумом при 2231 см⁻¹ в

| Рамановский сдвиг (см ⁻¹) | Отнесение полос |
|---------------------------------------|---|
| 210–290w | Низкочастотные решеточные моды |
| 219-223 | <i>Транс</i> - S_4 или S_4^{2-} (деформационная мода) |
| 254-265 | S ₃ ^{•-} деформационная мода (v ₂) |
| 262 | Деформационные колебания S ₅ ²⁻ |
| 260-266 | Деформационные колебания кластеров [ClNa ₄] и [(HS)Na ₄] |
| 283–294w | Комбинация решеточных мод с участием Na ⁺ или деформационные колеба- ния молекулы S ₆ |
| 298 | Деформационные колебания S ₄ |
| 327–332w | Смешанные валентно-деформационные колебания μc -S $_4$ (мода v_4) |
| 380 | Смешанные валентно-деформационные колебания μc -S $_4$ (мода ν_3) |
| 409-417 | Деформационные колебания алюмосиликатного каркаса |
| 413-422 | Валентные колебания S_5^{2-} (конформер 1, мода 1) |
| 435 | Валентные колебания S_5^{2-} (конформер 2, мода 1) |
| 436-447 | Деформационные колебания SO ₄ ^{2–} [мода $E(v_2)$] и/или деформационные колебания δ [O–Si(Al)–O] |
| 454-466 | Валентные колебания S_5^{2-} (мода 1) |
| 459-464 | Валентные колебания кластеров [ClNa ₄] и [(HS)Na ₄] |
| 477-481 | Валентные колебания молекулы S ₆ и/или смешанная мода v ₄ <i>транс</i> -S ₄ или <i>транс</i> -S ₄ ^{2–} |
| 485 | Валентные колебания AlF ₆ |
| 503 | Деформационные колебания четырехчленных колец тетраэдров в алюмоси- ликатном каркасе |
| 543-550s | S ₃ ^{•–} симметричная валентная мода (v_1) и/или валентные колебания AlF ₆ |
| 578–585sh | $S_3^{\bullet-}$ антисимметричная валентная мода (v ₃) и/или валентные колебания $S_2^{\bullet-}$ |
| 604-607 | Валентные колебания $S_2^{\bullet-}$ |
| 594-605 | Валентные колебания кластера [(S ^{2–})Na ₄] |
| 615-673 | Трансляционная мода HF? |
| 611 | Обертон решеточной моды с участием Na ⁺ |
| 613-625 | Деформационные колебания SO_4^{2-} [мода $F_2(v_4)$] |
| 645 | Симметричные валентные колебания μc -S $_4$ [мода А $_1(v_1)$] |
| 649-652 | Симметричные валентные колебания гош-S $_4$ [мода $A_1(v_1)$] |
| 667–684w | Симметричные валентные колебания <i>транс</i> - S_4 [мода $A_1(v_1)$] |
| 732 | Смешанные колебания алюмосиликатного каркаса |
| 802-814 | $S_{3}^{\bullet-}$ комбинационная мода ($v_{1} + v_{2}$) |
| 975-990 | Симметричные валентные колебания SO_4^{2-} [мода $A_1(v_1)$] |

Таблица 4. Отнесение полос в KP-спектрах минералов групп содалита и канкринита Table 4. Assignment of bands in Raman spectra of sodalite- and cancrinite-group minerals

ПЕКОВ и др.

| Рамановский сдвиг (см ⁻¹) | Отнесение полос |
|---------------------------------------|---|
| 970–1071w | Валентные колебания алюмосиликатного каркаса |
| 1058 | CO ₃ ²⁻ симметричные валентные колебания |
| 1074 | Либрация HF? |
| 1084-1098 | Обертон S ₃ $(2 \times \nu_1)$ |
| 1135–1152w | Асимметричные валентные колебания SO ₄ ^{2–} [мода $F_2(v_3)$ mode] и/или обертон S ₂ ^{•–} (2 × v ₁) |
| 1160—1166w | Обертон $S_2^{\bullet-} (2 \times v_1)$? |
| 1271-1279w | СО ₂ резонанс Ферми |
| 1335 | Обертон антисимметричной валентной моды <i>цис</i> -S $_4$ (2 × v $_3$) |
| 1340 | Симметричные С–О-валентные колебания молекул СО ₂ , участвующих в сильных диполь-дипольных взаимодействиях с молекулами H ₂ O |
| 1349-1350 | H ⁺ трансляционная мода |
| 1351-1363 | $S_{3}^{\bullet-}$ комбинационная мода (2v ₁ + v ₂) |
| 1381 | CO ₂ резонанс Ферми |
| 1442w | СО ₃ асимметричные валентные колебания |
| 1632-1642 | $S_3^{\bullet-}$ обертон (3 \times v ₁) |
| 1894–1908w | $S_3^{\bullet-}$ комбинационная мода (3 × v ₂ + v ₁) |
| 2168-2188 | $S_3^{\bullet-}$ обертон (4 × ν_1) |
| 2420-2450w | ${f S_3}^{ullet-}$ комбинационная мода (4 $	imes$ ν $_2$ + ν $_1$) |
| 2553-2581 | HS [–] валентные колебания |
| 2691 | <i>цис</i> -S ₄ антисимметричные валентные колебания (4 $	imes$ v ₃) |
| 2712–2730w | $S_3^{\bullet-}$ обертон (5 \times v_1) |
| 2904 | CH ₄ валентные колебания |
| 2975w | $S_{3}^{\bullet-}$ комбинационная мода (5 $	imes$ v $_{1}$ + v $_{2}$) |
| 3242-3257w | $S_3^{\bullet-}$ обертон (6 × v_1) |
| 3100-3250 | Н ₃ О ⁺ валентные колебания |
| 3380-3600 | Н ₂ О валентные колебания |
| 3796 | $S_3^{\bullet-}$ обертон (7 × ν_1) |

КР-спектре этого образца может быть результатом суперпозиции комбинационной моды S_3^- и полосы колебаний иона H^+ , образующего прочные водородные связи. Широкие полосы в диапазоне 3000–3500 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям H_2O и/или H_3O^+ .

Протон (H⁺) в образце ИП Сейд-4925 мог образоваться в результате диссоциации гидросульфид-иона HS⁻ на H⁺ и S²⁻. Валентные колебания кластера [SNa₄]²⁺, замещающего кластер [(HS)Na₄]³⁺, могут давать вклад в полосу при 597 см⁻¹, однако

отсутствие полосы в области деформационных колебаний кластера [SNa₄]²⁺ (около 400 см⁻¹) говорит о том, что этот вклад незначителен. Относительно слабая полоса при 2555 см⁻¹ свидетельствует о том, что группы HS⁻ в желто-зеленом минерале частично сохранились.

КР-спектр густо-синего продукта обжига фельдшпатоида из обр. ИП Сейд-4925 близок к спектру лазурита (рис. 9). Все полосы, наблюдающиеся в обоих спектрах (за исключением плеча при 586 см⁻¹ в спектре 3 на рис. 9, относящегося к S₂^{•-}), связаны с колебаниями S₃^{•-}. Эти полосы также смещены к высоким частотам по сравнению с аналогичными полосами у лазурита. Однако эти сдвиги в спектре густо-синего фельдшпатоида (спектр 3 на рис. 9) меньше, чем в случае желто-зеленой разности (спектр 2 на рис. 9), что может быть связано с заметно увеличенным параметром элементарной ячейки у густо-синих кристаллов ($a \approx 9.07$ Å) относительно желто-зеленых (a = 8.91-8.95 Å): табл. 3. Столь значительное увеличение размера ячейки, несомненно, связано с резким ростом концентрации групп S₃^{•-}, имеющих линейный размер даже больший, чем у тетраэдров SO₄.

На рис. 10 приведены КР-спектры бесцветного и голубого фельдшпатоидов ряда содалит—сапожниковит, ассоциирующих с высокоториевым стенструпином-(Се). КР-спектр бесцветного минерала (обр. ИП Кар-7734) соответствует сапожниковиту, тогда как спектр ярко-голубого минерала (обр. ИП Кар-7671), образующего кайму вокруг стенструпина (рис. 4), близок к спектру синего продукта обжига фельдшпато-ида из обр. ИП Сейд-4925 (спектр 3 на рис. 9).

Бо́льшая часть наблюдаемых в КР-спектре окружающей стенструпин голубой каймы (спектр 2 на рис. 10) полос относится к основным и комбинационным модам и обертонам анион-радикала $S_3^{\bullet-}$, а слабая полоса при 2553 см⁻¹ — к аниону HS⁻,



Рис. 10. КР-спектры бесцветного (обр. ИП Кар-7734) (1) и ярко-голубого (обр. ИП Кар-7671) (2) фельдшпатоидов из ассоциации с высокоториевым стенструпином-(Се), рудник Карнасурт. Fig. 10. Raman spectra of (1) colourless (sample ИП Кар-7734) and (2) bright blue (sample ИП Кар-7671) feldspathoids associated with Th-rich steenstrupine-(Ce), Karnasurt mine.


Рис. 11. Спектр оптического поглощения подвергшегося обжигу в костре промежуточного члена ряда содалит — сапожниковит (обр. ИП Сейд-4925), измеренный при комнатной температуре. Fig. 11. Optical absorption spectrum, measured at room temperature, of an intermediate member of the sodalite—sapozhnikovite series heated in bonfire (sample ИП Сейд-4925).

который здесь уже, в отличие от бесцветного минерала (спектр 1 на рис. 10), не контактирующего со стенструпином, остается только в виде небольшой примеси. Полосы [(HS,Cl)Na₄]³⁺ у голубого минерала более слабые, чем в КР-спектрах «нормальных» минералов ряда содалит — сапожниковит, а полоса $S_2^{\bullet-1}$ при 592 см⁻¹, напротив, более интенсивна и смещена в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой у них. Последнее, как и в случае образцов, подвергшихся термическому воздействию, может быть связано с несколько увеличенным (по сравнению с исходным минералом ряда содалит—сапожниковит) параметром элементарной ячейки (№ 5 и 6 в табл. 3). Очевидно, по аналогичной причине полосы $S_3^{\bullet-}$ в этом спектре существенно смещены в высокочастотную область по сравнению с соответствующими полосами у лазурита, имеющего больший параметр элементарной ячейки. Отнесение узкого пика при 2252 см⁻¹ проблематично. Возможно, он отвечает валентным колебаниям молекул СО, рамановский сдвиг у которых для газовой фазы равен 2150 см⁻¹, но стерические затруднения в твердой фазе или донорно-акцепторные взаимодействия с анион-радикалами могли стать причиной сильного смещения этой полосы.

СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ, УФ— И БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТЯХ

В голотипном образце сапожниковита в спектре оптического поглощения наблюдалась широкая полоса с максимумом в области 375 нм, обусловленная присутствием анион-радикалов $S_2^{\bullet-}$ (Chukanov et al., 2022а). Именно с ними предположительно связана и желтоватая окраска этого образца, усиливающаяся при умеренном (500–600 °C) нагреве. После прогрева выше 700 °C или облучения рентгеновской трубкой образцы приобретают синюю окраску. В спектре оптического поглощения при этом появляется широкая полоса с максимумом в области 595 нм (рис. 11). Подобные полосы поглощения присутствуют в спектрах ряда голубых и синих минералов групп содалита и канкринита, содержащих группу $S_3^{\bullet-}$. Они имеют максимум при 593 нм в спектрах афганита и кианоксалита (Chukanov et al., 2022г), при 600 нм — лазурита, гаюина и нозеана (Chukanov et al., 2022в) и при 590 нм — баллираноита (Chukanov et al., 2023). Таким образом, при нагреве до температур около 700 °С и выше в сапожниковите происходит образование анион-радикалов $S_3^{\bullet-}$, являющихся сильным синим хромофором.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭПР

В спектре ЭПР голотипного образца сапожниковита наблюдалась широкая полоса (т.н. полоса А: Chukanov et al., 2022а). При рентгеновском облучении голотипного сапожниковита интенсивность этой полосы не изменяется, однако появляется слабый сигнал с g-фактором 2.044 (рис. 12, кривая 1 и вставка), который далее будет обозначаться как полоса Б.

В результате нагрева голотипного сапожниковита в муфельной печи при температурах выше 700 °С интенсивность полосы А в спектре ЭПР возрастает, и в этой полосе проявляется несколько компонент (с $g_1 = 2.25, g_2 = 2.1$ и $g_3 = 1.98$). Также растет интенсивность полосы Б с g-фактором 2.044 (рис. 12, кривая 2). При нагревании



Рис. 12. Спектры ЭПР голотипного сапожниковита, облученного рентгеновской трубкой (кривая 1), голотипного сапожниковита, прогретого до 700 °С в муфельной печи на воздухе (кривая 2), и синего фельдшпатоида из подвергшегося обжигу в костре образца ИП Сейд-4925 (кривая 3). Вертикальными штриховыми линиями показана область, где находится сигнал от анион-радикалов $S_2^{\bullet-}$, штрихпунктирной линией — сигнал от анион-радикалов $S_3^{\bullet-}$, пунктирной линией — сигнал от стандарта дифенилпикрилгидразила (узкая полоса).

Fig. 12. ESR spectra of holotype sapozhnikovite irradiated with an X-ray tube (curve 1), holotype sapozhnikovite heated to 700 °C in a muffle furnace in air (curve 2), and blue feldspathoid from sample $M\Pi$ Ceäд-4925 heated in bonfire (curve 3). The vertical dashed lines show the region where the signal from S₂^{•-} radical anions is located, the dashed line shows the signal from S₃^{•-} radical anions, and the dotted line shows the signal from the diphenylpicrylhydrazyl standard (narrow band).

выше 800 °С интенсивность ЭПР сигнала полосы А уменьшается, а интенсивность полосы Б продолжает увеличиваться (рис. 12, кривая 3).

На основании ранее проведенных исследований (Chukanov et al., 2022a, б, г) полоса А отнесена к анион-радикалам S_2^{*-} , а полоса Б — к анион-радикалам S_3^{*-} . Таким образом, группы S_3^{*-} образуются в минералах ряда содалит — сапожниковит как при прогреве до 700 °C и выше, так и при рентгеновском облучении, тогда как содержание групп S_2^{*-} возрастает при умеренном прогреве (500–600 °C) этих фельдшпатоидов, а затем при нагревании до температур выше 800 °C уменьшается.

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЫ В МИНЕРАЛАХ РЯДА СОДАЛИТ—САПОЖНИКОВИТ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В рамках настоящей работы комплексно исследованы образцы минералов ряда содалит—сапожниковит, подвергшиеся воздействию как термическому — лабораторному (прогрев голотипного сапожниковита) и непреднамеренному антропогенному (обр. ИП Сейд-4925, обожженный в костре), так и радиационному — лабораторному (облучение голотипного сапожниковита с помощью рентгеновской трубки) и природному (обр. ИП Кар-7671, непосредственно контактировавший в течение многих миллионов лет с сильно радиоактивным минералом — богатым Th стенструпином).

Как показывают KP-спектры (рис. 9 и 10), концентрация аниона HS^{-} в минерале при нагревании или облучении снижается, и в итоге он исчезает, а сера переходит в полисульфидную форму — сначала S₂^{•-}, а затем S₃^{•-}, что подтверждается данными оптической спектроскопии (рис. 11) и спектроскопии ЭПР (рис. 12). Хорошим индикатором этих трансформаций служит цвет фельдшпатоида. Во всех случаях термическое или радиационное воздействие приводит в итоге к появлению синей или голубой окраски, порождаемой хромофором S₃⁻. При постепенном нагревании видно, что сначала появляется желтая окраска, вызванная хромофором S_2^{+} , а затем она постепенно уступает место синей: между «желтой» и «синей» стадиями наблюдается промежуточная «зеленая», когда одновременно присутствуют в ощутимых количествах S₂^{•-} и S₃^{•-}. Отметим, что факт возникновения при нагревании зеленой и синей «термоокраски» у ловозерского гакманита был впервые установлен более 80 лет назад (Воробьева, 1943). Окисления серы до S⁴⁺ или S⁶⁺ нами не зафиксировано ни в одном случае, даже при нагревании на воздухе, а происходит только полимеризация — переход от моносульфидной формы HS⁻ к полисульфидным группам S₂ и затем S₃, что сопровождается поэтапным увеличением параметра элементарной ячейки.

Отдельного внимания заслуживает изображенный на рис. 4 образец из подземного рудника Карнасурт. Он ярко демонстрирует ранее неизвестный в природе механизм радиационно-индуцированного преобразования одного минерала в другой: бесцветный сапожниковит приблизительного состава $Na_{8.0}[Al_{6.05}Fe_{0.05}Si_{5.9}O_{24}][(HS)_{1.}$ $_{0}Cl_{0.9}]$ (ан. 17 в табл. 2; спектр 1 на рис. 10) трансформируется в ярко-голубой минерал, где, судя по KP-спектру (спектр 2 на рис. 10) и учитывая содержание кислорода (ан. 18 в табл. 2), резко преобладающей формой серы становится S_{3}^{-} . Упрощенная (без учета малых компонентов) формула этого голубого минерала (обр. ИП Кар-7671) может быть записана как $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}][Cl,(S_{3})]$. В соответствии с общими правилами минералогической номенклатуры он должен рассматриваться как сильно обогащенная S_{3}^{-} разновидность содалита. По этому кристаллохимическому признаку она родственна лазуриту, а точнее промежуточному члену ряда лазурит $Na_{7}Ca[Al_{6}Si_{6}O_{24}][(SO_{4})S_{3}] \cdot H_{2}O$ — гаюин $Na_{6}Ca_{2}(Al_{6}Si_{6}O_{24})(SO_{4})_{2}$ (Sapozhnikov et al., 2021; Chukanov et al., 2022в). В отличие от полисульфидсодержащих фельдшпатоидов из образца ИП Сейд-4925, возникших в результате антропогенного процесса — обжига в костре, голубой минерал в образце ИП Кар-7671 имеет чисто природное происхождение и, таким образом, может с полным правом рассматриваться как новая минеральная разновидность — аномально богатый компонентом S_3^{*-} содалит.

Эта необычная для природного содалита кристаллохимическая особенность обогащение анион-радикалом S₃⁻⁻ — обусловлена экзотическим радиогенным происхождением. Из того, что кайма голубого фельдшпатоида вокруг радиоактивного минерала — Th-содержащего стенструпина — тонкая (0.1 мм: рис. 4), а окружает ее уже неизмененный сапожниковит, можно предположить, что радиационное преобразование происходило как под воздействием альфа-излучения непосредственно вблизи области контакта, так и гамма-излучением в объеме зерна (энергия гамма-квантов находится в широком диапазоне от 80 кэВ — характеристическое излучение радиоактивного свинца, до 2615 кэВ). Характерными изотопами, образующимися в результате распада ²³²Th и находящимися в равновесии с другими продуктами распада, которые испускают гамма-излучение, являются ²⁰⁸Tl, ²¹²Pb, ²²⁸Ac. Тем не менее нельзя исключать и влияния на окраску поглощенных альфа-частиц, особенно на контакте со стенструпином. Альфа-распадом характеризуется как сам ²³²Th, так и наиболее значимые промежуточные продукты его распада, короткоживущие изотопы ториевого ряда — ²²⁸Th, ²²⁴Ra, ²²⁰Rn (торон), ²¹⁶Po (см. Lederer et al., 1968). Поскольку Ловозерский массив имеет позднедевонский возраст (Когарко и др., 1983), то можно предположить, что радиационное воздействие на наш фельдшпатоид продолжалось более 300 млн лет.

Основываясь на комплексе спектроскопических, электронно-зондовых и рентгенографических данных, термические превращения внекаркасных компонентов в минералах ряда содалит — сапожниковит можно в целом описать так: $HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$; $\frac{1}{2}O_2 + HS^- \rightarrow S_2^{--} + OH^-$; $3S_2^{--} \rightarrow 2S_3^{--} + e^-$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, где $e^- -$ электрон. Аналогичные процессы протекают при облучении этих минералов излучением высокорадиоактивного минерала (в природе: вероятно, за продолжительное геологическое время) или рентгеновским излучением (в лабораторных условиях: за короткое время). Полученные нами данные подтверждают сделанный ранее вывод о том, что именно анион-радикал S₃⁻⁻ является наиболее стабильной из полисульфидных групп, причем не только во флюидной фазе (Pokrovski, Dubrovinsky, 2011; Jacquemet et al., 2014; Pokrovski, Dubessy, 2015), но и в кристаллах (Chukanov et al., 2022в, 2023).

Нельзя исключить, что синие, зеленые или желтые, окрашенные хромофорами S_3^{-} и/или S_2^{-} разновидности S-содержащих фельдшпатоидов, и в других геологических объектах иногда могут иметь не первичную, а вторичную природу окраски, если исходно в этих минералах содержался хотя бы в небольшом количестве гидросульфидный анион HS⁻, а потом породы с ними подверглись прогреву. Поскольку сильный вторичный разогрев наиболее типичен для вулканических систем, то весьма вероятным этот механизм окрашивания представляется для фельдшпатоидов из щелочных эффузивных пород, а также из ксенолитов соответствующего состава, оказавшихся в лаве или среди горячего пирокластического материала. Возможно, именно такую природу окраски имеет ярко-синий лазурит из силикатно-карбонатных ксенолитов в молодых вулканитах Альбанских холмов близ Рима в Италии, химический состав которого приведен в работе (Federico, Peccerillo, 2002).

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА ВНЕКАРКАСНЫХ АНИОНОВ В ИЗУЧЕННЫХ МИНЕРАЛАХ

Как видно из рис. 5 и 8, содалит и сапожниковит образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и связанных с ними пегматитах Ловозерского массива непрерывный изоморфный ряд, в котором величина отношения Cl : HS варьирует очень широко — от $Cl_{100}(HS)_0$ как минимум до $Cl_{12}(HS)_{88}$. Именно гидросульфидный анион оказался в Ловозере главной формой нахождения примесной серы в собственно

содалите, включая его широко распространенную здесь и широко известную благодаря своему эффектному фотохромизму разновидность — гакманит. Изоморфизм $HS^- \rightarrow Cl^-$ изовалентный, что, вероятно, облегчает замещение по сравнению с предполагавшейся ранее схемой $S^{2-} + \Box \rightarrow 2Cl^-$, не говоря уже о замещении Cl^- на существенно более крупный анион SO_4^{2-} . Примесь хлора в ловозерском нозеане мала (ан. 26–27 в табл. 2), как и в нозеане из других объектов (Минералы, 2003). Представительная статистика данных по размерам элементарных ячеек говорит о том же: величина параметра *a* у членов ряда содалит—сапожниковит не поднимается выше 8.95 Å, а у нозеана не опускается ниже 9.05 Å (Минералы, 2003; наши данные). Таким образом, сколь-либо протяженной системы твердых растворов между сульфатным натриевым представителем группы содалита — нозеаном и образующими между собой непрерывный почти полный изоморфный ряд хлоридным (содалитом) и гидросульфидным (сапожниковитом) ее членами не наблюдается.

Кристаллохимический механизм вхождения значительного количества еще более крупных, чем сульфатные тетраэдры, V-образных групп S_3^{*-} в относительно богатый хлором фельдшпатоид требует дополнительного изучения. Пока можно только с определенностью сказать, что при термическом преобразовании «нормального» сапожниковита в сильно обогащенный S_3^{*-} густо-синий фельдшпатоид происходит скачкообразное увеличение параметра элементарной ячейки *a* на 0.12–0.15 Å.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ МИНЕРАЛОГИИ И ИНДИКАТОРНАЯ РОЛЬ ОБОГАЩЕННЫХ СЕРОЙ ФЕЛЬДШПАТОИДОВ ГРУППЫ СОДАЛИТА В ЛОВОЗЕРСКОМ МАССИВЕ

Полученные нами данные представляются значимыми для развития как генетической минералогии группы содалита, так и геохимии серы в щелочных породах, и в первую очередь, конечно, в гигантском Ловозерском массиве. Еще раз подчеркнем, что наконец надежно установлена ведущая форма нахождения сульфидной серы в породообразующих минералах группы содалита ловозерских содалитовых и нефелин-содалитовых сиенитов, а также их пегматитов, и эта форма оказалась нетривиальной — гидросульфидный анион HS⁻. Главным образом в форме HS⁻ находится как примесная сульфидная сера в хорошо известном ловозерском содалите-гакманите, так и видообразующая сера в сапожниковите, который оказался отнюдь не редкостью, а вместе с переходной к нему по составу HS-обогащенной разновидностью содалита породообразующим минералом некоторых фельдшпатоидных сиенитов этого массива и связанных с ними пегматитов.

Сапожниковит и промежуточные члены ряда содалит-сапожниковит можно рассматривать как чуткий геохимический индикатор-оксиметр, указывающий на восстановительную обстановку минералообразования. Об этом говорит уже само присутствие гидросульфидного аниона HS⁻ и примесной группы S, - в ловозерских минералах ряда содалит-сапожниковит, а также отсутствие в них молекул СО, (данные ИК-спектроскопии), характерных для минералов группы содалита из иных геологических формаций — щелочных вулканитов, лазуритоносных метасоматитов и др. Еще более наглядно об этом же свидетельствуют два других признака. Так, в пойкилитовых фельдшпатоидных сиенитах с породообразующим сапожниковитом как на северном склоне г. Карнасурт (Chukanov et al., 2022a,б), так и на г. Аллуайв (обр. ИП 14125) находится, и тоже в породообразующем количестве, еще один фельдшпатоид с дополнительным анионом — член группы канкринита кианоксалит Na₇(Al₆₋₅Si₆₋₇O₂₄)(C₂O₄)_{0.5-1}·5H₂O. Присутствие в нем видообразующего оксалатного аниона С2О42-, характеризующегося связью С-С, вместо обычного для углеродсодержащих минералов группы канкринита карбонатного аниона — яркий индикатор восстановительной обстановки (Чуканов и др., 2009). Многочисленные мелкие включения пирротина или троилита, достаточно характерные для ловозерского содалита-гакманита с примесным анионом HS⁻, говорят о том же: согласно фазовой диаграмме для системы Fe–S–O–H, построенной для температуры 500 °C и давления 4.0 кбар, пирротин устойчив лишь при pH < 9 и низких значениях фугитивности кислорода (lg $fO_2 < -20$) (Drüppel et al., 2006).

Наиболее вероятной причиной возникновения восстановительной обстановки при кристаллизации минералов ряда содалит-сапожниковит и несколько более позднего по отношению к ним кианоксалита представляется предшествующая массовая кристаллизация близкого по составу к конечному члену NaFe³⁺Si₂O_{ϵ} эгирина, которая происходит при «жестком» кристаллохимическом контроле со стороны избыточного в данной системе натрия: пироксен, где крупнокатионная позиция занимается Na⁺, не может в силу зарядовых ограничений содержать в октаэдрической позиции сушественных количеств двухвалентных катионов, а только Fe³⁺. Упрошенные схемы окислительно-восстановительных равновесий в высокощелочном флюиде могут быть записаны в таком виде (Ермолаева и др., 2008; Чуканов и др., 2010): Fe³⁺ + (анионы) \leftrightarrow \leftrightarrow Fe²⁺ + (анионы)'; S⁶⁺O₄ \leftrightarrow S²⁻ + 4O; CO₂ \leftrightarrow (CO, органические соединения) + *n*O; $Na^+ + OH^- + CO \leftrightarrow HCOONa$; 2HCOONa $\leftrightarrow Na_2C_2O_4 + H_2$. В ходе отвода железа из подвижной фазы в твердую в форме Fe³⁺ все эти окислительно-восстановительные равновесия в раствор-расплавной минералообразующей среде будут неизбежно смешаться в направлении восстановленных форм. В системе с меньшей активностью натрия, где вместо эгирина кристаллизуется эгирин-авгит (эгирин-диопсид), возможно уже и существование сульфатной серы: возникают породы с нозеаном.

Наши данные вкупе с литературными (Borgström, 1901; Воробьева, 1943; Герасимовский и др., 1966, 1969; Буссен, Сахаров, 1972) показывают, что в Ловозерском массиве минералы группы содалита — это главные концентраторы не только хлора, но и серы. Наряду с содержащим 2.5–3.5 мас. % S нозеаном, который выступает породообразующим компонентом нозеановых и нефелин-нозеановых сиенитов, важнейшими носителями серы в этом массиве являются члены ряда содалит-сапожниковит. Породы, богатые содалитом-гакманитом, широко распространены в Ловозере (шире, чем породы с нозеаном), и если ранее для этого массива описывался породообразующий гакманит с содержанием серы, как правило, не более 0.5 мас. % (в пегматитах и пегматоидах — до 1.1 мас. % S: Буссен, Сахаров, 1972), то нами найдены пойкилитовые фельдшпатоидные сиениты, где породообразующим является сапожниковит, в котором концентрация серы достигает 5.7 мас. %, или (чаще) промежуточные члены ряда содалит—сапожниковит с 2-3 мас. % S. Возможно, они распространены еще шире, чем это сейчас представляется, но ранее пропускались, поскольку не отличаются визуально и при оптическом исследовании в шлифах от обычных науяитов и тавитов.

Таким образом, можно говорить об обнаружении новой высокощелочной горной породы — пойкилитового нефелин-сапожниковитового сиенита.

Наши данные показывают, что в Ловозере существуют два типа фельдшпатоидных сиенитов с богатыми серой породообразующими минералами группы содалита, а не один, как считалось ранее. Сера концентрируется в них в принципиально разной форме: в виде сульфатного аниона SO₄²⁻ в нозеане (Герасимовский и др., 1969; наши данные) или же в виде гидросульфидного аниона HS⁻ в минералах ряда содалит—сапожниковит (наши данные). Очевидно, форма вхождения серы в эти минералы регулируется окислительно-восстановительным режимом на стадии кристаллизации этих фельдшпатоидов: нозеан образуется в существенно окислительных условиях, а члены ряда содалит—сапожниковит — в существенно восстановительных. Мы связываем эти различия с существенной разницей в агпаитности, в первую очередь в активности натрия. Так, все породы, в которых нами обнаружены содержащие анион HS^- фельдшпатоиды, являются высокоагпаитовыми, вплоть до ультраагпаитовых: в свежих таких породах присутствуют нестойкие в атмосферных условиях гиперщелочные минералы (виллиомит, расвумит, ломоносовит и др.: см. выше), а в подвергшихся позднегидротермальному или гипергенному изменению породах мы видим минералы-индикаторы, свидетельствующие о былом присутствии таких гиперщелочных минералов: мурманит, тисиналит, литвинскит и др. Породообразующий пироксен здесь представлен эгирином, близким по составу к конечному члену NaFe³⁺Si₂O₆. В отличие от пород с минералами ряда содалит—сапожниковит, породы с нозеаном в Ловозере характеризуются заметно более низкой агпаитностью, приближаясь по этому показателю уже к миаскитам: кроме калиевого полевого шпата, нефелина и нозеана, в них присутствуют эгирин-диопсид, биотит, титанит, магнетит (Герасимовский и др., 1969), а минералов-индикаторов агпаитовых парагенезисов (эвдиалита, лопарита, лампрофиллита и др.) нет или очень мало.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Изучение комплексом физических методов (электронно-зондовый микроанализ, монокристальная рентгенография, КР-, ИК— и ЭПР-спектроскопия, спектроскопия поглощения в УФ-, видимом и ближнем ИК-диапазонах) обогащенных серой фельдшпатоидов группы содалита из Ловозерского щелочного массива и продуктов их термического и радиационного преобразования позволило получить существенный объем новых данных, представляющихся значимыми для развития как общей и генетической минералогии этой группы, так и геохимии серы в щелочных породах. В результате настоящей работы установлено следующее.

Содалит Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl₂ и его гидросульфидный аналог сапожниковит Na₈ [Al₆Si₆O₂₄](HS)₂ образуют в высокоагпаитовых фельдшпатоидных сиенитах и связанных с ними пегматитах Ловозерского массива непрерывный изоморфный ряд, который является почти полным: величина отношения Cl : HS в нем варьирует (в мол. %) от Cl₁₀₀(HS)₀ как минимум до Cl₁₂(HS)₈₈. Гакманит — широко распространенная в Ловозере и хорошо известная благодаря сильному эффекту фотохромизма разновидность содалита — относится к промежуточным членам этого ряда. Иных компонентов, в т.ч. кислородсодержащих форм нахождения серы (SO₄²⁻, SO₃²⁻ и др.), в сколь-либо существенных концентрациях в минералах ряда содалит—сапожниковит не выявлено.

Гидросульфидный (сульфгидрильный) анион HS^- , ранее считавшийся крайне экзотическим для минералов вообще, оказался в Ловозерском массиве главной формой нахождения сульфидной серы в породообразующих фельдшпатоидах группы содалита. Именно в форме HS^- присутствует как примесная сера в собственно содалите, включая гакманит (до 0.5–1 мас. % S), так и видообразующая сера в сапожниковите (3.3–5.7 мас. % S). Этот минерал и переходная к нему по составу HS-обогащенная (2–3 мас. % S) разновидность содалита являются важными породообразующими компонентами некоторых ловозерских фельдшпатоидных сиенитов и связанных с ними пегматитов. Обнаружена новая высокощелочная горная порода — пойкилитовый нефелин-сапожниковитовый сиенит.

В Ловозере присутствует не один, как считалось ранее, а два типа фельдшпатоидных сиенитов с породообразующими минералами группы содалита, богатыми серой, причем она концентрируется в них в принципиально разной форме: в виде сульфатного аниона SO_4^{2-} в нозеане (известные здесь уже более полувека нозеановые и нефелин-нозеановые сиениты) или же в виде гидросульфидного аниона HS^- в минералах ряда содалит—сапожниковит (недавно обнаруженные нами породы с сапожниковитом и промежуточными членами этого ряда). Форма вхождения серы в эти минералы регулируется окислительно-восстановительным режимом: нозеан образуется в существенно окислительных условиях, а сапожниковит и промежуточные члены ряда содалит—сапожниковит являются чутким геохимическим индикатором, указывающим на восстановительную обстановку минералообразования. Эти различия контролируются агпаитностью: все породы, в которых присутствуют содержащие анион HS^- фельдшпатоиды, являются высокоагпаитовыми до ультраагпаитовых, тогда как ловозерские породы с нозеаном имеют заметно более низкую агпаитность, приближаясь по этому показателю к миаскитам. Наиболее вероятной причиной возникновения восстановительной обстановки при кристаллизации минералов ряда содалит— сапожниковит представляется предшествующая массовая кристаллизация близкого по составу к $NaFe^{3+}Si_2O_6$ эгирина, которая происходит при «жестком» кристаллохимическом контроле со стороны натрия: отвод железа из подвижной фазы в твердую в форме Fe^{3+} смещает окислительно-восстановительные равновесия в минералообразующей среде в направлении восстановленных форм.

Изучено влияние термического (непреднамеренное антропогенное преобразование — обжиг в костре; прогрев в лабораторных условиях) и радиационного (природное облучение на контакте с сильно радиоактивным минералом — Th-содержащим стенструпином; лабораторное облучение рентгеновской трубкой) воздействия на минералы ряда содалит — сапожниковит. Установлено, что в ходе нагрева концентрация аниона HS⁻ в них снижается до полного его исчезновения, а сера переходит в полисульфидную форму с образованием сначала анион-радикала S₂^{•-} (500–600 °C), а затем анион-радикала S₃^{•-} (от 700 °C и выше), что сопровождается поэтапным увеличением параметра кубической элементарной ячейки. Анион-радикал S₃^{•-}, являющийся наиболее стабильной полисульфидной группой, возникает и при радиационно-индуцированном изменении минералов ряда содалит—сапожниковит. Окисления серы до S⁴⁺ или S⁶⁺ не зафиксировано ни в одном случае, даже при нагревании на воздухе. Наглядным индикатором этих трансформаций, однозначно доказанных комплексом использованных методов, служит цвет фельдшпатоида, поскольку S₂^{•-} является желтым хромофором, а S₃^{•-} — синим.

Природное радиационное воздействие на бесцветный промежуточный член ряда содалит—сапожниковит, находящийся в контакте с Th-содержащим стенструпином, привело к образованию ранее не известного среди минералов фельдшпатоида ярко-голубой окраски, имеющего упрощенную формулу $Na_{8}[Al_{6}Si_{6}O_{24}][Cl,(S_{3})]$. Он рассматривается нами как новая сильно обогащенная S_{3}^{*-} разновидность содалита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны главному геологу Ловозерского ГОКа Е.Е. Брык за содействие в организации исследовательских работ на действующем руднике, а А.О. Карпову — за помощь в отборе материала из коллекций Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН. Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 22-17-00006, https: //rscf. ru/project/22-17-00006/ (минералогическая характеристика фельдшпатоидов, изучение их методами электронно-зондового анализа, рентгенографии, КР-, ЭПР— и оптической спектроскопии, а также генетическая интерпретация полученных данных: И.В.П., Н.В.Ч., В.Д.Ш., М.Ф.В., Р.Ю.Ш., Ф.Д.С.). ИК-спектроскопическое изучение образцов и частично интерпретация КР-спектров выполнены в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Электронно-зондовые исследования проводились на оборудовании, приобретенном в рамках Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Измерение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях проводилось на оборудовании ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бонштедт Э.М. Некоторые результаты просмотра минералов в ультрафиолетовом свете // Изв. АН СССР, сер. геол. **1939**. № 4. С. 188–193.

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

Воробьева О.А. Ловозерский щелочной массив (петрохимическая характеристика в связи с месторождениями ниобия). Дисс. д. г.-м. н. Свердловск, **1943**. 432 с.

Герасимовский В.И., Поляков А.И., Воронина Л.П. Гидросодалит — породообразующий минерал нефелиновых сиенитов Ловозерского массива // ДАН СССР. 1960. Т. 131. № 2. С. 402–405.

Герасимовский В.И., Волков В.П., Когарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, **1966**. 395 с.

Герасимовский В.И., Букин В.И., Кузнецова С.Я., Поляков А.И. Породообразующий нозеан из Ловозерского щелочного массива // ДАН СССР. **1969**. Т. 185. № 4. С. 893–896.

Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Когарко Л.Н. Геохимическая и генетическая роль органических веществ в постмагматических дифференциатах щелочных массивов // ЗРМО. **2008.** Ч. 137. № 5. С. 17–33.

Когарко Л.Н., Крамм У., Грауэрт Б. Новые данные о возрасте и генезисе щелочных пород Ловозерского массива (изотопия рубидия и стронция) // ДАН СССР. **1983**. Т. 268. № 4. С. 970–972.

Минералы. Справочник. Т. V, вып. 2. Каркасные силикаты. Фельдшпатоиды. М.: Наука, **2003**. 379 с.

Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля, **2001**. 432 с.

Пеков И.В., Золотарев А.А., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Турчкова А.Г. Таунэндит Na₈ZrSi₆O₁₈

— индикатор сверхвысокой агпаитности и важный концентратор циркония в ультращелочных породах Ловозерского массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2023. Ч. 152. № 2. С. 1–21.

Платонов А.Н. Природа окраски минералов. Киев: Наукова думка, 1976. 264 с.

Радомская Т.А., Канева Е.В., Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Серосодержащий содалит-гакманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизим и люминесценция // ЗРМО. 2020. Ч. 149. № 2. С. 42–54.

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

Таращан А.Н. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978. 298 с.

Чуканов Н.В., Пеков И.В., Олысыч Л.В., Масса В., Якубович О.В., Задов А.Е., Расцветаева *Р.К., Вигасина М.Ф.* Кианоксалит — новый минерал группы канкринита с оксалатным внекаркасным анионом из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2009.** Ч. 138. № 6. С. 18–35.

Rock-forming Feldspathoids of the Sodalite–Sapozhnikovite Series from the Lovozero Alkaline Complex (Kola Peninsula, Russia): Isomorphism, Thermal and Radiation-Induced Transformations and Genetic Mineralogy

I. V. Pekov^{a, b, *}, N. V. Chukanov^{a, c}, V. D. Shcherbakov^a, M. F. Vigasina^a, R. Yu. Shendrik^d, F. D. Sandalov^a, S. V. Vyatkin^a, A. G. Turchkova^a,

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia ^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia ^dVinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

Sulfur-enriched sodalite-group feldspathoids from the Lovozero alkaline complex (Kola peninsula, Russia) and products of their laboratory, anthropogene, and natural thermal and radiation-induced transformations were studied using EMPA, single-crystal XRD, and Raman, IR, ESR and optical spectroscopy. Sodalite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_1$ and sapozhnikovite $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$

(HS)₂ form a continuous isomorphous series [with the Cl:HS ratio variation (in mol.%) from $Cl_{100}(HS)_0$ to $Cl_{12}(HS)_{88}$] in highly agaitic feldspathoid syenites and their pegmatites. In Lovozero, hydrosulfide anion HS⁻ turned out the major form of sulfidic sulfur occurrence in minerals of this group including sodalite-hackmanite. It is found that sapozhnikovite and HS-rich sodalite are important rock-forming minerals of some Lovozero rocks; a new rock, poikilitic nepheline-sapozhnikovite syenite was discovered. Sapozhnikovite and intermediate members of the sodalite–sapozhnikovite series are the sensitive geochemical indicator, an oxymeter which indicates reducing conditions of mineral formation. Under heating, HS⁻ anion in sodalite-sapozhnikovite series minerals destroys and sulfur forms polysulfide groups: radical anion S₂⁻⁻ (500–600 °C) and further radical anion S₃⁻⁻ (700 °C and above). The S₃⁻⁻ groups also appear in the result of radiation-induced transformation of these minerals. Under natural radioactive irradiation at the contact with Th-enriched steenstrupine, an intermediate member of the sodalite-sapozhnikovite series transformed to an earlier unknown in nature S₃⁻⁻-rich variety of sodalite with the simplified formula Na₈[Al₆Si₆O₂₄][Cl,(S₃)].

Keywords: sodalite, sapozhnikovite, hackmanite, nosean, feldspathoid, hydrosulfide anion HS⁻, polysulfide groups, radical anion $S_3^{\cdot-}$, radical anion $S_2^{\cdot-}$, agpaitic rock, Lovozero alkaline complex

REFERENCES

Bonshtedt E.M. Some results of observation of minerals in ultraviolet light. Proc. Akad. Sci. USSR. Ser. Geol. 1939. N 4. P. 188–193 (in Russian).

Borgström L.H. Mineralogiska Notiser. 4. Hackmanit ett nytt mineral i sodalitgruppen. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar. 1901. Bd. 23(7). S. 563–566.

Borgström L.H. Hackmanit, ein neues Mineral der Sodalithgruppe. Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. 1903. Bd. 37. S. 284–285.

Bussen I.V., Sakharov A.S. Petrology of Lovozero Alkaline Massif. Leningrad: Nauka, 1972. 296 p. (*in Russian*).

Chukanov N.V., Pekov I.V., Olysych L.V., Massa W., Yakubovich O.V., Zadov A.E., Rastsvetaeva R.K., Vigasina M.F. Kyanoxalite, a new cancrinite-group mineral species with extraframework oxalate anion from the Lovozero alkaline pluton, Kola peninsula. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2009. N 6. P. 18–35 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2010. Vol. 52. P. 778–790).

Chukanov N.V., Vigasina M.F., Zubkova N.V., Pekov I.V., Schäfer C., Kasatkin A.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Minerals*. **2020a.** Vol. 10. Paper 363.

Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits. *Minerals.* **20206.** Vol. 10. Paper 1042.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Sapozhnikovite, Na₈(Al₂Si₆O₂₄)(HS),, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Miner. Mag.* **2022a**. Vol. 86(1). P. 49–59.

Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov V.D., Varlamov D.A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **20226**. Vol. 12. Paper 887.

Chukanov N.V., Shchipalkina N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Tauson V.L., Lipko S.V., Varlamov D.A., Shcherbakov V.D., Sapozhnikov A.N., Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Pekov I.V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structures. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. Paper 1456.

Chukanov N.V., Vigasina M.F., Shendrik R.Y., Varlamov D.A., Pekov I.V., Zubkova N.V. Nature and isomorphism of extra-framework components in cancrinite— and sodalite-related minerals: New data. *Minerals.* **2022r.** Vol. 12. Paper 729.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Schäfer C., Pekov I.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. Bolotinaite, ideally $(Na_7\Box)(Al_{Si_0}O_{24})F\cdot 4H_2O$, a new sodalite-group mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Miner. Mag.* **2022**_A. Vol. 86(6). P. 920–928.

Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Shendrik R.Yu., Zubkova N.V., Vigasina M.F., Potekhina N.V., Ksenofontov D.A., Pekov I.V. Crystal chemistry, thermal and radiation-induced conversions and indicatory significance of S-bearing groups in balliranoite. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 6. Paper 822.

Drüppel K., Wagner T., Boyce A.I. Evolution of sulfide mineralization in ferrocarbonatite Swartbooisdrif, Northwestern Namibia: Constrains from mineral compositions and sulfur isotopes. *Canad. Miner.* **2006**. Vol. 44. P. 877–894.

Eckert B., Steudel R. Molecular spectra of sulfur molecules and solid sulfur allotropes. *Topics in Current Chemistry.* **2003**. Vol. 231. P. 31–97.

Ermolaeva V.N., Chukanov N.V., Pekov I.V., Kogarko L.N. The geochemical and genetic role of organic substances in postmagmatic derivatives of alkaline plutons. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2008.** N 5. P. 17–33 (*in Russian, English translation:* Geol. Ore Deposits. **2009.** Vol. 51. N 7. P. 513–524).

Federico M., Peccerillo A. Mineral chemistry and petrogenesis of granular ejecta from the Alban Hills volcano. *Miner. Petrol.* **2002**. Vol. 74. P. 223–252

Finch A.A., Friis H., Maghrabi M. Defects in sodalite-group minerals determined from X-rayinduced luminescence. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. P. 481–491.

Gerasimovsky V.I., Polyakov A.I., Voronina L.P. Hydrosodalite, a rock-forming mineral of nepheline syenites of the Lovozero massif. Doklady USSR Acad. Sci. 1960. Vol. 131. N 2. P. 402–405 (in Russian).

Gerasimovsky V.I., Volkov V.P., Kogarko L.N., Polyakov A.I., Saprykina T.V., Balashov Yu.A. Geochemistry of Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, **1966**. 395 p. (*in Russian*).

Gerasimovsky V.I., Bukin V.I., Kuznetsova S.Ya., Polyakov A.I. Rock-forming nosean from Lovozero alkaline massif. Doklady USSR Acad. Sci. 1969. Vol. 185. N 4. P. 893–896 (in Russian).

Hettmann K., Wenzel T., Marks M., Markl G. The sulfur speciation in S-bearing minerals: New constraints by a combination of electron microprobe analysis and DFT calculations with special reference to sodalite-group minerals. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1653–1661.

Hoffmann S.K., Goslar J., Lijewski S., Olejniczak I., Jankowska A., Zeidler S., Copelska N., Kowalak S. S_3 – radicals in ε -cages of cancrinite and zeolite L: Spectroscopic and magnetic resonance studies. *Micropor. Mater.* **2012**. Vol. 151. P. 70–78.

Jacquemet N., Guillaume D., Zwick A., Pokrovski G.S. In situ Raman spectroscopy identification of the S_3^- ion in S-rich hydrothermal fluids from synthetic fluid inclusions. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1109–1118.

Jarosewich E., Nelen J.A., Norberg J.A. Reference samples for electron microprobe analysis. Geostand. Newsletter. **1980**. Vol. 4. N 1. P. 43–47.

Kogarko L.N., Kramm U., Grauert B. New data on the age and origin of alkaline rocks of the Lovozero Pluton: Constraints from rubidium and strontium isotopic geochemistry. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 268. N 4. P. 970–972 (*in Russian*).

Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I. Table of Isotopes. 6th Ed. NY: John Wiley & Sons, **1968**. 594 p.

Ling Z.C., Wang A., Jolliff B.L. Mineralogy and geochemistry of four lunar soils by laser-Raman study. *Icarus.* **2011**. Vol. 211(1). P. 101–113.

Minerals. Reference Book. Vol. V, pt. 2. Tectosilicates. Feldspathoids. Moscow: Nauka, **2003**. 379 p. (*in Russian*).

Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow: OP, 2000. 480 p.

Pekov I.V., Zolotarev A.A., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Turchkova A.G. Townendite, Na₈ZrSi₅O₁₈, an indicator of extremely high agaicity and important zirconium concentrator in peralkaline rocks of the Lovozero pluton, Kola peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2023**. Vol. 152. N 2. P. 1-21 (*in Russian*).

Platonov A.N. Nature of Coloration of Minerals. Kiev: Naukova Dumka, 1976. 264 pp. (in Russian).

Pokrovski G.S., Dubessy J. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S_3^- in hydrothermal fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2015**. Vol. 411. P. 298–309.

Pokrovski G.S., Dubrovinsky L.S. The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures. *Science*. **2011**. Vol. 331(6020). P. 1052–1054.

Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Shendrik R.Y., Suvorova L.F., Vladykin N.V. Sulfur-bearing sodalite, hackmanite, in alkaline pegmatites of the Inagli massif (Aldan Shield): Crystal chemistry, photochromism, and luminescence. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020. N 2. P. 42–54 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021. Vol. 63. P. 696–704).

Ramsay W. (1898) Das Nephelinsyenitgebiet auf der Halbinsel Kola. IIb. Tawit. Fennia. 1898. Bd. 15(2). S. 24–25.

Rejmak P. Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments. *Phys. Chemistry, Chem. Physics.* **2020**. Vol. 39. P. 22684–22698.

Sapozhnikov A.N., Tauson V.L., Lipko S.V., Shendrik R.Yu., Levitskii V.I., Suvorova L.F., Chukanov N.V., Vigasina M.F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)(S_3)^$ nH₂O. Amer. Miner. **2021**. Vol. 106. P. 226-234.

Sapozhnikov A.N., Bolotina N.B., Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Kaneva E.V., Vigasina M.F., Ivanova L.A. Slyudyankaite, $Na_{28}Ca_4(Si_{24}Al_{24}O_{96})(SO_4)_6(S_6)_{1/3}(CO_2)\cdot 2H_2O$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. N 9. P.1805–1817. https://doi.org/10.2138/am-2022-8598

Shchipalkina N.V., Vereshchagin O.S., Chukanov N.V., Gorelova L.A., Bocharov V.N., Pekov I.V. High-temperature behavior of the UV-luminescent sodalite-type natural compound Na₈(Al₅Si₆O₂₄) (HS),: Comparative study by *in situ* single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. J. Solid State Chem. **2023**. Vol. 323. Paper 124067.

Semenov E.I. Mineralogy of the Lovozero Alkaline Massif. Moscow: Nauka, 1972. 307 p. (in Russian).

Sørensen H. On the occurrence of steenstrupine in the Ilîmaussaq massif, Southwest Greenland. Bull. Grønlands Geologiske Untersøgelse. 1962. Vol. 167(1). P. 1–251.

Steudel R. Inorganic polysulfides S^{2–} and radical anions S^{•–} / Elemental Sulfur und Sulfur-Rich Compounds II. Topics in Current Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, **2003**. Vol. 231. P. 127–152.

Steudel R., Chivers T. The role of polysulfide dianions and radical anions in the chemical, physical and biological sciences, including sulfur-based batteries. Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 3279–3319.

Tarashchan A.N. Luminescence of Minerals. Kiev: Naukova Dumka, 1978. 296 p. (in Russian).

Wong M.W., Steudel R. Structure and spectra of tetrasulfur S_4 — an *ab initio* MO study. *Chem. Phys. Letters.* **2003**. Vol. 379. P. 162–169.

МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ В МРАМОРАХ РАЙОНА ЛУК ЙЕН (ВЬЕТНАМ): МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ КОРУНДА И ШПИНЕЛИ

© 2024 г. почетный член В. Г. Кривовичев^{1,} *, К. А. Кукса¹, д. чл. П. Б. Соколов², С. Е. Гутыряк¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия ²ООО "СОКОЛОВ", ул. Гатчинская, 11, лит. А, пом. 7Н, Санкт-Петербург, 197136 Россия *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

> Поступила в редакцию: 11.09.2023 г. После доработки: 30.10.2023 г. Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Проведен термодинамический анализ модельных систем Na–Ca–Mg–Al–Si–CO₂– H_2O и Ca–Mg–Si–CO₂– H_2O для определения условия образования шпинели и корунда в доломитсодержащих мраморах. Рассмотрены минеральные равновесия с участием доломита, кальцита, шпинели, корунда, паргасита, гидроксилклиногумита и диаспора. Построена диаграмма мультисистемы в координатах $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$, анализ которой показал существенное влияние химических потенциалов воды и углекислоты в минералообразующей среде на устойчивость корунда и шпинели в мраморах. Рассмотрены условия образования шпинели при метаморфизме протолита, состоящего из обогащенных магнием карбонатных отложений с линзами минералов эвапоритов и примесью терригенного материала (смектитами, гидрооксидами алюминия и др.). Определены условия замещения шпинели СО, во флюиде и температуры при давлении 5 кбар.

Ключевые слова: шпинель, корунд, месторождения шпинели в мраморах, эвапориты, анализ минеральных парагенезисов, Лук Йен, Вьетнам

DOI: 10.31857/S0869605524010034, EDN: GZDEEJ

1. ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Лук Йен в провинции Йен Бай Северного Вьетнама было открыто в середине 70-х годов прошлого века (Huong et al., 2012). Кальцит-доломитовые и известково-силикатные мраморы месторождения в течение двух последних десятков лет являются объектом исследования петрологов (Garnier et al., 2005, 2006, 2008; Giuliani et al., 2003, 2014, 2017, 2020). Столь пристальный интерес к этим породам обусловлен не только присутствием в них крупных кристаллов рубина, но и разноокрашенной благородной шпинели ювелирного качества, в том числе и уникальной синей "кобальтовой" шпинели (Senoble, 2010; Chauvire et al., 2015; Sokolov et al., 2019). Большинство работ было посвящено определению особенностей химического состава шпинели этих месторождений (Peretti, Günther, 2003; Sutthirat et al., 2008; Malsy, Klemm, 2010; Huong et al., 2018; Long et al., 2018) для выявления типохимических признаков, позволяющих отличить ее от аналогичных шпинелей, поступающих на ювелирный рынок из других месторождений. Ряд исследований касался также природы окраски шпинели (Häger et al., 2013; Chauvire et al., 2015; D'Ippolito et al., 2015), оценки возраста вмещающих мраморов (Garnier et al., 2005), а также минералогии, геохимии и вопросов генезиса шпинели и рубина месторождения Лук Йен (Garnier et al., 2002, 2008; Giuliani et al., 2003, 2014, 2017; Кукса и др., 2019; Fallick et al., 2019; Кривовичев и др., 2022; Krivovichev et al., 2022, 2023).

Согласно имеющимся оценкам исходные карбонатные породы месторождения, обогащенные терригенным глинистым и органическим веществом, были метаморфизованы при температуре ~620-670 °С и давлении 2.6-3.3 кбар (см. обзор в работе Garnier et al., 2008), что привело к образованию рубинсодержащих парагенезисов на регрессивном этапе метаморфизма, в том числе за счет разложения и замещения образовавшейся ранее шпинели.

Целью настоящей статьи является анализ некоторых минеральных равновесий с участием шпинели и корунда, установленных при изучении минеральных ассоциаций месторождения Лук Йен. В качестве конкретной геологической основы использованы наблюдения особенностей минерального состава в месторождениях шпинели и корунда в мраморах не только района Лук Йен (Вьетнам), но и других аналогичных месторождений Урала и Центральной Азии. Так, согласно многочисленным наблюдениям взаимоотношений минералов в мраморах было установлено (Kissin, 1994; Garnier et al., 2008; Giuliani et al., 2014; Кисин и др., 2016; и др.), что в подавляющем большинстве случаев образование корунда в этих образованиях происходит в результате замещения шпинели при регрессивном метаморфизме. Однако открытым остается вопрос о времени и механизме формирования первичной шпинели, т.е. той шпинели, которая образовалась при прогрессивном метаморфизме и которая затем замещалась корундом при понижении температуры и давления.

2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЛУК ЙЕН

В геологическом строении Северного Вьетнама принимают участие метаморфические породы, образование которых связано с коллизией Индийской и Евразийской плит в кайнозое (Chauvire el al., 2015). Территория провинции Йен Бай, в пределах которой находится месторождение Лук Йен, сформирована двумя крупными геологическими структурами — зоной Ло Гам на северо-востоке и хребтом Дэй Нуи Кон Вой на юго-западе, которые разделены разломом Рэд Ривер (Huong et al., 2018). Зона Ло Гам в северной части сложена, главным образом, слюдяными сланцами, гнейсами и мигматитами позднепротерозойского-раннекембрийского возраста, чередующимися с прослоями кварцитов и мраморов (Garnier et al., 2002). В южной части зоны развиты преимущественно блочные кальцит-доломитовые мраморы с флогопитом, клиногумитом, корундом и шпинелью (Long et al., 2004; Long, Giuliani, 2013). Местами мраморы интенсивно дислоцированы и прорваны разнообразными интрузивными породами; на контакте интрузивных тел с мраморами отмечаются диопсид-гранатовые известковые скарны (Кукса и др., 2019).

Разноокрашенная благородная шпинель встречается в мелко-среднезернистых кальцит-доломитовых мраморах с симплектитовой структурой. В качестве второстепенных минералов с шпинелью ассоциируют форстерит, амфибол ряда тремолит — паргасит, клиногумит и гидроксилклиногумит (реже хондродит-норбергит), графит, пирит и пирротин. В то же время разновидности корунда (как рубин, так и лейкосапфир) содержатся преимущественно в кальцитовых мраморах совместно с паргаситом,



Рис. 1. Замещение шпинели (Spl) корундом (Crn) по краям и трещинкам индивидов (*a*, обр. V-9-1e), часто с реликтами шпинели в новообразованном корунде (*б*, обр. V9-2b). Изображение в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 1. Corundum replacing spinel along edges and cracks of grains (*a*, sample V-9-1e), often with spinel relics in newly formed corundum (δ , sample V9-2b). Back-scattered electron images.

флогопитом, анортитом, турмалином, маргаритом, пиритом, рутилом и графитом. Рубин, как правило, образует хорошо оформленные кристаллы или скопления кристаллов ярко-красного цвета, тогда как для неокрашенного корунда характерны бесформенные выделения, землистые массы и структуры замещения и нарастания на зерна шпинели. Корунд возникал здесь как реакционный минерал, сначала замещая индивиды шпинели с краев и по тонким трещинам (рис. 1, a), а на конечной стадии образуя практически полные псевдоморфозы по шпинели (рис. 1, δ).

3. МЕТОДЫ

3.1. Физико-химический анализ парагенезисов. Для оценки основных параметров минералообразующей среды, определяющих условия образования шпинели и корунда в доломитсодержащих мраморах, был проведен анализ природных парагенезисов с целью выявления зависимости минерального состава пород от физико-химических условий их формирования (Коржинский, 1957; Жариков, 2005; Spear, 1995; Bucher, Rodney, 2011).

В качестве модельных были выбраны две системы: (1) Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂ и (2) Ca–Mg–Si–H₂O–CO₂.

В рамках первой системы охарактеризованы продукты метаморфических преобразований наиболее распространенных пород исходного субстрата (карбонатных осадков с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала). Основными минералами, которые формируют наиболее распространенные ассоциации в мраморах месторождения Лук Йен, являются доломит, кальцит, паргасит, форстерит, шпинель, корунд и минералы группы гумита.

Вторая система рассмотрена с целью выяснения условий образования и замещения шпинели корундом на прогрессивном и регрессивном этапах метаморфизма соответственно. Эта система включает (при избытке кальцита) четыре минерала (шпинель, корунд, доломит и диаспор). Диаспор установлен в виде реликтов в индивидах шпинели и корунда и, по мнению многих исследователей, является одним из возможных источников алюминия в протолите.

51

Анализ модельных систем основывался на фундаментальных принципах Д.С. Коржинского (1957, 1973): наличии мозаичного или локального равновесия между минералами и дифференциальной подвижности компонентов. Этот подход был успешно использован для моделирования процессов минералообразования при формировании метаморфических и метасоматических пород.

2.2. Расчет минеральных равновесий. Определенные сведения об условиях протекания химических реакций были получены путем анализа минеральных равновесий с использованием термодинамических данных. При оценке равновесных температур и мольных долей $CO_2(X_{CO_2})$ при постоянном давлении использовались алгоритмы расчетов и термодинамические константы минералов, H_2O и CO_2 , приведенные в опубликованных работах (Булах, Кривовичев, 1985; Булах и др., 1995; Доливо-Добровольский, Гульбин, 2002).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

При построении качественной диаграммы ($\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$) системы Na–Ca–Mg– Al–Si–CO₂–H₂O предполагалось, что паргасит месторождения Лук Йен определяет основные особенности химического состава амфибола в богатых алюминием участках мрамора. Он был найден здесь в ассоциации с доломитом, шпинелью, форстеритом, корундом и гидроксилклиногумитом. Образование паргасита обусловлено присутствием в протолите эвапоритов (Спиридонов, 2000; Garnier et al., 2008; Giuliani et al, 2018; Кривовичев и др., 2022), которые являются наиболее вероятным источником натрия. В связи с этим натрий, входящий в состав паргасита, отнесен нами к обособленным компонентам. Оксид титана, который входит в состав ильменита, титанита и рутила, также можно рассматривать как обособленный компонент. Объединяя фемические компоненты (FeO и MgO), получаем три инертных компонента: (Mg,Fe)O, Al₂O₃ и SiO₂, которые определяют минеральный состав пород. Оксид кальция является избыточным компонентом, поскольку кальцит присутствует во всех парагенезисах.

Таким образом, число минералов (фаз) в модельной системе равно шести (гидроксилклиногумит, паргасит, форстерит, доломит, шпинель и корунд), количество инертных компонентов – трем, два компонента (CO₂ и H₂O), вызывающие преобразования исходных пород, являются вполне подвижными. Температуру и давление принимаем за постоянные внешние факторы равновесия. Графически минеральные равновесия в такой системе можно изобразить для условия $P = P_{\phi_{A}} = P_{H_{2}O} + P_{CO_{2}}$. Поэтому мы подробно анализируем поведение моновариантных равновесных линий реакций на диаграмме в координатах двух вполне подвижных компонентов (μ_{CO_2} , μ_{H_2O}).

Расчет уравнений химических реакций (табл. 2), определяющих положение линий моновариантного равновесия, производился для теоретических (нормативных) составов минералов (табл. 1), химизм которых наиболее близок к их природным аналогам. Построенная диаграмма полностью представлена на рис. 2. Следует отметить, что три реакции – 7, 9 и 12 (табл. 2) – на диаграмме отсутствуют, поскольку нонвариантные точки [Hchu], [Crn] и [Fo] являются метастабильными.

Образование гидроксилклиногумита в системе Na–Ca–Mg–Al–Si–CO₂–H₂O контролируется тремя реакциями (5, 4 и 14, синяя сплошная линия на рис. 2), в результате которых он полностью разрушается при уменьшении химического потенциала $H_2O(\mu_{H_2O})$.

Моновариантные сингулярные равновесия реакций 2 и 3 (табл. 1) контролируются только химическим потенциалом CO₂ во флюиде. При увеличении μ_{CO_2} (и X_{CO_2}) шпинель заменяется ассоциацией корунд + доломит в соответствии с реакциями 2 и 3 (красная линия на рис. 2). Эта моновариантная линия делит диаграмму на две



Рис. 2. Диаграмма $\mu_{CO_2} - \mu_{H_{2O}}$ для минеральных парагенезисов гидроксилклиногумита в системе Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂. I,...,XI – стабильные дивариантные поля; цифры в кружочках – номера реакций в табл. 2. Жирными линиями в треугольниках выделены характерные парагенезисы, которые устойчивы только в этой области диаграммы, что определяется линиями моновариантных равновесий, ограничивающих каждое поле.

Fig. 2. Qualitative $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ diagram for mineral parageneses of hydroxylclinohumite in the system Na-Mg-Al-Si-CO₂-H₂O. I,..., XI are stable divariant fields; the numbers in circles indicate the reaction numbers in Table 2. Bold lines in triangles highlight characteristic parageneses that are stable only in this field of the diagram, which follows from the equations of univariant reactions that limit each field.

Table 1. Crystallochemical formulas of minerals (end members of solid-solutions) used for calculating chemical reaction equations given in Tables 2 and 3

| Минерал | Символ | Формула |
|---------------------|--------|---|
| Гидроксилклиногумит | Hchu | $Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$ |
| Паргасит | Prg | $NaCa_2(Mg_4Al)_{\Sigma 5}(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$ |
| Форстерит | Fo | Mg ₂ SiO ₄ |
| Доломит | Dol | CaMg(CO ₃) ₂ |
| Шпинель | Spl | MgAl ₂ O ₄ |
| Корунд | Crn | Al ₂ O ₃ |
| Диаспор | Dsp | Al(OH) ₃ |

Таблица 2. Уравнения химических реакций, протекающих на линиях моновариантных равновесий в системе Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂

Table 2. Equations of chemical reactions occurring on lines of univariant equilibria in the system Na–Ca–Mg–Al–Si–H₂O–CO₂

| N⁰ | Обозначение | Реакция |
|----|-------------|--|
| 1 | [PrgDol] | $4Fo + Spl + H_2O = Hchu + Crn$ |
| 2 | [PrgHchu] | $Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$ |
| 3 | [PrgFo] | $Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$ |
| 4 | [PrgSpl] | $Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$ |
| 5 | [PrgCrn] | $Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$ |
| 6 | [FoDol] | 3Hchu + 22 Crn + 4 (Cal) + 2 Na ⁺ = 2 Prg + 19 Spl + 4 CO ₂ + 2 H ⁺ |
| 7 | [FoHchU] | $Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$ |
| 8 | [FoSpl] | $19Dol + 2Prg + 2H^{+} = 3Hchu + 3Crn + 23(Cal) + 15CO_{2} + 2Na^{+}$ |
| 9 | [FoCrn] | $22Dol + 2Prg + 2H^{+} = 3Hchu + 3Spl + 26(Cal) + 18CO_{2} + 2Na^{+}$ |
| 10 | [HchuDol] | $2Prg + 16Spl + 4CO_2 + 2H^+ = 12Fo + 19Crn + 4(Cal) + 3H_2O + 2Na^+$ |
| 11 | [HchuSpl] | $2Prg + 16Dol + 2H^{+} = 12Fo + 3Crn_{+}20(Cal) + 3H_{2}O + 12CO_{2} + 2Na^{+}$ |
| 12 | [HchuCrn] | $2Prg + 19Dol + 2H^{+} = 12Fo + 3Spl + 23(Cal) + 2H_2O + 15CO_2 + 2Na^{+}$ |
| 13 | [SplDol] | $76Fo + 3Crn + 4(Cal) + 19H_2O + 2Na^+ = 16Hchu + 2Prg + 2H^+ + 4CO_2$ |
| 14 | [SplCrn] | $Dol + 4Fo + H_2O = Hchu + (Cal) + CO_2$ |
| 15 | [DolCrn] | $88Fo + 3Spl + 4(Cal) + 22H_2O + 2Na^+ = 19Hchu + 2Prg + 4CO_2 + 2H^+$ |

Примечание. Уравнения обозначаются не участвующими в реакции минералами.

части (рис. 2). В верхней части стабилен только корунд в ассоциации с форстеритом, паргаситом и доломитом (поля I и II), а с увеличением активности воды корунд ассоциирует с гидроксилклиногумитом, который замещает форстерит и паргасит (поля III, VII и VIII).

Таблица 3. Уравнения химических реакций, протекающих на линиях моновариантного равновесия в системе Ca-Mg-Al-H₂O-CO₂

Table 3. Equations of chemical reactions occurring on lines of univariant equilibria in the system Ca–Mg–Al–H₂O–CO₂

| N⁰ | Обозначение | Реакция |
|----|-------------|---|
| 1 | [Crn] | $Dol + 2Dsp = Spl + (Cal) + CO_2 + 3H_2O$ |
| 2 | [Dsn] | $Dol + Crn = Spl + (Cal) + CO_2$ |
| 3 | [Dol] | $2Dsp = Crn + 3H_2O$ |
| 4 | [Spl] | $2Dsp = Crn + 3H_2O$ |

Из диаграммы следует, что при низких активностях CO_2 и H_2O (ниже красной сплошной линии) шпинель равновесно сосуществует с форстеритом и доломитом (поле IV), а при увеличении содержания алюминия возможна ассоциация корунд + шпинель. При низкой активности CO_2 с увеличением μ_{H_2O} гидроксилклиногумит встречается в ассоциации со шпинелью и корундом (поля V, VI, IX, X и XI) (ниже красной линии).

Таким образом, диаграмма $\mu_{CO_2} - \mu_{H_2O}$ наглядно иллюстрирует устойчивость основных минералов мраморов (кальцит \pm доломит во всех парагенезисах) в зависимости от химических потенциалов H_2O и CO_2 в минералообразующей среде. К сожалению, в настоящее время отсутствуют термодинамические данные для гидроксилклиногумита, поэтому приходится ограничиться рассмотрением этой качественной диаграммы.

Как отмечалось выше, при обсуждении генезиса корунда и шпинели в мраморах наиболее интересными являются наблюдаемые возрастные взаимоотношения этих минералов в месторождениях данного типа. Согласно нашим наблюдениям и литературным данным (Kissin, 1994; Garnier et al., 2008; Giuliani et al., 2014; Кисин и др., 2016 и др.) в мраморах (включая район Лук Йен, Вьетнам) часть выделений корунда образуется на регрессивной стадии метаморфизма, обволакивая зерна шпинели или формируя прожилки, пересекающие ее индивиды.

Взаимоотношения корунда и шпинели рассмотрим в рамках системы Ca-Mg-Al $-H_2O-CO_2$, которая по существу является бинарной системой, поскольку CaO выступает избыточным компонентом (во всех рассматриваемых парагенезисах присутствуют кальцит или доломит). Компоненты MgO и Al₂O₃ принимаем за инертные, а H₂O и CO₂ – за вполне подвижные компоненты.

Как и для предыдущей системы, расчет уравнений химических реакций для линий моновариантного равновесия производился для теоретических (нормативных) составов минералов (табл. 1). Уравнения химических реакций приведены в табл. 3.

Устойчивость корунда и шпинели в рассматриваемой системе в зависимости от химических потенциалов воды и CO₂ в минералообразующей среде наглядно иллюстрируется двумерной качественной диаграммой в координатах двух вполне подвижных компонентов ($\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$) (рис. 3). Проанализируем поведение линий моновариантного равновесия реакций на этой диаграмме при $P_{oбщ} = const(P_{oбщ} \neq P_{фn})$ и T = const.

Из диаграммы (рис. 3) следует, что образование шпинели может происходить при пониженной активности СО₂ в ходе реакции диаспора и доломита с выделением H₂O

и CO₂ (реакция 1, поля II \rightarrow IV). Если в протолите удвоенное число молей диаспора больше числа молей доломита, то в ходе реакции 1 доломит исчезает, а оставшийся диаспор разлагается с образованием корунда, т.е. в поле III теоретически устойчивы два парагенезиса доломит + шпинель и шпинель + корунд. С увеличением μ_{CO_2} шпинель разлагается с образованием корунда, и в поле I устойчив парагенезис доломит + корунда, и в поле I устойчив парагенезис доломит + корунда.

Полученная прогнозная качественная диаграмма позволяет перейти к анализу физико-химических условий формирования корунда и шпинели на количественной основе. Расчетные уравнения для реакций, приведенных в табл. 3, будут иметь следующий вид.

Для реакции 1:

$$\begin{split} & \lg X_{\text{CO}_2} \left(1 - X_{\text{CO}_2} \right)^3 = \\ & = -\frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\text{TB}} P_{\text{ofill}}}{2.3026 RT} - \\ & - \lg \gamma_{\text{CO}_2} P_{\text{ofill}} - 3 \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{ofill}}, \end{split}$$

где $\Delta_r G_{T,P=1}$ — изобарный потенциал реакции при заданной *T* и *P* = 1 бар; $\Delta_r V_{\text{тв}}$ — объемный эффект реакции между твердыми веществами; *P*_{общ} — давление;



Рис. 3. Устойчивость корунда, шпинели, диаспора и доломита в мраморах в зависимости от химических потенциалов $\mu_{CO_2}{}^{\mu}\mu_{H_2O}$. Здесь и на рис. 4 цифры в кружках отвечают номерам реакций в табл. 3. **Fig. 3.** The stability of corundum, spinel, diaspore, and dolomite in marbles, depending on the chemical potentials μ_{CO_2} and μ_{H_2O} . Here and in Fig. 4, the numbers in circles correspond to the reaction numbers in Table 3.

 $\gamma_{\rm CO_2}, X_{\rm CO_2}$ — коэффициент фугитивности и мольная доля CO₂ во флюиде соответственно; $\gamma_{\rm H_2O}$ — коэффициент фугитивности H₂O.

Для реакции 2:

$$\lg X_{\rm CO_2} = -\frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\rm TB} P_{\rm obiii}}{2.3026 RT} - \lg \gamma_{\rm CO_2} P_{\rm obiii}.$$

Для реакций 3 и 4:

$$\lg(1 - X_{\rm CO_2}) = -1/3 \ \frac{\Delta_r G_{T,P=1} + \Delta_r V_{\rm TB} P_{\rm obili}}{2.3026 RT} - \lg \gamma_{\rm H_2O} P_{\rm obili}.$$

На диаграмме в координатах $X_{CO_2} - T$ (рис. 4) показаны моновариантные кривые, которые отвечают условиям равновесий для шпинели, корунда, кальцита, доломита и диаспора в месторождении Лук Йен при давлении 5 кбар.

Соответственно, общий ход процесса кристаллизации этих минералов на рассматриваемом месторождении представляется в следующем виде.

При прогрессивном метаморфизме протолита, состоящего из доломитсодержащих карбонатных отложений с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала (смектитов, гидрооксидов алюминия и т.д.) с повышением температуры в результате реакций дегидратации образуется флюид с низким содержанием CO_2 . При температуре около 425 °C (точка *a* на рис. 4, а) диаспор реагирует с доломитом с образованием шпинели и кальцита. При этой температуре реакция протекает до тех пор, пока не исчезнет одна из реагирующих фаз (доломит или диаспор). Поскольку доломит, как и кальцит, в рассматриваемых мраморах является избыточным минералом, то более вероятно исчезновение диаспора. Красная стрелка иллюстрирует ход процесса с повышением температуры. Теоретически при избытке диаспора в протолите в точке *b* при температуре около 450 °C возможна его дегидратация с образованием корунда (реакция 3, табл. 3).

Таким образом, возможно образование шпинели на начальных стадиях метаморфизма протолита, состоящего из гидроксилсодержащих минералов, образующихся в коре выветривания алюмосиликатных пород.

Рассмотрим теперь процесс замещения шпинели корундом при регрессивном метаморфизме. На врезке (рис. 4, б) приведена кривая моновариантного равновесия реакции 2 (табл. 3). Предположим, что в равновесии со шпинелью и кальцитом находится флюид с $X_{\rm CO_2} = 0.4$ (точка с). При понижении температуры до точки *d* состав флюида не изменяется, а в точке *d* шпинель начинает реагировать с кальцитом с образованием корунда и доломита. Поскольку реакция протекает с поглощением CO₂, состав флюида изменяется с понижением температуры вдоль линии моновариантного равновесия. В точке *e* при $X_{\rm CO_2} = 0.3$ шпинель полностью замещается корундом и дальнейшее понижение температуры отвечает равновесию ассоциации корунд + доломит и флюида состава $X_{\rm CO_2} = 0.3$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные указывают на различные условия метаморфизма при образовании шпинель- и корундсодержащих парагенезисов в мраморах района Лук Йен. Возможность появления шпинели во многом определяется составом протолита, который должен представлять собой обогащенный магнием карбонатный осадок с линзами эвапоритов и примесью терригенного материала. Существенным является



Рис. 4. Количественная $T - X_{CO_2}$ диаграмма, показывающая устойчивость корунда, шпинели, диаспора и доломита (при избытке кальцита) в мраморах в зависимости от температуры и мольной доли CO₂ во флюиде (X_{CO_2}) при давлении 5 кбар. a – образование шпинели при прогрессивном метаморфизме диаспорсодержащих мраморов; б – условия замещения шпинели корундом на регрессивном этапе метаморфизма.

Fig. 4. Quantitative $T - X_{CO_2}$ diagram showing the stability of corundum, spinel, diaspore, and dolomite (with an excess of calcite) in marbles depending on temperature and molar fraction of CO₂ in the fluid (X_{CO_2}) at a pressure of 5 kbar. *a*, spinel formation with progressive metamorphism of diaspore-bearing marbles; 6, conditions for replacing spinel by corundum at the regressive stage of metamorphism.

то, что именно протолит является источником первичных метаморфических флюидов (Pêcher et al., 2002), образующихся в ходе дегидратации гидроксилсодержащих минералов (смектитов, диаспора, бёмита и т.д.), сформировавшихся в процессе глубокого выветривания алюмосиликатных пород. Шпинель образуется на прогрессивном этапе метаморфизма при участии первичных, практически не содержащих СО₂, водных метаморфических флюидов. Совершенно другой эффект достигается при ретроградном метаморфизме, когда шпинель замещается корундом. Реализация подобного сценария происходит на фоне понижения содержания CO₂ во флюиде в процессе замещения шпинели корундом с одновременным образованием доломита.

Формирование корунда при прогрессивном метаморфизме возможно, когда протолит практически не содержит магния. Дегидратация гидроксилсодержащих минералов алюминия проводит к образованию корунда.

По мере снижения температуры и давления происходит смена исходных пиковых парагенезисов шпинель + форстерит ± клиногумит на корунд + анортит + флогопит.

Полученные данные могут служить вещественной основой для построения количественных физико-химических моделей формирования месторождений шпинели и рубина в мраморах.

Авторы благодарны проф. Ю.Л. Гульбину и проф. М.А. Иванову за ценные замечания и конструктивные советы при подготовке рукописи к печати.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 22-27-00172. Часть исследований была проведена на оборудовании ресурсных центров Научного парка СПбГУ "Методы анализа состава вещества", "Геомодель", "Ретгенодифракционные методы исследования".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 182 с.

Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб.: Изд-во СПбГУ, **1995**. 265 с.

Доливо-Добровольский В.В., Гульбин Ю.Л. Физическая химия геологических процессов. Методы физико-химических расчетов процессов минералообразования. СПб.: СПбГГИ, **2002**. 70 с.

Жариков В.А. Основы физической геохимии. М.: МГУ, 2005. 654 с.

Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томилина А.В., Притчин М.Е. Рубин-сапфир-шпинелевая минерализация в мраморах Среднего и Южного Урала: геология, минералогия, генезис // Геол. рудн. месторождений. **2016**. Т. 58 (4). С. 385–402.

Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, **1957**. 184 с.

Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, **1973**. 288 с.

Кривовичев В.Г., Кукса, К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Климачева М.Е. Месторождения благородной шпинели в мраморах района Лук Йен (Северный Вьетнам): минеральные системы и некоторые вопросы генезиса // ЗРМО. **2022**. Т. 151. № 3. С. 37–49.

Кукса К.А., Соколов П.Б., Мараховская О.Ю., Гуссиас Г.А., Браунком У. Минералогия, геохимия и вопросы генезиса благородной шпинели месторождения Лук Йен, Вьетнам // Минералогия. **2019**. Т. 5. № 3. С. 56–69.

Спиридонов Э.М. Генетические типы месторождений драгоценных и поделочных камней. М.: МГУ, **2000**. 61 с.

Marble-Hosted Noble Spinel Deposits from the Luc Yen District (Vietnam): Mineral Equilibria Involving Corundum and Spinel

V. G. Krivovichev^{a, *}, K. A. Kuksa^a, P. B. Sokolov^b, and S. E. Gutyryak^a

^aSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia ^bSOKOLOV Co. Ltd., Saint Petersburg, Russia *e-mail: v.krivovichev@spbu.ru

Thermodynamic analysis is carried out for the model systems: (1) Na–Ca–Mg–A1–Si–CO₂– H_2O and (2) Ca–Mg–A1–Si–CO₂– H_2O . In each systems the mineral equilibria involving dolomite, calcite, spinel, corundum, pargasite, hydroxylclinohumite, and diaspore are

considered. A diagram of the multisystem in coordinates $\mu_{H_2O} - \mu_{CO_2}$ is constructed. Analysis showed a significant influence of chemical potentials of water and carbon dioxide in the mineral-forming medium on stability of corundum and spinel in marbles. The conditions of the spinel formation during metamorphism of protolith consisting of carbonate sediments with evaporites lenses and terrigenous material (smectites, bauxites, etc.), are considered in detail. The conditions of the replacement of spinel by corundum during retrograde metamorphism are determined depending on the mole fraction of CO₂ in the fluid and temperature at pressure of 5 kbar.

Keywords: spinel, corundum, marble-hosted spinel deposits, evaporites, analysis of mineral parageneses, Luc Yen district, Vietnam

REFERENCES

Bucher K., Rodney G. Petrogenesis of Metamorphic Rocks. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. 428 p.

Bulakh A.G., Krivovichev V.G. Calculation of mineral equilibria. Leningrad: Nedra, **1985**. 183 p. (*in Russian*).

Bulakh A.G., Krivovichev V.G., Zolotarev A.A. Mineral Formulas. Thermodynamic Analysis in Mineralogy and Geochemistry. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **1995**. 265 p. (*in Russian*).

Chauvire B., Rondeau B., Fritsch E., Ressigeac Ph., Devidal J.-L. Blue spinel from the Luc Yen district of Vietnam. Gems Gemol. 2015. Vol. 51(1). P. 2–17.

D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Hålenius U., Skogby H., Hametner K., Günther D. Color mechanisms in spinel: Cobalt and iron interplay for the blue color. Phys. Chem. Minerals. **2015**. Vol. 42. P. 431–39.

Dolivo-Dobrovolsky V.V., Gulbin Yu.L. Physical chemistry of geological processes. Methods of physico-chemical calculations of mineral formation processes. Saint Petersburg: Saint Petersburg State Mining Institute, **2002**. 70 p. (*in Russian*).

Fallick A. E., Giuliani G., Rigaudier Th., Boyce A.J., Long Ph. V., Pardieu V. Remarkably uniform oxygen isotope systematics for co-existing pairs of gem-spinel and calcite in marble, with special reference to Vietnamese deposits. *Comp. Rend. Geosci.* **2019**. Vol. 351(1). P. 27–36.

Garnier V., Giuliani G., Maluski H., Ohnenstetter D., Trinh P.T., Vinh H.Q., Long P.V., Tich V.V., Schwarz D. Ar–Ar ages in phlogopites from marble-hosted ruby deposits in northern Vietnam: evidence for Cenozoic ruby formation. *Chem. Geol.* **2002**. Vol. 188. P. 33–49.

Garnier V, Ohnenstetter D., Giuliani G., Maluski H., Deloule E., Phan Trong T., Pham Van L., Hoàng Quang V. Age and significance of ruby-bearing marble from the Red River Shear Zone, northern Vietnam. Canad. Miner. 2005. Vol. 43. P. 1315–1329.

Garnier V., Maluski H., Giuliani G., Ohnenstetter D., Schwarz D. Ar–Ar and U–Pb ages of marblehosted ruby deposits from Central and South-East Asia. Canad. J. Earth Sci. 2006. Vol. 43. P. 509–532.

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Dubessy J., Banks D., Hoàng Q.V., Lhomme T., Maluski H., Pecher A., Bakhsh K.A., Pham V.L, Trinh P.T., Schwarz D. Marblehosted ruby deposits from

Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. Ore Geol. Rev. 2008. Vol. 34. P. 169–191.

Giuliani G., Dubessy J., Banks D., Hoang Q.V., Lhomme T., Pironon J., Garnier, V., Phan T.T., Pham V.L., Ohnenstetter D., Schwarz D. $CO_2-H_2S-COS-S_8-AlO(OH)$ -bearing fluid inclusions in ruby from marble-hosted deposits in Luc Yen area, North Vietnam. *Chem. Geol.* **2003**. Vol. 194. P. 167–185.

Giuliani G., Ohnenstetter D., Fallick A.E., Groat L., Fagan A.J. The geology and genesis of gem corundum deposits. In: *Geology of Gem Deposits.* Ed. Groat L.A. Mineralogical Association of Canada Short Course 44. **2014**. P. 29-112.

Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V., Pham V.L. Pink and red spinels in marble: trace elements, oxygen isotopes, and sources. Canad. Miner. 2017. Vol. 55. P. 743–761.

Giuliani G., Dubessy J., Ohnenstetter D., Banks D., Branquet Y., Feneyrol J., Fallick A.E., Martelat J.-E. The role of evaporites in the formation of gems during metamorphism of carbonate platforms: A review. *Miner. Deposita.* **2018**. Vol. 53. P. 1–20.

Giuliani G., Groat L., Fallick A.E., Pignatelli I., Pardieu V. Ruby Deposits: A Review and Geological Classification. *Minerals.* **2020**. Vol. 10(7). N. 597.

Häger T., Hauzenberger C., Lehmann C., Zimmer D., Khoi N.N., Tuan D.A., Huong L.T.-T., Hofmeister W. Causes of colour of natural untreated spinels from Vietnam in comparison to flame fusion and flux grown synthetics. In: Proc. 33rd Int. Gemmol. Conf. Vietnam: Hanoi, **2013**. P. 89–91. Huong L.T.-T., Häger T., Hofmeister W., Hauzenberger C., Schwarz D., Long P.V., Wehrmeister W., Khoi N.N., Nhung N.T. Gemstones from Vietnam: an update. Gems Gemol. 2012. Vol. 48(3). P. 158–176.

Huong L.T.-T., Haeger T., Phan T.-L. Study of impurity in blue spinel from the Luc Yen mining area, Yen Bai province, Vietnam. *Vietnam J. Earth Sci.* **2018**. Vol. 40. P. 47–55.

Kissin A.J. Ruby and sapphire from the Southern Ural Mountains, Russia. Gem. Gemol. 1994. Vol. 30. P. 243–252.

Kissin A.J., Murzin V.V., Tomilina A.V., Pritchin M.E. Ruby-sapphire-spinel mineralization in marble of the Middle and Southern Urals: geology, mineralogy, and genesis. *Geol. Ore Deposits*. **2016**. Vol. 58(4). P. 344–359.

Korzhinskiy D.S. Physico-Chemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals. Consultants Bureau, New York and Chapman & Hall: London, **1959**. 142 p.

Korzhinskiy D.S. Theoretical Basis of Analysis of Mineral Para-Geneses. Moscow: Nauka, **1973**. 288 p. (*in Russian*).

Krivovichev V.G., Kuksa K.A., Sokolov P.B., Marakhovskay O.Y., Klimacheva M.E. Marble-hosted noble spinel deposits from Luc Yen district (Vietnam): Mineral systems and some aspects of genesis. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2022. Vol. 151(3). P. 37–49 (in Russian).

Krivovichev V.G., Kuksa, K.A., Sokolov P.B., Marakhovskaya O.Y., Zolotarev A.A., Bocharov V.N., Semenova T.F., Klimacheva M.E., Gussiås G.A. Preiswerkite: A first occurrence in marble hosting gem spinel deposits, Luc Yen, Vietnam. Minerals. 2022. Vol. 12. N 1024.

Krivovichev V.G., Kuksa K.A., Sokolov, P.B., Panikorovskii, T.L., Bocharov, V.N., Gussiås G.A. First occurrence of titanian hydroxylclinohumite in marble-hosting gem spinel deposits, Luc Yen, Vietnam. *Minerals.* **2023**. Vol. 13. N 901.

Kuksa K., Sokolov P., Marakhovskaya O., Gussias G., Brownscombe W. Mineralogy, geochemistry and genesis of the Luc Yen noble spinel deposit, Vietnam. *Mineralogy*. **2019**. Vol. 5(3). P. 56–69 (*in Russian*).

Long P.V., Giuliani G., Garnier V., Ohnenstetter D. Gemstones in Vietnam: a review. Australian Gemmol. 2004. Vol. 22(4). P. 162–168.

Long P.V., Giuliani G. Update on gemstone mining in Luc Yen, Vietnam. Gems Gemol. 2013. Vol. 49. P. 31–46.

Long P.V., Giuliani G., Fallick A.E., Boyce A.J., Pardieu V. Trace elements and oxygen isotopes of gem spinels in marble from the Luc Yen – An Phu areas, Yen Bai province, North Vietnam. Vietnam J. Earth Sci. 2018. Vol. 40(2). P. 165–177.

Malsy A.-K., Klemm L. Distinction of gem spinels from the Himalayan mountain belt. *CHIMIA Intern. J. Chem.* **2010**. Vol. 64(10). P. 741–746.

Pêcher A., Giuliani G., Garnier V., Maluski H., Kausar A.B., Malik R.M., Muntaz H.R. Geology and Geochemistry of the Nangimali ruby deposit area, Nanga-Parbat Himalaya (Azad Kashmir, Pakistan). J. Asian Earth Sci. 2002. Vol. 21. P. 265–282.

Peretti A., Günther D. Spinel from Namy. Contrib. Gem. 2003. N 2. August. P. 15–18.

Senoble J.B. Beauty and rarity – A quest for Vietnamese blue spinels. In Color, Summer. 2010. P. 2–7.

Sokolov P., Kuksa K., Marakhovskaya O., Gussias G.A. In search of cobalt blue spinel in Vietnam. In Color, Summer. 2019. Vol. 43. P. 43–49.

Spear F.S. Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths. Washington: Mineralogical Society of America, **1995**. 799 p.

Spiridonov E.M. Gemstone deposits of the former Soviet Union. J. Gemmol. 1998. Vol. 26(2). P. 11–124.

Suthirat C., Lapngamchana S., Pisutha-Arnond V., Khoi N.N. Petrography and some mineral chemistry of gem-bearing marble from Luc Yen deposit, northern Vietnam. In: Proc. Int. Symp. Geosci. Resources and Environments of Asian Terranes (GREAT 2008). Bangkok, Thailand, 24–26 November, **2008**. P. 283–288.

Zharikov V.A. Fundamentals of physical geochemistry. Moscow: Moscow State University, **2005**. 654 p. (*in Russian*).

— НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ —

ИКОРСКИИТ КМп³⁺(Si₄O₁₀)·3H₂O — НОВЫЙ МИНЕРАЛ ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2024 г. д. чл. В. Н. Яковенчук¹, д. чл. Т. Л. Паникоровский^{1, 2, *}, Н. Г. Коноплёва¹, д. чл. Я. А. Пахомовский¹, Е. Э. Савченко¹, Ю. А. Михайлова¹, В. Н. Бочаров³, Д. В. Спиридонова¹, д. чл. С. В. Кривовичев^{1, 2}

 ¹ Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана 14, Апатиты, Мурманская обл., 184200 Россия
² Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
³ Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр «Геомодель», Ульяновская ул., 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: t.panikorovskii@ksc.ru

> Поступила в редакцию: 13.12.2023 г. После доработки: 13.12.2023 г. Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Икорскиит КМп³⁺(Si₄O₁₀)·3H₂O — новый минерал из агпаитового пегматита г. Кукисвумчорр (Хибинский массив, Россия). Минерал образует радиальнолучистые светло-коричневые кристаллы, нарастающие на отдельные кристаллы кварца или на романешитовые корки в ассоциации с баритом, доннеитом-Ү, стронционитом, натролитом, виноградовитом, манганонептуниотом и органическим вешеством. Минерал моноклинный, пространственная группа P2./c. $a = 5.0714(3), b = 8.2731(5), c = 13.3740(11) \text{ Å}, \beta = 93.730(5)^{\circ}, V = 559.93(5) \text{ Å}^{3}$. BOCEME наиболее интенсивных линий дифрактограммы (I-d[Å]-hkl): 55-7.04-011; 41-4.318-110; 100-4.185-11-1; 24-3.956-021; 28-3.339-004; 19-3.095-014; 30-3.014-113; 70-2.939-12-2. Икорскиит обладает новым типом кристаллической структуры и относится к группе палыгорскита. Минерал назван в честь известного специалиста в области исследований органического вещества и газов Кольской шелочной провинции Серафима Вениаминовича Икорского (1927-2016).

Ключевые слова: икорскиит, новый минерал, Кольский полуостров, Хибинский массив, силикат

DOI: 10.31857/S0869605524010041, EDN: GUURPC

введение

Хибинский массив — уникальный геологический объект, в котором за время его изучения установлено более 600 минеральных видов, включая более 125 видов, найденных впервые. Кукисвумчоррское месторождение апатита было открыто в 1926 году А.Н. Лабунцовым и предварительно исследовано в 1928 году В.И. Влодавцем (Иванюк и др., 1996). Его промышленное освоение началось в 1929 году вместе с открытием первого рудника за Полярным кругом, получившим название «Апатитовый» и переименованным с 1935 г. в «Кировский» (Пеков, Подлесный, 2004). Минеральное разнообразие Кировского рудника связано с большим распространением пегматитовых тел, счет которым идет на сотни. На сегодняшний день на Кировском руднике известно 249 минералов, из которых 22 открыты здесь (Yakovenchuk et al., 2005, Pekov et al., 2008, https://www.mindat.org)!

Геологическое строение Хибинского массива нашло свое отражение в многочисленных работах (Ramsay, Hackman, 1894; Ферсман и др., 1928; Ферсман, 1930, Бонштедт и др., 1937; Иванова, 1963; Костылёва-Лабунцова, 1978; Арзамасцев и др., 1987; Яковенчук и др., 1999). Около 70% площади массива занимают нефелиновые сиениты (фойяиты), разделенные друг от друга примерно на две равные части зональным комплексом пород Главного кольца, с которым генетически связаны крупные месторождения апатита. Породы Главного кольца имеют в плане дугообразную форму и преимущественно сложены ийолит-уртитами. Апатитовые месторождения центральной группы представляют собой непрерывную пластообразную залежь, осложненную раздувами (линзами) и пережимами (резким уменьшением мощности) между ними. Одна линза объединяет Кукисвумчоррское и Юкспорское месторождения, вторая — Апатитовый цирк и плато Расвумчорр (Гурьев, 2017).

В 1985 году при проходке рудного тела в ийолит-уртитовой породе на горизонте +252 м Кировского рудника была вскрыта кварц-кальцитовая линза, содержащая неизвестный игольчатый минерал. В том же году Я.А. Пахомовским были получены сведения об уникальности химического состава новой фазы, однако ввиду малого размера отдельных кристаллов исследование кристаллической структуры оказалась невозможным. Развитие методов рентгеноструктурного анализа и использование современных дифрактометров с высокочувствительными плоскими детекторами рентгеновских лучей позволили нам расшифровать структуру и подготовить заявку в Комиссию по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА).

В данной работе приводятся данные по новому минеральному виду икорскииту, $KMn^{3+}(Si_4O_{10})\cdot 3H_2O$, утвержденному КНМНК ММА в 2022 году (номер заявки IMA 2022-035). Минерал назван в честь Серафима Вениаминовича Икорского (25.02.1927 — 29.07.2016), кандидата геолого-минералогических наук, заведующего Лабораторией газов и битумов Геологического института КНЦ РАН (рис. 1). Научные интересы Серафима Яковлевича главным образом были связаны с исследованием газов, органического вещества в щелочных массивах Кольского полуострова (Икорский и др. 1992, Nivin et al., 2005), в том числе содержащихся в пегматитовом теле с икорскиитом.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Минерал обнаружен в кварц-кальцитовой линзе (2×0.80 м) в породе г. Кукисвумчорр, Хибинский массив, Кольский полуостров, Россия (рис. 2). Линза имеет концентрическую зональность. Краевая зона состоит из таблитчатых кристаллов микроклина (до 2 см в диаметре), сцементированных черными игольчатыми сферолитами эгирина с включениями нефелина, эвдиалита, лампрофиллита, манганонептунита и минералом группы лабунцовита.

Ядро линзы образовано пористым агрегатом серых призматических кристаллов кальцита (до 1.5×0.5 см) с включениями псевдоморфоз натролита по канкриниту (до 3×7 см) и псевдоморфоз виноградовита по лучистым агрегатам одного из минералов группы мурманита (до 8 см в диаметре). Также в некоторых местах отмечены псевдоморфозы натролита и виноградовита, покрытые мелкими кристаллами манганонептунита. Полости в агрегате кальцита инкрустированы хорошо выраженными кристаллами кварца (длиной до 0.5 мм), оранжевыми кристаллами сфалерита (диаметром до 3 см), призматическими кристаллами лоренценита (длиной до 1.5 см в длину). Лоренценит частично замещен игольчатым виноградовитом, а также бес-



Рис. 1. С.В. Икорский (фото Ю.Л. Войтеховский, 2016). Fig. 1. S.V. Ikorskiy (photo Voytekhovsky, 2016).

цветными призматическими кристаллами (до 7 мм в длину) или корками (до 0.5 мм в толщину) барита и корками (до 5 мм в диаметре) романешита. В некоторых местах пустоты заполнены порошками фиолетового флюорита. В данной ассоциации иногда отмечаются мелкие кристаллики доннейита-(Y) и стронцианита. Наиболее поздние выделения минералов в ядре пегматита были покрыты тонкой пленкой органического битуминозного вещества.

Икорскиит образует лучистые агрегаты (до 200 мкм в диаметре) длиннопризматических кристаллов (до $30 \times 3 \times 3$ мкм), растущих на романешите и иногда на кристаллах кварца (рис. 3). На кристаллах можно различить грани пинакоидов {100}, {010} и {001}.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Икорскиит имеет светло-коричневый цвет и белую черту. Блеск стеклянный (шелковистый в пучках). Минерал не флюоресцирует. Твердость по шкале Мооса — 4. Хрупкий. Спайность не отмечена, отдельность и излом не наблюдались. Плотность, измеренная в растворе Клеричи, — 2.48(3) г/см³, рассчитанная по структурным данным и эмпирической формуле — 2.525 г/см³.

Икорскиит двуосный, оптически положительный. Показатели преломления для света с длиной волны 589 нм составляют: $\alpha = 1.575(5)$, g = 1.580(5). Оптическая ориентировка: $\alpha^{2} \sim 10^{\circ}$. Дисперсии и плеохроизма не наблюдалось.

Константа сходимости, рассчитанная по методу Мандарино (Mandarino, 1981) на основании эмпирической формулы и кристаллографических данных, составляет $1 - (K_r/K_c) = 0.057$ и относится к категории «хорошо» (good).



Рис. 2. Геологическая схема Хибинского массива (*a*) и типовое местонахождение икорскиита, отмеченное звездой (*б*).

идник

Fig. 2. Geology of the Khibiny massif (a) and type–locality of ikorskyite marked by star (δ).

Кировский

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический анализ икорскиита проводился с помощью электронного микрозонда (режим WDS, 20 кВ, 20–30 нА, диаметр пучка 10 мкм). Средние аналитические результаты по 6 различным кристаллам приведены в табл. 1. При измерении в качестве стандартов использованы: лоренценит (Na), пироп (Al), волластонит (Si, Ca), вадеит (K), синтетический MnCO₃ (Mn), гематит (Fe), барит (Ba). Содержание H₂O рассчитано в соответствии с уточнением данных кристаллической структуры. Содержание





Рис. 3. Лучистые агрегаты кристаллов икорскиита (1), растущих на кристаллах кальцита (2), покрытых романешитом (3), манганонептунитом (4) и стронцианитом (5), из кварц-кальцитовой линзы в ийолитуртите горы Кукисвумчорр.

Fig. 3. Radiated aggregates of ikorskyite crystals (1) growing on calcite crystals (2) covered with romanèchite (3), manganoneptunite (4) and strontianite (5), from a quartz-calcite lens in ijolite-urtite of Mt. Kukisvumchorr.

| | Среднее | Ст. откл. | Min | Max |
|--------------------------------|---------|-----------|-------|-------|
| H ₂ O* | 12.94 | | | |
| Na ₂ O | 0.31 | 0.14 | 0.05 | 0.42 |
| Al ₂ O ₃ | 0.28 | 0.29 | 0.09 | 0.98 |
| SiO ₂ | 57.07 | 3.48 | 51.31 | 58.43 |
| K ₂ O | 7.75 | 0.65 | 6.68 | 8.75 |
| CaO | 1.12 | 0.30 | 0.76 | 1.69 |
| Mn ₂ O ₃ | 19.65 | 1.79 | 17.27 | 22.98 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.26 | 0.06 | 0.15 | 0.36 |
| BaO | 0.26 | 0.17 | 0.00 | 0.34 |
| Сумма | 99.64 | | | |

Таблица 1. Химический состав икорскиита (мас. %) **Table 1.** Chemical composition of ikorskyite (wt %)

Примечание. * Рассчитано по рентгеноструктурным данным.

СО₂ не анализировалось ввиду отсутствия колебаний С-О на спектре комбинационного рассеяния света.

Химический состав минерала, рассчитанный на Si + Al = 4 в программе MINAL (Dolivo-Dobrovolsky, 2016), соответствует следующей эмпирической формуле: $(K_{0.69}Ca_{0.08}Na_{0.04}Ba_{0.01})_{\Sigma 0.82}(Mn^{3+}_{1.04}Fe^{3+}_{0.01})_{\Sigma 1.05}(Si_{3.98}Al_{0.02})_{\Sigma 4.00}O_{10.02}\cdot 3.01H_2O.$

| Полоса, см ⁻¹ | Группа | Тип колебаний |
|---------------------------------|------------------|---|
| 3230 пл, 3230с, 3499, 3604 | O-H | v ₁ |
| 956c | SiO ₄ | v_1 |
| 1075 | SiO ₄ | v ₃ |
| 443, 594 | SiO ₄ | v ₄ |
| 352, 392 | SiO ₄ | v ₂ |
| 273, 299, 311 | MnO ₆ | <i>v</i> ₃ , <i>v</i> ₄ |
| 216, 238 | MnO ₆ | <i>v</i> ₁ , <i>v</i> ₂ |
| 78, 91, 104, 121, 129, 137, 186 | | Колебания решетки |

Таблица 2. Полосы KP-спектра икорскиита и их интерпретация **Table 2.** Basic shifts on the Raman spectrum of ikorskyite and their interpretation

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Спектр комбинационного рассеяния (КР) света (рамановский спектр) икорскиита был получен с отдельного зерна без покрытия на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800, оснащенном микроскопом Olympus BX-41. Спектры комбинационного рассеяния возбуждались твердотельным лазером (532 нм) с фактической мощностью 2 мВт под объективом $50 \times$ (NA 0.75). Спектры были получены в диапазоне 70–3800 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ при комнатной температуре. Для улучшения соотношения сигнал/шум число сканирований устанавливалось равным 15. Обработка спектров проводилась по алгоритмам, реализованным в программных пакетах Labspec и OriginPro 8.1. Поскольку структурно икорскиит занимает промежуточное положение между слюдами и минералами группы палыгорскита, а последние в спектроскопическом плане изучены слабо, интерпретация наблюдаемых полос приведена в табл. 2 в соответствии с работами по слюдам (Tlili et al., 1989; McKeown et al., 1999; Qu et al., 2020).

КР-спектр икорскиита приведен на рис. 4. Полосы 3230 пл (плечо), 3330 с (сильная), 3499, 3604 см⁻¹ отнесены к валентным колебаниям О–Н связей в H₂O молекулах. Интенсивные полосы при 1075 и 956 см⁻¹ относятся к симметричным и асимметричным модам валентных колебаний связей в тетраэдрах SiO₄ (Паникоровский и др., 2017; Galuskin et al., 2012). Интенсивные полосы при 534 и 443 см⁻¹ соответствуют различным модам деформационных колебаний в тетраэдрах SiO₄ (Яковенчук и др., 2022). Слабые полосы при 392, 352 см⁻¹ могут быть отнесены как к трансляционным модам O–Mn–O связей (McKeown et al., 1999), так и к симметричным модам деформационных колебаний в тетраэдрах SiO₄ (Яковенчук и др., 2022). Слабые полосы при 392, 352 см⁻¹ могут быть отнесены как к трансляционным модам O–Mn–O связей (McKeown et al., 1999), так и к симметричным модам деформационных колебаний Si–O связей (Tlili et al., 1989). Полоса при 299 с плечом 311, а также слабая полоса при 273 см⁻¹ могут быть интерпретированы как соответствующие валентным модам колебаний Mn–O и Mn–OH в MnO₆ октаэдрах (McKeown et al., 1999; Tlili et al., 1989). Триплет полос при 238, 216 и 186 см⁻¹ наиболее вероятно соответствует смешанным модам валентных колебаний Mn–O связей (McKeown et al., 2020), а также деформационным колебаниям OH–Mn–OH связей (McKeown et al., 1999). Полосы в низкочастотной области спектра (< 200 см⁻¹) отнесены к колебаниям решетки.

ПОРОШКОВАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ

Порошковая рентгенограмма икорскиита (табл. 2, рис. 5) получена на дифрактометре Rigaku R-AXIS RAPID II (Со $K\alpha$ -излучение, 1 = 1.7892 Å), оснащенном полуцилиндрической рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (геометрия



Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния для икорскиита. Fig. 4. The Raman spectrum of ikorskyite.



Puc. 5. Порошковая дифракционная картина икорскиита (наиболее сильные линии). Fig. 5. Powder X-Ray diffraction patterns of ikorskiyite (the strongest lines).

Дебая-Шеррера, диаметр 127.4 мм). Экспериментальные данные обработаны с использованием программы osc2xrd (Бритвин и др., 2017). По данным рентгеноструктурного анализа (PCA), минерал моноклинный, пространственная группа P_{2_1}/c , a = 5.0339(4), b = 8.2329(7), c = 13.3484(10) Å, $\beta = 93.953(7)^\circ$, V = 551.89(8) Å³, Z = 2. Параметры элементарной ячейки, уточненные по порошковым данным: a = 5.0714(3), b = 8.2731(5), c = 13.3740(11) Å, $\beta = 93.730(5)^\circ$, V = 559.93(5) Å³. Восемь наиболее интенсивных линий дифрактограммы (I-d[Å]-hkl): 55-7.04-011; 41-4.318-110; 100-4.185-11-1; 24-3.956-021; 28-3.339-004; 19-3.095-014; 30-3.014-113; 70-2.939-12-2. Подробное описание кристаллической структуры будет дано в отдельной публикации.

| I _{meas} | d_{meas} Å | $d_{_{\mathrm{calc},}}$ Å | hkl | I _{meas} | d_{meas} Å | $d_{\rm calc,}$ Å | hkl |
|-------------------|---------------------|---------------------------|------|-------------------|---------------------|-------------------|------|
| 55 | 7.04 | 7.03 | 011 | 17 | 2.527 | 2.530 | 200 |
| 14 | 6.70 | 6.67 | 002 | 6 | 2.254 | 2.254 | 132 |
| 15 | 5.20 | 5.20 | 012 | 7 | 2.216 | 2.216 | 115 |
| 15 | 5.07 | 5.07 | 100 | 7 | 2.183 | 2.183 | 21-3 |
| 41 | 4.318 | 4.317 | 110 | 7 | 2.155 | 2.155 | 13-3 |
| 100 | 4.185 | 4.175 | 11-1 | 5 | 2.091 | 2.093 | 12-5 |
| 24 | 3.956 | 3.951 | 021 | 6 | 1.9006 | 1.9017 | 14-1 |
| 10 | 3.913 | 3.918 | 013 | 8 | 1.8617 | 1.8632 | 12-6 |
| 18 | 3.535 | 3.536 | 112 | 5 | 1.8347 | 1.8345 | 231 |
| 28 | 3.339 | 3.336 | 004 | 7 | 1.7931 | 1.7927 | 126 |
| 19 | 3.095 | 3.094 | 014 | 3 | 1.7506 | 1.7497 | 23-3 |
| 30 | 3.014 | 3.015 | 113 | 3 | 1.7082 | 1.7093 | 117 |
| 70 | 2.939 | 2.935 | 12-2 | 9 | 1.5735 | 1.5742 | 14-5 |
| 8 | 2.705 | 2.705 | 104 | 5 | 1.5480 | 1.5471 | 028 |
| 9 | 2.597 | 2.597 | 024 | | | | |

Таблица 3. Эталонная порошкограмма икорскиита **Table 3.** X-ray powder diffraction data for ikorskiyite

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Икорскиит не имеет структурных аналогов среди минералов и неорганических соединений и, согласно классификации Штрунца (Strunz, Nickel, 2001), принадлежит к группе, содержащей одиночные тетраэдрические сетки 6-членных колец, соединенных октаэдрическими слоями или лентами. Наиболее близкий как по условиям образования, так и со структурной точки зрения среди минералов Кольской щелочной провинции к икорскииту — раит, $Na_4Mn^{2+}_3Ti_{0.25}Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 10H_2O$, найден в пегматитовой залежи Юбилейная и его образование относится к наиболее поздней стадии ее формирования (Мерьков и др., 1973).

Большинство минералов в пегматитовом теле с икорскиитом, обнаруженном на горизонте +252 м Кировского рудника (табл. 4), имеют четкие возрастные взаимоотношения друг с другом. Наиболее ранними можно считать минералы краевой зоны, в которую входят крупные таблитчатые кристаллы микроклина (1) и радиально-лучистые агрегаты эгирина (2). Эвдиалит (3) нарастает на кристаллы микроклина и сферолиты эгирина, между которыми наблюдаются включения нефелина (4), а также лампрофиллита (5), реликты лабунцовита (6) и манганонептунита (7). Образование последних двух минералов можно условно отнести к переходу от пегматитовой (раствор-расплав) к гидротермальной стадии эволюции системы, с которой связано образование минералов, слагающих ядро пегматита.

Ядро сложено массивными рыхлыми агрегатами кальцита (10), который содержит реликты более ранних и измененных титаносиликатов и цеолитов: мурманита (8), лоернценита (9), канкринита (11). По всей видимости, гидротермальные изменения

| | Состав | Краевая зона | Промежуточная зона | Ядро |
|----|-----------------|--------------|-----------------------|------|
| 1 | Эгирин | | | |
| 2 | Микроклин | | | |
| 3 | Эвдиалит | | | |
| 4 | Нефелин | | | |
| 5 | Лампрофиллит | | | |
| 6 | Лабунцовит | • | | |
| 7 | Манганонептунит | | | |
| 8 | Мурманит | | | |
| 9 | Лоренценит | | | |
| 10 | Кальцит | | | |
| 11 | Канкринит | | | |
| 12 | Натролит | | | |
| 13 | Виноградовит | | | |
| 14 | Кварц | | | |
| 15 | Сфалерит | | | |
| 16 | Битумы | | | • |
| 17 | Флюорит | | | |
| 18 | Барит | | | |
| 19 | Романешит | | | |
| 20 | Икорскиит | | | |
| 21 | Доннейит-(Ү) | | | |
| 22 | Стронционит | | | |

Таблица 4. Последовательность минералообразования в кварц-кальцитовой линзе +252 м горизонта Кировского рудника, г. Кукисвумчорр

привели к образованию хорошо ограненных кристаллов натролита (12), манганонептунита (7) и виноградовита (13).

На последней стадии формирования пегматита происходила кристаллизация кварца (14), сфалерита (15), что сопровождалось выделениями твердых углеводородов (16). Для наиболее поздних минералов — флюорита (17), корок барита (18) и романешита (19) — последовательность кристаллизации можно проследить на рис. 6. Следует отметить, что икорскиит (20) является наиболее поздним силикатом в системе, после чего происходит кристаллизация карбонатов: доннейита-(Y) (21) и стронцианита (22). Процесс формирования данного пегматита завершается образованием пленок и шариков твердых углеводородов (16), покрывающих все вышеперечисленные минералы в пустотах.

Образование икорскиита можно уверенно отнести к наиболее низкотемпературной стадии гидротермального этапа формирования пегматита. Процесс образования



Рис. 6. Поздняя пегматитовая минерализация кальцитовой линзы +252 м горизонта Кировского рудника: 1 — икорскиит, 2 — романешит, 3 — кварц, 4 — стронцианит.

Fig. 6. Late pegmatite mineralization of calcite lens +252 m horizon of the Kirov mine: 1 - ikorskyite, 2 - romanèchite, 3 - quartz, 4 - strontianite.

икорскиита в рассматриваемых условиях может быть представлен условной реакцией

$$\begin{split} & \text{Ba}_2(\text{Mn}^{4+,3+})_5\text{O}_{10} + \text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}) + 18\text{H} + 2\text{SO}_2 = \\ & \text{романешит} & \text{нефелин} \\ & = \text{KMn}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{BaSO}_4 + 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}. \\ & \text{икорскиит} & \text{барит} \end{split}$$

В результате минералогической эволюции пегматитового тела, содержащего икорскиит, ярко проявилась стадийность пегматито-гидротермального минералообразования, обусловленная последовательным уменьшением со временем (и падением температуры) роли алюмосиликатов в пользу сначала титаносиликатов, затем оксидов, сульфидов и сульфатов, фторидов, и, наконец, карбонатов и углеводородных соединений.

Благодарности. 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

Арзамасцев А.А., Иванова Т.Н., Коробейников А.Н. Петрология ийолит-уртитов Хибин и закономерности размещения в них залежей апатита. Л.: Наука, **1987**. 110 с.

Бонштедт Э., Гуткова Н., Костылева Е., Куплетский Б., Лабунцов А. Описание месторождений Хибинских и Ловозерских Тундр. В сб.: Хибинские и Ловозерские Тундры. М.: Изд. Научнотехнического управления ВСНХ, **1928**. С. 203–380.

Бонитедт Э., БорнеманСтарынкевич И., Влодавец Н., Воробьева О., Герасимовский В., Гуткова Н., Каган Б., Костылева Е., Куплетский Б., Лабунцов А., Ферсман А., Чирвинский П. Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. М.; Л.: Изд. АН СССР, **1937**. 563 с.

Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku Raxis Rapid II // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 104–107. Войтеховский Ю.Л. Икорский Серафим Вениаминович // Тиетта. 2016. Т. 3 (37). С. 49. *Гурьев А.А.* Устойчивое развитие рудно-сырьевой базы и обогатительных мощностей АО «Апатит» на основе лучших инженерных решений // Записки Горного института. 2017. Т. 228. С. 662–673.

Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М. Основные черты карбонатообразования в гидротермальных жилах Кукисвумчоррского месторождения // ЗРМО. 1996. Т. 125. № 3. С. 9–23. Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований СПб.:

Наука, **1992**. 179 с. КостылеваЛабунцова Е.Е., Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В., Дорфман М.Д., Дудкин О.Б., Козырева Л.В., Икорский С.В. Минералогия Хибинского массива. Т. 1. Магматизм и постмагматические преобразования. М.: Наука, **1978**. 227 с.

Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр // ЗВМО. 1973. Т. 102. № 1. С. 54–62.

Паникоровский Т.Л., Калашникова Г.О., Житова Е.С., Пахомовский Я.А., Бочаров В.Н., Яковенчук В.Н., Золотарёв А.А.-мл., Кривовичев С.В. Кристаллохимия высоконатриевого чильманита-(Се) (Хибинский массив, Кольский полуостров) // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 2. С. 113–124.

Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты) // Минералогический Альманах. 2004. № 7. 176 с.

Ферсман А.Е. Геохимические дуги Хибинских тундр // Доклады АН СССР. **1931**. Сер. А. № 14. С. 367–376.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 326 с.

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 MgZn₂(PO₄); 4H₂O — новый минерал из месторождения Кестёр (Саха-Якутия, Россия) // Доклады РАН. Науки о земле. **2022**. 505 (2). С. 165–169.

Ikorskyite KMn³⁺(Si₄O₁₀)·3H₂O — New Mineral from the Khibiny Alkaline Massif (Kola Peninsula, Russia)

V. N. Yakovenchuk¹, T. L. Panikorovskii^{1,2}, N. G. Konoplyova¹, Y. A. Pakhomovsky¹, E. E. Savchenko¹, J. A. Mikhailova¹, V. N. Bocharov³, D. V. Spiridonova², S. V. Krivovichev^{1,2}

¹ Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia ² Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia ³ Saint Petersburg State University, «Geomodel» Center, Saint Petersburg, Russia

Ikorskyite KMn³⁺(Si₄O₁₀)·3H₂O is new mineral from agpaitic pegmatite of the Kukisvumchorr Mt. (Khibiny Massif, Russia). The mineral forms radial aggregates of light-brown crystals growing on separate quartz crystals or on romanèchite crusts in association with barite, donneite-Y, strontionite, natrolite, vinogradovite, manganoneptunite and organic matter. The mineral is monoclinic, space group $P2_1/c$. a = 5.0714(3), b = 8.2731(5), c = 13.3740(11) Å, $\beta = 93.730(5)^\circ$, V = 559.93(5) Å³. The eight most intense lines of the diffractogram are: (*I*-d[Å]-*hkl*): 55-7.04-011; 41-4.318-110; 100-4.185-11-1; 24-3.956-021; 28-3.339-004; 19-3.095-014; 30-3.014-113; 70-2.939-12-2. The crystal structure of ikorskyite belongs to a new structure type of minerals and inorganic compounds and belongs to the palygorskite group. The mineral is named in honor of Serafim Veniaminovich Ikorsky (1927–2016), a well-known specialist in the field of organic matter and gases research of the Kola alkaline province.

Keywords: ikorskyite, new mineral, Kola Peninsula, Khibiny massif, silicate

REFERENCES

Arzamastsev A.A., Ivanova T.N., Korobeinikov A.N. Petrology of Khibiny ijolite-urtites and laws of apatite deposits location in them. Leningrad: Nauka, **1987**. 110 p. (*in Russian*).
Bonstedt E., Gutkova N., Kostyleva E., Kupletsky B., Labuntsov A. Description of deposits in the Khibiny and Lovozero Tundras. Moscow: Scientific and Technical Administration of the Suprime Board National Economy. 1928. P. 203-380 (in Russian).

Bonstedt E., Borneman-Starynkevich I., Vlodavets N., Vorobyeva O., Gerasimovsky V., Gutkova N., Kagan B., Kostyleva E., Kupletsky B., Labuntsov A., Fersman A., Chirvinsky P. Minerals of the Khibiny and Lovozero Tundras, Moscow, Leningrad: USSR Acad. Sci. **1937**, 563 p. (*in Russian*).

Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskava M.G. Software package for processing of X-ray powder data obtained from the cylindrical detector of the Rigaku Raxis Rapid II diffractometer. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 3. P. 104-107 (in Russian).

Dolivo-Dobrovolsky D.D. MINAL, free software. http://www.dimadd.ru. Accessed 15 May 2016.

Galuskin, E.V., Lazic B., Armbruster T, Galuskina, I.O., Pertsev N.N., Gazeev V.M., Włodyka R., Dulski M., Dzierżanowski P., Zadov A.E., Dubrovinsky L.S. Edgrewite $Ca_9(SiO_4)_4F_2$ -hydroxyledgrewite $Ca_{0}(SiO_{4})_{4}(OH)_{3}$, a new series of calcium humite-group minerals from altered xenoliths in the ignimbrite of Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia, Amer. Miner. 2012, Vol. 97. P. 1998-2006.

Gurev A.A. Sustainable development of crude ore resources and benefication facilities of JSC «Apatit» based on best engineering solutions. J. Mining Institute. 2017. Vol. 228. P. 662-673 (in Russian).

Ikorskii S.V., Nivin V.A., Pripachkin V.A. Geochemistry of gases of endogenous formations Saint Petersburg: Nauka, 1992. 179 p. (in Russian).

Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Goryainov P.M. Main features of carbonate formation in hydrothermal veins of the Kukisvumchorr deposit. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1996. Vol. 125. N 3. P. 9-23 (in Russian).

Mandarino J.A. The Gladstone-Dale relationship: part IV. The compatibility concept and its application. Canad. Miner. 1981. Vol. 19. P. 441-450.

McKeown D.A., Bell M.I., Etz E.S. Vibrational analysis of the dioctahedral mica; 2M muscovite. Amer. Miner. 1999. Vol. 84. P. 1041-1048.

Mer'kov A.N., Bussen I.V., Goiko E.A., Kulchitskaya E.A., Menshikov Y.P., Nedorezova A.P. Raite and zorite – new minerals from Lovozero tundras. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1973. Vol. 102. N 1. P. 54-62 (in Russian).

Nivin V.A., Treloar P.J., Konopleva N.G., Ikorsky S.V. A review of the occurrence, form and origin of C-bearing species in the Khibiny Alkaline Igneous Complex, Kola Peninsula, NW Russia. *Lithos.* 2005. Vol. 85. P. 93–112.

Panikorovskii T.L., Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Pakhomovsky Y.A., Bocharov V.N., Yakovenchuk V.N., Zolotarev A.A.-I., Krivovichev S.V. Crystallochemistry of high-sodium kihlmanite-(Se) (Khibiny Massif, Kola Peninsula). Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2017. Vol. 146. N 2. P. 113-124 (in Russian).

Pekov I.V., Podlesnyi A.S. Mineralogy of the Kukisvumchorr deposit (alkaline pegmatites and hydrothermalites). Miner. Almanac. Ecost. 2004. N 7. 176 p. (in Russian).

Fersman A.E. Geochemical arcs of the Khibiny tundras. Doklady Earth Sci. 1931. Ser. A. N 14. P. 367-376 (in Russian).

Pekov I.V., Zubkova, N.V., Chukanov, N.V., Pushcharovsky, D.Y., Kononkova, N.N., Zadov, A.E. Podlesnoite $BaCa_{3}(CO_{3})_{2}F_{3}A$ new mineral species from the Kirovskii Mine, Khibiny, Kola Penninsula, Russia. Miner. Rec. 2008. Vol. 39. P. 137-148.

Qu K., Sima X., Li G., Fan G., Shen G., Liu X., Xiao Z., Guo H., Qiu L., Wang Y. Fluorluanshiweiite, $KLiAl_{1,5\square 0}$, $(Si_{3,5}Al_{0,5})O_{10}F_{2,5}$, a New Mineral of the Mica Group from the Nanyangshan LCT Pegmatite Deposit, North Qinling Orogen, China. Minerals. 2020 Vol. 10. 93.

Ramsay W., Hackman V. Das Nephelinsvenitgebiet auf der Halbinsel Kola. I. Fennia. 1894. Vol. 11. P. 1-225.

Strunz H., Nickel E.H. Strunz mineralogical tables. Stutgart, 2001. 870 p.

Tlili A., Smith D.C., Beny J.-M., Boyer H. A Raman microprobe study of natural micas. Miner. Mag. 1989. Vol. 53. P. 165-179.

Voytekhovsky Yu.L. Ikorsky Serafim Veniaminovich. Tietta. 2016. Vol. 3 (37). P. 49 (in Russian).

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Menshikov Y.P. Minerals of the Khibiny Massif. Moscow: Zemlya, 1999. 326 p. (in Russian).

Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Khibiny. Apatity: Laplandia Minerals, 2005. 468 p.

Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Konopleva N.G., Panikorovskii T.L., Bazai A.V., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. Sergeysmirnovite, MgZn₂(PO₄), 4H₂O, a new mineral from the Kester deposit (Sakha-Yakutia, Russia). Doklady Earth Sci. 2022. Vol. 505 (2). P. 549–552.

—— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ——

ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ В УЛЬТРАМАФИТАХ ИДЖИМСКОГО МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА (ЗАПАДНЫЙ САЯН)

© 2024 г. А. Н. Юричев^{1, *}, А. И. Чернышов¹, Е. В. Корбовяк¹

Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия *e-mail: juratur@yandex.ru

> Поступила в редакцию 01.03.2023 г. После доработки 30.11.2023 г. Принята к публикации 27.12.2023 г.

В пластически деформированных гарцбургитах и дунитах Иджимского мафитультрамафитового массива, входящего в состав Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна и являющегося одним из наиболее крупных массивов данного пояса, впервые выявлены минералы платиновой группы (МПГ). Они обнаружены в виде тонкодисперсных включений в пентландите, аваруите и арсенидах никеля (NiS, Ni_sS). Диагностика включений выполнена только качественно. Идентифицированы самородный осмий, Іг-содержащий самородный осмий, самородный рутений, гарутиит, тетраферроплатина, неназванные фазы состава (Pt,Ir)Fe и (Ni,Cu,Pd,Pt), 3Fe, заккариниит, Ir-содержащий эрликманит и неназванные сульфиды с кристаллохимической формулой Me.S. Все найденные зерна МПГ локализованы преимущественно в периферических частях зерен сульфидов, аваруите и вайрауите либо в силикатной матрице в непосредственной близости от этих минералов. Содержание элементов платиновой группы (ЭПГ) и их распределение в реститовых ультрамафитах, вероятно, контролировалось частичным плавлением первичного перидотитового субстрата. В ходе парциального плавления извлечение серы и платиноидов Pt-группы (Pt, Pd, Rh) в силикатный расплав приводило к снижению фугитивности S₂ и накоплению платиноидов Ir-группы (Os, Ir, Ru) в моносульфидном твердом растворе (mss), из которого в последующем кристаллизовался первичный Os-Ir-содержащий пентландит. С его последующим преобразованием связано появление ЭПГ-содержащих аваруита и арсенидов никеля.

Ключевые слова: Западный Саян, Куртушибинский офиолитовый пояс, Иджимский массив, ультрамафиты, элементы платиновой группы, минералы платиновой группы

DOI: 10.31857/S0869605524010053, EDN: GUPDJY

Офиолитовый пояс Западного Саяна состоит из двух ветвей, выделяемых как самостоятельные пояса офиолитов (Соболев, Добрецов, 1977) (рис. 1). Реститовые ультрамафитовые массивы Куртушибинского офиолитового пояса пользуются широким распространением среди метаморфизованных осадочно-вулканогенных венд-кембрийских отложений и наблюдаются в виде тектонических блоков и пластин, окаймленных серпентинитовым меланжем. Объектом настоящего исследования является Иджимский мафит-ультрамафитовый массив, расположенный на юго-западном фланге Куртушибинского пояса (рис. 1). Несмотря на то что он является одним из наиболее крупных тел, входящих в состав пояса, в его составе, в отличие от других массивов пояса (Эргакского, Калнинского, Кызыр-Бурлюкского), ранее благороднометалльная минерализация не диагностировалась (Юричев, Чернышов, 2019; Yurichev, Chernyshov, 2020; Юричев и др., 2021). Очевидно, последнее обстоятельство связано с отсутствием в составе массива хромититов, которые являются основным объектом минералогических исследований. В последние десятилетия появились работы по минералогии элементов платиновой группы (ЭПГ) во вмещающих реститовых ультрамафитах (Prichard et al., 1994; Zhou et al., 2001; Luguet et al., 2007; Ferraris, Lorand, 2015; Савельев, Философова, 2017; Савельев, Гатауллин, 2023, и др.). Было показано, что ЭПГ часто концентрируются в сульфидах из данных пород и ассоциируют с минералами никеля, меди и железа. Подобные исследования важны для понимания геохимического поведения сидерофильных элементов в верхней мантии.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Иджимский мафит-ультрамафитовый массив локализован в юго-западной оконечности Куртушибинского офиолитового пояса (рис. 1). Он протягивается от р. Узюп до бассейна р. Коярд, имеет общую протяженность около 60 км при максимальной ширине до 8 км. На юго-востоке массив граничит с толщей терригенно-вулканогенно-карбонатных образований, которая датирована интервалом времени от позднего кембрия до среднего и позднего девона. Вдоль северо-западных границ массива широкой полосой обнажаются отложения вулканогенно-карбонатной толщи предположительно раннекембрийского возраста.

По данным А.К. Сибилева (1980) поперечными разломами северо-восточного простирания Иджимский массив разделен на тектонические блоки, получившие собственные названия (с северо-востока на юго-запад): Тиховский, Орешский (Коярдский), Омульский, Иджимский и Синюхинский (рис. 1). Тиховский и Синюхинский блоки сложены преимущественно лизардит-антигорит-хризотиловыми серпентинитами. Омульский и Иджимский блоки представлены ультрамафитами — однородными (массивными) гарцбургитами (серпентинизированными гарцбургитами) и подчиненными им дунитами. В Орешском блоке обнажаются перемежающиеся тела дунит-гарцбургитового, пироксенитового и габброидного составов. Часто в дунитах и гарцбургитах наблюдаются следы интенсивных пластических деформаций.

Среди габброидов выделяются эвкритовые габбро, габбронориты и нормальные габбро. Родингиты как продукт метасоматического преобразования габброидов наиболее широко распространены в Орешском блоке (Леснов и др., 2019).

Во многих публикациях, посвященных Иджимскому массиву, особое внимание уделяется вопросам пространственно-временных взаимоотношений между входящими в его состав телами ультрамафитов и габброидов. В настоящее время доказано, что габброиды, инъецирующие гарцбургиты, дуниты и серпентиниты, образовались несколько позднее ультрамафитов, но, несмотря на перерыв в их формировании, имеют близкий (кембрийский) возраст (Добрецов, Пономарева, 1976; Леснов и др., 2005). В юго-восточной оконечности Иджимского массива ультрамафиты прорваны крупным интрузивом габбро и габбро-диоритов, имеющим ранне-среднекембрийский возраст.

Ряд исследователей относит Иджимский массив к сложным мафит-ультрамафитовым массивам полихронного (полигенного) формирования, входящим в состав офиолитовых ассоциаций (Пинус и др., 1973; Леснов, 1986; Леснов и др., 2019).

В пределах Иджимского массива расположено крупное Саянское месторождение хризотил-асбеста, а также менее крупное Сатпыйское месторождение (Сибилев, 1980).



Рис. 1. Схематическая геологическая карта Иджимского массива (Гончаренко, 1989, с дополнениями авторов). I -ультрамафиты: гарцбургиты, дуниты, серпентиниты; 2 -габброиды (D); 3 -шиштыкская свита: песчаники (S₂); 4 -амыльская свита: ортосланцы и парасланцы (\mathcal{E}_2); 5 -аласугская свита: метаморфизованные конгломераты, гравелиты, песчаники, алевролиты, сланцы ($\mathcal{E}_{2.3}$); 6 -терешкинская свита: алевролиты, кремни, туфопесчаники, туфоконгломераты, водорослевые известняки, порфириты и их туфы (\mathcal{E}_1); 7 - чингинская свита: спилит-диабазовая формация и углисто-кремнистые сланцы (\mathcal{E}_1 сh₁); 8 -линии тектонического контакта (сплошная — достоверная, пунктирная — предполагаемая); 9 тектонические блоки: I — Тиховский, II — Орешский (Коярдский), III — Омульский, IV — Иджимский, V — Синюхинский; 10 -участки отбора проб.

На врезке схема расположения Иджимского массива в структуре Куртушибинского офиолитового пояса Западного Саяна (Сибилев, 1980; Симонов и др., 2022, с корректировками авторов).

I — ультрамафиты; 2 — габброиды, дайковый комплекс; 3 — диабазовая толща, углисто-кремнистые сланцы; 4 — посторогенные граниты; 5 — ультрамафитовые массивы (И — Иджимский, К — Калнинский, Э — Эргакский, Кб — Кызыр-Бурлюкский).

Объектом изучения явились пластически деформированные гарцбургиты и дуниты Иджимского блока. Последний является наиболее крупным из пяти выделенных блоков и, как отмечалось ранее, сложен преимущественно гарцбургитами и их в различной степени серпентинизированными разновидностями при резко подчиненной роли дунитов.

Макроскопически гарцбургиты представляют собой мелко-среднезернистые породы серого, темно-серого цвета, нередко с неравномерными белыми примазками вследствие частичного замещения серпентином. Текстура пород массивная. Под микроскопом они обнаруживают исходную гипидиоморфнозернистую структуру, образованную идиоморфным оливином (0.1–2.0 мм) и более ксеноморфным по отношению к нему ортопироксеном (до 3 см) (рис. 2, $a-\delta$). Первичная структура обычно осложнена наложенной пластической деформацией, нередко с образованием порфирокластовой структуры.

Первичный минеральный состав: оливин 75–95%, ортопироксен 25–5%. Содержание клинопироксена изменяется от единичных зерен до 3%, хромшпинели достигает 4%. Оливин представлен форстеритом (Fa — 8.5–9.7 мол. %), ортопироксен — энстатитом (En — 87.1–88.8 мол. %, Fs — 8.0–9.2 мол. %, Wo — 2.5–4.4 мол. %), клинопироксен — диопсидом (En — 47.5–50.4 мол. %, Fs — 3.2–4.1 мол. %, Wo — 45.7–49.3 мол. %), хромшпинель — преимущественно субферриалюмохромитом и в меньшей степени субалюмоферрихромитом (табл. 1–3, рис. 3, *a*). Из вторичных минералов кроме серпентина в гарцбургитах отмечены тремолит, тальк, хлорит, брусит и магнетит.

Дуниты представляют собой мелко-среднезернистые породы от светло-серого (слабо серпентинизированные дуниты) до бутылочно-зеленого (сильно серпентинизированные дуниты) цвета, нередко с ровной желтовато-бурой корочкой выветривания. Текстура пород массивная. Структура слабо измененных дунитов панидиоморфнозернистая, образуемая полигональными и изометричными зернами оливина размером 0.5–2.0 мм в поперечнике; в измененных разновидностях — петельчатая. В отдельных образцах отмечается парфиролейстовая структура, характеризующаяся присутствием вытянутых, удлиненных индивидов оливина, имеющих предпочтительную ориентировку (рис. 2, *в*). Кроме форстерита (содержание более 95%, Fa - 6.7-7.0 мол. %), небольших редких примесей энстатита (содержание до 3%) и хромшпинелида, представленного преимущественно субферрихромитом (содержание до 2.0%) в дунитах, как правило, присутствуют серпентин, брусит, тальк и магнетит (табл. 1; табл. 3; рис. 3, *a*).

Гарцбургиты и дуниты обычно несут следы интенсивных пластических деформаций, проявляющихся в неоднородном волнистом погасании и наличии полос пластического излома в зернах оливина, в изгибе трещин спайности и появлении неоднородного волнистого погасания в зернах ортопироксена (Гончаренко, 1989).

1 – ultramafites; 2 – gabbroides, dike complex; 3 – diabase sequence, carbonaceous-siliceous shales (Chinga and Nizhnii Monok formations); 4 – postorogenic granites; 5 – ultramafic massifs (II – Idzhim, K – Kalninsky, E – Ergaksky, K6 – Kizir-Burluksky).

Fig. 1. Schematic geological map of the Idzhim massif (Goncharenko, 1989, with additions by authors).

I – ultramafic rocks: harzburgites, dunites, serpentinites; 2 – gabbroides (D); 3 – Shishtyk Formation: sandstones (S₂); 4 – Amyl Formation: orthoschists and paraschists (\mathcal{C}_2); 5 – Alasug Formation: metamorphosed conglomerates, gravelstones, sandstones, siltstones, shales ($\mathcal{C}_{2,3}$); 6 – Tereshkinskaya Formation: siltstones, cherts, tuff sandstones, tuff conglomerates, algal limestones, porphyrites and their tuffs (\mathcal{C}_1); 7 – Chinga Formation: spilitediabase formation and carbonaceous-siliceous shales (\mathcal{C}_1 ch₁); 8 – lines of tectonic contact (solid – reliable, dotted – assumed); 9 – tectonic blocks (I – Tikhovsky, II – Oreshsky (Koyardsky), III – Omulsky, IV – Idzhimsky, V – Sinyukhinsky); 10 – sampling sites.

The inset shows of the Idzhim massif in structure of the Kurtushiba ophiolite belt of Western Sayan (Sibilev, 1980; Simonov et al., 2022, with corrections by authors).



Рис. 2. Микрофотографии пластически деформированных ультрамафитов без анализатора (слева) и с анализатором (справа).

 $a-\delta$ — гипидиоморфнозернистые гарцбургиты (обр. 14 и обр. 112 соответственно), s — порфиролейстовый дунит (обр. 160). ОІ — оливин, Орх — ортопироксен, Serp — серпентин, Chl — хлорит, CrSp — хромшпинель, CrMgt — хроммагнетит.

Fig. 2. Micrographs of plastically deformed ultramafites without analyzer (left) and with analyzer (right).

 $a-\delta$, hypidiomorphic grained harzburgites (samples 14 and 112, respectively), c, porphyroleistic dunite (sample 160). Ol – olivine, Opx – orthopyroxene, Serp – serpentine, Chl – chlorite, CrSp – chrome spinel, CrMgt – chromomagnetite.

ЮРИЧЕВ И ДР.



Рис. 3. Тернарные диаграммы для ультрамафитов Иджимского массива.

а — состав акцессорных хромшпинелидов из гарцбургитов (белые кружки) и дунитов (серые кружки) на классификационной диаграмме Н.В. Павлова (1949) (1 — хромит, 2 — субферрихромит, 3 — алюмохромит, 4 — субферриалюмохромит, 5 — ферриалюмохромит; 6 — субалюмоферрихромит; 7 — феррихромит; 8 — хромпикотит; 9 — субферрихромпикотит, 10 — субалюмохромиагнетит, 11 — хроммагнетит, 12 — пикотит, 13 — магнетит); б — состав микровключений МПГ Оѕ-Іг-Ru в пентландите и аваруите из гарцбургитов на классификационном треугольнике (Harris, Cabri, 1991).

Fig. 3. Ternary diagrams for ultramafites of the Idzhim massif.

a, composition of accessory chromospinelides from harzburgite (white circles) and dunite (gray circles) on classification diagram by N.V. Pavlov (1949) (1 — chromite, 2 — subferrichromite, 3 — aluminochromite, 4 — subferrialumochromite, 5 — ferrialumochromite, 6 — subaluminoferrichromite, 7 — ferrichromite, 8 — chromopicotite, 9 — subferrichromopicotite, 10 — subalumochromomagnetite, 11 — chromomagnetite, 12 — picotite, 13 — magnetite); δ , composition of microinclusions of Os–Ir–Ru in pentlandite and avaruite from harzburgites on epy classification triangle (Harris, Cabri, 1991).

| | | | | | Гарцб | бургит | | | | | Дунит | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|------------|------------|
| Оксид | 10-5 | 10-18 | 14-15 | 14-31 | 112-6 | 112- 14 | 123-5 | 123- 16 | 142-5 | 142- 10 | 160- 12 | 160- 17 |
| MgO | 47.89 | 48.09 | 48.67 | 48.59 | 48.87 | 48.82 | 49.15 | 49.17 | 49.37 | 48.86 | 51.42 | 50.75 |
| SiO ₂ | 39.26 | 39.17 | 39.65 | 39.49 | 40.32 | 40.09 | 40.21 | 39.94 | 40.15 | 39.90 | 41.14 | 40.72 |
| MnO | 0.13 | 0.17 | 0.0 | 0.17 | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.18 | 0.0 | 0.13 | 0.0 | 0.0 |
| FeO | 8.80 | 8.73 | 8.07 | 8.26 | 9.28 | 9.62 | 8.97 | 8.91 | 9.01 | 9.09 | 6.88 | 7.01 |
| NiO | 0.37 | 0.40 | 0.42 | 0.41 | 0.43 | 0.44 | 0.42 | 0.50 | 0.43 | 0.37 | 0.38 | 0.48 |
| Сумма | 96.45 | 96.56 | 96.81 | 96.92 | 99.05 | 99.11 | 98.89 | 98.70 | 98.96 | 98.35 | 99.82 | 98.96 |
| Fa | 9.34 | 9.23 | 8.48 | 8.67 | 9.40 | 9.71 | 9.08 | 9.04 | 9.07 | 9.28 | 6.76 | 7.02 |

Таблица 1. Химический состав оливина (мас. %) из ультрамафитов **Table 1.** Chemical composition of olivine (wt %) from ultramafite

Примечание. Fa — содержание фаялитовой молекулы, Fa = $[Fe/(Fe+Mg)] \times 100$.

| Оксид | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | Cr ₂ O ₃ | MnO | FeO | Сум- ма | En | Fs | Wo |
|--------|-------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|------|------|------------|-------|------|-------|
| | | | | | Энста | атит | | | | | |
| 10-21 | 31.70 | 2.23 | 54.03 | 2.22 | 0.69 | 0.21 | 5.54 | 96.62 | 87.08 | 8.54 | 4.38 |
| 10-25 | 31.93 | 2.23 | 54.13 | 1.52 | 0.71 | 0.13 | 5.74 | 96.39 | 88.10 | 8.89 | 3.02 |
| 14-28 | 32.41 | 2.21 | 54.29 | 1.53 | 0.71 | 0.15 | 5.28 | 96.58 | 88.86 | 8.12 | 3.02 |
| 14-38 | 32.37 | 2.16 | 54.54 | 1.82 | 0.75 | 0.12 | 5.23 | 96.99 | 88.41 | 8.02 | 3.57 |
| 112-28 | 32.29 | 2.82 | 54.79 | 1.43 | 0.85 | 0.12 | 6.04 | 98.34 | 87.97 | 9.23 | 2.80 |
| 112-32 | 32.49 | 2.72 | 54.80 | 1.36 | 0.88 | 0.14 | 6.02 | 98.41 | 88.18 | 9.17 | 2.65 |
| 123-24 | 33.05 | 2.47 | 55.52 | 1.45 | 0.74 | 0.0 | 5.83 | 99.06 | 88.45 | 8.76 | 2.79 |
| 123-30 | 33.11 | 2.46 | 55.35 | 1.27 | 0.73 | 0.18 | 5.86 | 98.96 | 88.74 | 8.81 | 2.45 |
| 142-18 | 33.14 | 2.43 | 55.41 | 1.39 | 0.71 | 0.13 | 5.94 | 99.15 | 88.44 | 8.90 | 2.67 |
| 142-31 | 33.23 | 2.57 | 55.44 | 1.45 | 0.77 | 0.14 | 5.75 | 99.35 | 88.62 | 8.60 | 2.78 |
| | 1 | 1 | | 1 | Диоп | сид | | | | | , |
| 10-29 | 16.57 | 2.77 | 50.88 | 22.75 | 1.14 | 0.0 | 2.50 | 96.61 | 48.27 | 4.09 | 47.65 |
| 10-35 | 17.39 | 2.41 | 51.26 | 21.92 | 1.10 | 0.0 | 2.40 | 96.48 | 50.41 | 3.90 | 45.69 |
| 14-16 | 17.11 | 2.57 | 52.00 | 22.41 | 1.12 | 0.0 | 2.06 | 97.27 | 49.77 | 3.36 | 46.87 |
| 14-18 | 16.99 | 2.57 | 51.94 | 22.59 | 1.20 | 0.0 | 2.02 | 97.31 | 49.44 | 3.30 | 47.26 |
| 112-8 | 16.82 | 2.84 | 52.51 | 23.59 | 1.15 | 0.0 | 2.32 | 99.23 | 47.94 | 3.71 | 48.34 |
| 112-16 | 17.37 | 2.59 | 52.3 | 22.82 | 1.06 | 0.0 | 2.45 | 98.59 | 49.41 | 3.91 | 46.67 |
| 123-19 | 16.39 | 3.27 | 51.74 | 23.68 | 1.27 | 0.0 | 1.97 | 98.32 | 47.48 | 3.20 | 49.32 |
| 123-32 | 16.74 | 3.09 | 51.91 | 22.94 | 1.22 | 0.0 | 2.43 | 98.33 | 48.39 | 3.94 | 47.67 |
| 142-24 | 16.79 | 2.91 | 52.47 | 23.30 | 1.20 | 0.0 | 2.23 | 98.90 | 48.26 | 3.60 | 48.15 |
| 142-30 | 17.09 | 3.08 | 52.64 | 23.19 | 1.12 | 0.0 | 2.32 | 99.44 | 48.74 | 3.71 | 47.55 |

Таблица 2. Химический состав энстатита и диопсида (мас. %) из гарцбургитов **Table 2.** Chemical composition of enstatite and diopside (wt %) from harzburgite

Примечание. En — содержание энстатитовой молекулы, En = $[Mg / (Mg + Fe + Ca)] \times 100$; Fs — содержание ферросиллитовой молекулы, Fs = $[Fe / (Mg + Fe + Ca)] \times 100$; Wo — содержание волластонитовой молекулы, Wo = $[Ca / (Mg + Fe + a)] \times 100$; «-» — элемент не обнаружен.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Зерна минералов платиновой группы и их агрегаты изучались в полированных шлифах на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором UltimMax100 (Oxford Instruments). Были исследованы 5 образцов гарцбургитов и 2 образца дунита. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока пучка электронов 4.5 нА и времени накопления спектра в точке 60 секунд в режиме Point&ID (2 000 000 импульсов). Диаметр пучка зонда составлял 1–2 мкм. Чувствительность анализа в точке (~1 мкм³) — до

| 0 | | | | | Гарцб | ургит | | | | | Дуг | нит |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|-----------|------------|-------|------------|--------|--------|
| Ок- сид | 10-3 | 10-9 | 14-2 | 14-9 | 112-2 | 112- 11 | 123- 2 | 123- 13 | 142-1 | 142- 13 | 160-1 | 160-3 |
| MgO | 12.87 | 12.85 | 13.81 | 13.65 | 12.71 | 12.90 | 13.73 | 13.97 | 14.08 | 14.13 | 10.55 | 10.01 |
| Al ₂ O ₃ | 25.68 | 26.94 | 26.69 | 25.85 | 26.18 | 27.02 | 28.89 | 29.22 | 29.00 | 29.84 | 9.26 | 9.37 |
| V ₂ O ₅ | 0.27 | 0.30 | 0.21 | 0.30 | 0.32 | 0.35 | 0.25 | 0.31 | 0.27 | 0.23 | 0.0 | 0.0 |
| Cr ₂ O ₃ | 41.85 | 40.56 | 42.17 | 43.06 | 42.33 | 41.53 | 40.35 | 39.88 | 40.40 | 39.68 | 62.69 | 62.69 |
| FeO _{tot} | 17.10 | 17.31 | 14.58 | 14.85 | 17.41 | 17.78 | 16.50 | 16.13 | 16.14 | 15.83 | 17.81 | 18.35 |
| ZnO | 0.17 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.17 | 0.26 | 0.23 | 0.22 | 0.0 | 0.18 | 0.0 | 0.0 |
| Сум- ма | 97.94 | 97.96 | 97.46 | 97.71 | 99.12 | 99.84 | 99.95 | 99.73 | 99.89 | 99.89 | 100.31 | 100.42 |
| Cr# | 62.42 | 60.55 | 61.70 | 62.94 | 62.24 | 61.04 | 58.74 | 58.18 | 58.68 | 57.55 | 87.34 | 87.21 |

Таблица 3. Химический состав акцессорного хромшпинелида (мас. %) из ультрамафитов **Table 3.** Chemical composition of accessory chromospinelide (wt %) from ultramafite

Примечание. Сг# — хромистость, FeO₁₀₁ — суммарное железо.

0.05 мас. %. В качестве стандартов для Ru, Os, Ir, Re, Rh, Pt, Pd, Ni, Co, Cu, Fe и Sb были применены чистые металлы, для S — пирит, для As — сперрилит. Использованы аналитические линии: Lα для Ru, Ir, Re, Rh, Pt, Pd, Sb; Kα для S, Fe, Ni, Co, Cu As; Mα для Os. Обработка спектров производилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ.

Сокращением «н.о.» (не обнаружен) в таблицах химического состава минералов обозначены измерения ниже чувствительности микроанализа (первые сотые доли массового процента).

Все анализы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ (г. Томск), аналитик Е.В. Корбовяк. Проанализировано около 60 микровключений МПГ, а также около 50 зерен аваруита, пентландита и арсенидов никеля, содержащих примеси ЭПГ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭПГ В ПОРОДАХ МАССИВА

Изначально были детально исследованы акцессорные хромшпинелиды из пластически деформированных гарцбургитов и дунитов. Примесей ЭПГ и включений МПГ в них не обнаружено.

При микроскопическом изучении аншлифов были встречены акцессорные сульфиды (пентландит и его кобальтсодержащая разновидность, аргентит, халькопирит, галенит, сфалерит, миллерит), аваруит (Ni₂₋₃Fe), вайрауит (CoFe), самородные элементы (самородные серебро, железо и никель, медистое золото), неназванные интерметаллические соединения (Cu–Co, Zn–Cu, Cu–Pb). В дунитах также были отмечены арсениды никеля, ртути и сурьмы.

По данным анализов, примеси ЭПГ отмечаются в пентландите и аваруите из гарцбургитов, значительно реже — в арсенидах никеля (NiS, Ni₂S) из дунитов (табл. 4). Если пентландит содержит примесь осмия (до 11.8 мас. %) и иридия (до 4.6 мас. %), то в арсенидах никеля примесями ЭПГ выступают преимущественно рутений (до 11.2 мас. %) и родий (до 3.9 мас. %). Аваруит обнаруживает более широкий набор при-

Таблица 4. Химический состав акцессорных ЭПГ-содержащих минералов (мас. %) из пластически деформированных гарцбургитов и дунитов

Table 4. Chemical composition of accessory PGE-bearing minerals (wt %) from plastically deformed harzburgite and dunite

_

-

T

| Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | Ni | Co | Fe | S | As | Sb | Сумма |
|---------|------|-------|-------|--------|------------------------|----------|----------------------------------|-------|-------|-----|-----|--------|
| | | | А | варуит | r Ni ₂₋₃ Fe | е (перва | я генер | ация) | | | | |
| 112-104 | н.о. | 12.29 | н.о. | н.о. | н.о. | 63.82 | н.о. | 23.54 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.65 |
| 112-205 | н.о. | 11.74 | н.о. | н.о. | н.о. | 64.65 | н.о. | 23.82 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.21 |
| 123-99 | н.о. | 4.34 | н.о. | н.о. | н.о. | 68.78 | н.о. | 26.53 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.65 |
| 123-100 | н.о. | 1.51 | н.о. | н.о. | н.о. | 72.03 | н.о. | 25.09 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 98.63 |
| 123-102 | н.о. | 9.14 | н.о. | н.о. | н.о. | 64.88 | н.о. | 25.53 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.54 |
| 123-105 | н.о. | 8.72 | н.о. | н.о. | н.о. | 66.91 | н.о. | 24.58 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.20 |
| 123-106 | н.о. | 3.43 | н.о. | н.о. | н.о. | 71.10 | н.о. | 25.57 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.10 |
| | | | А | варуи | r Ni ₂₋₃ Fo | е (втора | я генер | ация) | | | | |
| 14-103 | 1.05 | н.о. | 9.13 | 1.17 | н.о. | 62.72 | 2.19 | 22.63 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 98.90 |
| 14-104 | 1.65 | н.о. | 8.13 | 0.46 | н.о. | 63.63 | 3.24 | 22.76 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.87 |
| 14-105 | 0.44 | н.о. | 7.60 | 0.37 | н.о. | 62.65 | 3.33 | 25.02 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.40 |
| 14-106 | 0.40 | н.о. | 8.45 | 0.39 | н.о. | 59.70 | 3.53 | 27.70 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.17 |
| 14-115 | 2.01 | н.о. | 13.57 | н.о. | н.о. | 54.29 | 4.41 | 25.40 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.67 |
| 14-120 | н.о. | н.о. | 4.00 | н.о. | 8.40 | 61.02 | 3.06 | 23.57 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.04 |
| 14-124 | н.о. | н.о. | 2.46 | н.о. | 8.06 | 62.70 | 3.01 | 23.75 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.97 |
| 14-137 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 7.47 | 65.71 | 2.27 | 24.73 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.18 |
| 14-138 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 6.04 | 66.34 | 2.35 | 25.00 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.73 |
| 14-139 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 9.87 | 62.11 | 2.52 | 25.52 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 100.02 |
| 14-140 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 10.27 | 61.37 | 2.32 | 25.67 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.63 |
| 160-54 | 0.73 | н.о. | н.о. | 0.33 | н.о. | 76.77 | н.о. | 21.48 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 99.32 |
| | | | | Γ | Іентлан | цит (Fe | ,Ni) ₉ S ₈ | | | | | |
| 112-117 | н.о. | 0.90 | 0.88 | н.о. | н.о. | 25.86 | 2.32 | 37.46 | 32.59 | 0.0 | 0.0 | 100.01 |
| 112-120 | н.о. | 1.95 | 2.04 | н.о. | н.о. | 24.73 | 2.07 | 36.91 | 32.09 | 0.0 | 0.0 | 99.79 |
| 112-121 | н.о. | 1.36 | 1.25 | н.о. | н.о. | 25.44 | 2.30 | 37.33 | 32.38 | 0.0 | 0.0 | 100.06 |
| 112-158 | н.о. | 2.72 | 3.75 | н.о. | н.о. | 23.26 | 2.04 | 36.52 | 31.63 | 0.0 | 0.0 | 99.92 |
| 112-159 | н.о. | 3.34 | 3.10 | н.о. | н.о. | 23.29 | 2.07 | 36.17 | 31.36 | 0.0 | 0.0 | 99.33 |
| 112-167 | н.о. | 6.43 | 3.84 | н.о. | н.о. | 18.42 | 4.96 | 34.96 | 31.17 | 0.0 | 0.0 | 99.77 |
| 112-168 | н.о. | 4.88 | 3.09 | н.о. | н.о. | 18.95 | 5.03 | 35.81 | 31.95 | 0.0 | 0.0 | 99.72 |
| 112-169 | н.о. | 7.26 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.67 | 5.37 | 37.04 | 30.44 | 0.0 | 0.0 | 99.79 |

ЮРИЧЕВ И ДР.

| Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | Ni | Со | Fe | S | As | Sb | Сумма |
|---------|-------|-------|------|------|------|-----------------------|------|-------|-------|-------|------|--------|
| 112-170 | н.о. | 2.40 | н.о. | н.о. | н.о. | 21.19 | 5.93 | 38.36 | 32.45 | 0.0 | 0.0 | 100.34 |
| 112-182 | н.о. | 5.00 | 3.30 | н.о. | н.о. | 18.69 | 6.23 | 33.97 | 32.03 | 0.0 | 0.0 | 99.22 |
| 112-184 | н.о. | 2.76 | 1.50 | н.о. | н.о. | 19.31 | 5.31 | 37.27 | 33.39 | 0.0 | 0.0 | 99.54 |
| 112-183 | н.о. | 2.66 | 0.89 | н.о. | н.о. | 21.24 | 5.17 | 38.70 | 32.58 | 0.0 | 0.0 | 101.24 |
| 123-107 | н.о. | 2.72 | н.о. | н.о. | н.о. | 25.31 | н.о. | 38.22 | 32.00 | 0.0 | 0.0 | 98.26 |
| 123-51 | н.о. | 4.54 | 4.65 | н.о. | н.о. | 26.72 | н.о. | 33.99 | 30.26 | 0.0 | 0.0 | 100.16 |
| 123-103 | н.о. | 5.59 | 1.94 | н.о. | н.о. | 22.72 | н.о. | 38.20 | 30.80 | 0.0 | 0.0 | 99.25 |
| 142-216 | н.о. | 4.58 | н.о. | н.о. | н.о. | 26.27 | н.о. | 36.47 | 31.52 | 0.0 | 0.0 | 98.84 |
| 142-222 | н.о. | 11.82 | 2.25 | н.о. | н.о. | 22.69 | н.о. | 33.06 | 29.93 | 0.0 | 0.0 | 99.74 |
| 142-224 | н.о. | 8.61 | 2.00 | н.о. | н.о. | 22.59 | н.о. | 35.17 | 30.47 | 0.0 | 0.0 | 99.34 |
| | | | | | Φ | ıза Ni ₂ A | S | | | | | |
| 160-55 | 0.96 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 60.24 | н.о. | н.о. | 0.0 | 38.21 | н.о. | 99.41 |
| 160-56 | 11.12 | н.о. | 1.93 | н.о. | н.о. | 50.38 | н.о. | н.о. | 0.0 | 35.32 | н.о. | 98.75 |
| 160-61 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 56.82 | 1.42 | н.о. | 0.0 | 41.37 | 0.43 | 100.04 |
| 160-62 | 0.91 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 56.18 | н.о. | н.о. | 0.0 | 41.66 | 0.35 | 99.10 |
| | | | | | Ник | колит N | iAs | | | | | |
| 160-59 | 2.07 | н.о. | н.о. | 2.18 | н.о. | 44.31 | н.о. | н.о. | 0.0 | 50.62 | н.о. | 99.17 |
| 160-60 | 2.71 | н.о. | н.о. | 3.87 | н.о. | 41.76 | н.о. | н.о. | 0.0 | 50.96 | н.о. | 99.30 |

Примечание. Здесь и далее в других таблицах «н.о.» обозначает содержание элемента ниже предела обнаружения рентгеноспектрального микроанализа. Для примесей ЭПГ из пентландита и аваруита пределы обнаружения составили (мас. %): Os – 0.13, Ir – 0.16, Ru – 0.10, Rh – 0.09, Pt – 0.27, Ni – 0.14, Co – 0.11, Fe – 0.16, S – 0.04. Для примесей ЭПГ из арсенидов никеля пределы обнаружения составили (мас. %): Os – 0.13, Ir – 0.27, Ni – 0.05, Pt – 0.27, Ni – 0.15, Co – 0.05, Fe – 0.06, As – 0.15.

месей ЭПГ, включающий иридий (до 13.6 мас. %), осмий (до 12.3 мас. %), платину (до 10.3 мас. %), рутений (до 2.0 мас. %) и родий (до 1.2 мас. %). При этом все пять элементов не встречаются одновременно в пределах одного зерна. В зернах с высокой степенью идиоморфизма, часто находящихся в непосредственном контакте с зернами пентландита, обнаруживается только примесь Os. В обособленных гипидиоморфных, ксеноморфных и комковидных зернах аваруита из серпентинитового цемента диагностируются четыре набора ЭПГ: Ir–Ru–Rh, Ru–Rh, Pt–Ir и Pt.

Рис. 4. Микровключения МПГ Os–Ir–Ru в пентландите и аваруите из пластически деформированных гарцбургитов. Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов. Avr — аваруит (Ni_{2,3}Fe), Pn — пентландит (Fe,Ni)₉S₈, Ol — оливин, Serp — серпентин. Красный кружок с цифрой — мишень анализа и его номер.

Fig. 4. Microinclusions of Os–Ir–Ru in pentlandites and avaruites from plastically deformed harzburgites. BSE images. Avr — avaruite (Ni₂₋₃Fe), Pn — pentlandite (Fe,Ni)₉S₈, Ol — olivine, Serp — serpentine. The red circle with number is a target of analysis and its number.

ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ



Минералы платиновой группы наблюдаются в виде гипидиоморфных и неправильных по форме включений в зернах пентландита и аваруита, значительно реже в силикатной матрице. Размер включений — до 5 мкм. По составу они разделяются на две группы: минералы самородных элементов и сульфиды. В составе выделенных групп отмечены в основном минералы Ir-группы (Ir, Os, Ru). Минералы Pt-группы представлены только тетраферроплатиной (PtFe), заккариниитом (RhNiAs) и неназванными фазами — (Pt,Ir)Fe и (Ni,Cu,Pd,Pt), Fe.

РАЗНОВИДНОСТИ МПГ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Минералы самородных элементов. Данная группа распространена наиболее широко и представлена самородным осмием, самородным рутением, гарутиитом, тетраферроплатиной, неназванными фазами (Pt,Ir)Fe и (Ni,Cu,Pd,Pt)_{2,3}Fe и заккариниитом.

Самородный осмий является самым распространенным МПГ, наблюдается в виде неправильных включений размером до 2 мкм внутри зерен пентландита и кобальтистого пентландита, реже — аваруита и вайрауита (табл. 5, рис. 4–5). Наиболее насыщен включениями пентландит. В большинстве случаев это неравномерная «сыпь» обособленных тонкодисперсных включений (рис. 4, *a*–*d*; рис. 5, *d*), иногда — однородная вкрапленность с формированием своеобразной «пудинговой» структуры (рис. 5, *e*). Ранее аналогичная структура была отмечена в породах офиолитового комплекса полуострова Камчатский мыс (Савельев, Философова, 2017).

В большинстве случаев, из-за незначительных размеров выделений самородного осмия, его идентификация выполнялась только качественно. Более крупные микровключения (~2 мкм) были проанализированы количественно (табл. 5). В составе самородного осмия постоянно отмечается примесь иридия (до 49.6 мас. %), иногда никеля (до 3.6 мас. %). Отмечено, что наиболее «чистый» от примесей самородный осмий (содержание Os > 80 мас. %) наблюдается в идиоморфных зернах аваруита и пентландита, контактирующих друг с другом (табл. 5, ан. 3–4).

Самородный рутений встречается реже. Он изучен на примере нескольких губчатых, преимущественно дезинтегрированных на ряд сегментов включений в зернах Ru–Ir-содержащего аваруита (рис. 4, e). Зерна минерала характеризуются гипидиоморфным обликом и достигают размера 3 мкм. В его химическом составе обнаруживаются примеси иридия (до 40 мас. %) и осмия (до 15.2 мас. %) (табл. 5, ан. 1–2).

Гарутиит (NiFeIr) отмечается в виде неправильных (ксеноморфных) включений размером до 5 мкм в тесной ассоциации с Ir—Pt-содержащим аваруитом в основной силикатной матрице. Часто по нему развивается близкий по набору катионов неназванный сульфид, отвечающего стехиометрической формуле Me_2S (рис. 6, *e*). В химическом составе минерала постоянно обнаруживается примесь рутения (до 7.4 мас. %) и кобальта (до 2.1 мас. %) (табл. 6).

Единожды гарутиит диагностирован в виде тонкодисперсных включений в самородной меди (рис. 6, δ , табл. 6, ан. 1–2). Идентификация фазы выполнена на основе суммарного химического состава изучаемого минерала и вмещающей его самородной меди путем расчетного исключения из состава содержаний меди, никеля и железа, характерных для самородной меди (Cu – 94.5 мас. %, Ni – 2.6 мас. %, Fe – 1.7 мас. %). Такой гарутиит, в отличие от более крупных включений, характеризуется стерильностью в отношении других химических элементов и не обнаруживает в своем составе примеси рутения и кобальта (табл. 6).

Тетраферроплатина (PtFe) наблюдается в виде гипидиоморфных включений (размером до 4 мкм) в зернах Pt–Ir-содержащего аваруита (рис. 6, *г*). Здесь же отмечен неназванный минерал с формулой (Pt,Ir)Fe (содержание Ir до 17.6 мас. %) (табл. 6). Ранее подобный минерал, но с несколько меньшим содержанием иридия Таблица 5. Химический состав микровключений МПГ Os–Ir–Ru (мас. %) в пентландите и аваруите из пластически деформированных гарцбургитов

| Table 5. Chemical composition of microinclusions of Os-Ir-Ru (wt %) in pentlandite and avaruite fro | om |
|---|----|
| plastically deformed harzburgite | |

| № п/п | Образец | Ru | Os | Ir | Ni | Сумма | Формула | Форма на- хождения |
|-------|---------|-------|-------|-------|----------|--------|--|---------------------------------|
| | | | | Самор | одный р | утений | | |
| 1 | 14-112 | 46.22 | 13.97 | 39.98 | н.о. | 100.17 | $(Ru_{0.62}Ir_{0.28}Os_{0.10})$ | Губчатые |
| 2 | 14-113 | 48.43 | 15.22 | 36.42 | н.о. | 100.07 | $(Ru_{0.64}Ir_{0.25}Os_{0.11})$ | включения в аваруите II |
| | | | | Само | родный с | осмий | | |
| 3 | 14-117 | н.о. | 80.14 | 19.34 | н.о. | 99.48 | (Os _{0.81} Ir _{0.19}) | Включение в аваруите I |
| 4 | 112-117 | н.о. | 80.81 | 19.48 | н.о. | 100.29 | (Os _{0.81} Ir _{0.19}) | Включение в пентлан- дите |
| 5 | 112-171 | н.о. | 54.13 | 45.49 | н.о. | 99.62 | $(Os_{0.55}Ir_{0.45})$ | |
| 6 | 112-175 | н.о. | 51.33 | 48.34 | н.о. | 99.67 | $(Os_{0.52}Ir_{0.48})$ | |
| 7 | 112-176 | н.о. | 58.04 | 42.06 | н.о. | 100.10 | $(Os_{0.58}Ir_{0.42})$ | |
| 8 | 112-172 | н.о. | 58.69 | 41.03 | н.о. | 99.72 | $(Os_{0.59}Ir_{0.41})$ | |
| 9 | 112-173 | н.о. | 54.62 | 43.43 | 1.75 | 99.80 | $(Os_{0.53}Ir_{0.42}Ni_{0.05})$ | |
| 10 | 112-185 | н.о. | 55.41 | 40.32 | 3.57 | 99.30 | $(Os_{0.52}Ir_{0.37}Ni_{0.11})$ | |
| 11 | 112-186 | н.о. | 51.91 | 43.66 | 3.65 | 99.22 | $(Os_{0.49}Ir_{0.40}Ni_{0.11})$ | |
| 12 | 112-188 | н.о. | 55.02 | 43.77 | 1.32 | 100.10 | $(Os_{0.54}Ir_{0.42}Ni_{0.04})$ | |
| 13 | 112-189 | н.о. | 52.91 | 45.21 | 1.33 | 99.45 | $(Os_{0.52}Ir_{0.44}Ni_{0.04})$ | |
| 14 | 112-179 | н.о. | 73.25 | 26.48 | н.о. | 99.73 | $(Os_{0.74}Ir_{0.26})$ | Вилюцение |
| 15 | 112-174 | н.о. | 60.52 | 39.48 | н.о. | 100.00 | $(Os_{0.61}Ir_{0.39})$ | в пентлан- |
| 16 | 112-104 | н.о. | 50.52 | 48.85 | н.о. | 99.37 | $(Os_{0.51}Ir_{0.49})$ | дите, ко- бальтистом |
| 17 | 112-105 | н.о. | 51.59 | 47.77 | н.о. | 99.36 | $(Os_{0.52}Ir_{0.48})$ | пентладите, |
| 18 | 112-106 | н.о. | 51.28 | 47.44 | н.о. | 98.72 | $(Os_{0.52}Ir_{0.48})$ | вайрауите |
| 19 | 112-112 | н.о. | 59.01 | 41.11 | н.о. | 100.12 | $(Os_{0.59}Ir_{0.41})$ | |
| 20 | 112-113 | н.о. | 58.09 | 41.42 | н.о. | 99.51 | $(Os_{0.59}Ir_{0.41})$ | |
| 21 | 112-114 | н.о. | 61.21 | 36.62 | 1.48 | 99.31 | $(Os_{0.60}Ir_{0.35}Ni_{0.05})$ | |
| 22 | 112-122 | н.о. | 50.53 | 49.64 | н.о. | 100.17 | $(Os_{0.51}Ir_{0.49})$ | |
| 23 | 112-126 | н.о. | 50.30 | 48.45 | н.о. | 98.75 | $(Os_{0.51}Ir_{0.49})$ | |
| 24 | 112-129 | н.о. | 57.20 | 41.41 | н.о. | 98.61 | $(Os_{0.58}Ir_{0.42})$ |] |
| 25 | 112-130 | н.о. | 57.88 | 41.64 | н.о. | 99.52 | $(Os_{0.58}Ir_{0.42})$ | |
| 26 | 112-120 | н.о. | 48.36 | 51.62 | н.о. | 99.98 | $(Ir_{0.51}Os_{0.49})$ | |
| 27 | 112-125 | н.о. | 44.54 | 54.29 | н.о. | 98.83 | $(Ir_{0.55}Os_{0.45})$ | |

Примечание. Пределы обнаружения составили (мас. %): Ru - 0.27, Os - 0.19, Ir - 0.21, Ni - 0.16.

| № п/п | Об- ра- зец | Ru | Ir | Rh | Pt | Pd | Ni | Co | Fe | Cu | As | Сум- ма | Формула | Форма на- хождения |
|----------|-------------------|------|-------|------|-------|------|---------|---------|---------|---------|-----|------------|---|--|
| | | | | | | | Гар | утиит (| Ni,Fe, | Ir) | | | | |
| 1 | 14- 46* | н.о. | 53.89 | н.о. | н.о. | н.о. | 21.33 | н.о. | 24.04 | н.о. | 0.0 | 99.26 | $(Fe_{0.40}Ni_{0.34}Ir_{0.26})$ | Микров- ключения в |
| 2 | 14- 47* | н.о. | 47.02 | н.о. | н.о. | н.о. | 27.54 | н.о. | 25.08 | н.о. | 0.0 | 99.64 | $(Fe_{0.39}Ni_{0.40}Ir_{0.21})$ | самородной меди |
| 3 | 14- 99 | 6.77 | 48.30 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.50 | 2.09 | 22.67 | н.о. | 0.0 | 99.33 | $(Fe_{0.37}Ni_{0.31}Ir_{0.23}Ru_{0.06}Co_{0.03})$ | Ксеноморф- |
| 4 | 14- 100 | 3.69 | 49.22 | н.о. | н.о. | н.о. | 20.96 | 1.57 | 23.85 | н.о. | 0.0 | 99.29 | $(Fe_{0.39}Ni_{0.33}Ir_{0.23}Ru_{0.03}Co_{0.02})$ | ные включе- ния в тесной ассоциации с Ir–Pt-co- |
| 5 | 14- 101 | 7.43 | 54.08 | н.о. | н.о. | н.о. | 17.98 | 1.95 | 17.15 | н.о. | 0.0 | 98.59 | $(Fe_{0.31}Ni_{0.31}Ir_{0.28}Ru_{0.07}Co_{0.03})$ | держащим аваруитом II в основной |
| 6 | 14- 114 | 2.24 | 49.36 | н.о. | н.о. | н.о. | 23.35 | 1.39 | 22.80 | н.о. | 0.0 | 99.14 | $(Fe_{0.37}Ni_{0.36}Ir_{0.23}Ru_{0.02}Co_{0.02})$ | силикатнои матрице |
| | | | | | | | Тетраф | ерроп | латина | PtFe | | | | |
| 7 | 14- 130 | н.о. | н.о. | н.о. | 76.29 | н.о. | н.о. | н.о. | 23.94 | н.о. | 0.0 | 100.23 | Pt _{0.95} Fe _{1.05} | |
| 8 | 14- 131 | н.о. | н.о. | н.о. | 75.81 | н.о. | н.о. | н.о. | 22.63 | н.о. | 0.0 | 98.44 | $Pt_{0.98}Fe_{1.02}$ | Гипидио- |
| 9 | 14- 134 | н.о. | н.о. | н.о. | 79.54 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.73 | н.о. | 0.0 | 99.27 | Pt _{1.07} Fe _{0.93} | морфные включения в зернах ава- |
| 10 | 14- 135 | н.о. | н.о. | н.о. | 74.42 | н.о. | н.о. | н.о. | 24.09 | н.о. | 0.0 | 99.51 | $Pt_{0.94}Fe_{1.06}$ | руита II |
| 11 | 14- 136 | н.о. | н.о. | н.о. | 77.30 | н.о. | н.о. | н.о. | 22.49 | н.о. | 0.0 | 99.79 | Pt _{0.99} Fe _{1.01} | |
| | | | | | | ł | Іеназва | нная (| фаза (Р | t,Ir)Fe | | | | |
| 12 | 14- 122 | н.о. | 13.53 | н.о. | 66.81 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.33 | н.о. | 0.0 | 99.67 | $(\text{Pt}_{0.90}\text{Ir}_{0.19})_{1.09}\\\text{Fe}_{0.91}$ | |
| 13 | 14- 123 | н.о. | 11.66 | н.о. | 68.52 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.86 | н.о. | 0.0 | 100.04 | $(\text{Pt}_{0.91}\text{Ir}_{0.16})_{1.07} \\ \text{Fe}_{0.93}$ | |
| 14 | 14- 125 | н.о. | 17.59 | н.о. | 60.41 | н.о. | н.о. | н.о. | 21.54 | н.о. | 0.0 | 99.54 | $(\text{Pt}_{0.79}\text{Ir}_{0.23})_{1.02}\\\text{Fe}_{0.98}$ | Гипидио- морфные |
| 15 | 14- 129 | н.о. | 9.52 | н.о. | 70.72 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.48 | н.о. | 0.0 | 99.72 | $(\text{Pt}_{0.95}\text{Ir}_{0.13})_{1.08}\\\text{Fe}_{0.92}$ | зернах ава- руита II |
| 16 | 14- 132 | н.о. | 16.80 | н.о. | 62.85 | н.о. | н.о. | н.о. | 19.69 | н.о. | 0.0 | 99.34 | $(Pt_{0.85}Ir_{0.23})_{1.08}$ Fe_{0.92} | |
| 17 | 14- 133 | н.о. | 13.36 | н.о. | 66.12 | н.о. | н.о. | н.о. | 20.63 | н.о. | 0.0 | 100.11 | $(Pt_{0.87}Ir_{0.18})_{1.05}$ Fe_{0.95} | |

Таблица 6. Химический состав МПГ (мас. %) из пластически деформированных ультрамафитов Table 6. Chemical composition of PGM (wt %) from plastically deformed ultramafite

| № п/п | Об- ра- зец | Ru | Ir | Rh | Pt | Pd | Ni | Со | Fe | Cu | As | Сум- ма | Формула | Форма на- хождения |
|----------|-------------------|------|------|-------|-------|-------|---------|--------|---------|---------|-------------------|------------|---|---|
| | | | | | | Нена | званная | н фаза | (Ni,Cu | ,Pd,Pt) | ₂₋₃ Fe | | | |
| 18 | 142- 37 | н.о. | н.о. | н.о. | 13.60 | 10.44 | 21.72 | н.о. | 20.02 | 33.84 | 0.0 | 99.61 | $(Cu_{1.49}Ni_{1.04}Pd_{0.27}) \\ Pt_{0.20})_{3.0}Fe_{1.00}$ | |
| 19 | 142- 38 | н.о. | н.о. | н.о. | 6.68 | 1.96 | 56.60 | н.о. | 29.00 | 4.65 | 0.0 | 98.90 | $(Ni_{1.80}Cu_{0.14}Pt_{0.06} \\ Pd_{0.03})_{2.03}Fe_{0.97}$ | Самосто- |
| 20 | 142- 39 | н.о. | н.о. | н.о. | 5.71 | 11.52 | 33.68 | н.о. | 25.49 | 22.48 | 0.0 | 98.89 | $(Ni_{1.32}Cu_{0.81}Pd_{0.25}) \\ Pt_{0.07})_{2.45}Fe_{1.05}$ | ятельные гипидиомор- фные зерна в |
| 21 | 142- 42 | н.о. | н.о. | н.о. | 5.45 | 1.60 | 57.16 | н.о. | 31.06 | 4.53 | 0.0 | 99.80 | $(Ni_{1.78}Cu_{0.13}Pt_{0.05})_{1.99}Fe_{1.01}$ | матрице |
| 22 | 142- 43 | н.о. | н.о. | н.о. | 5.19 | 10.25 | 31.81 | н.о. | 22.08 | 30.72 | 0.0 | 100.05 | $(Ni_{1.41}Cu_{1.25}Pd_{0.25}) \\ Pt_{0.07})_{2.98}Fe_{1.02}$ | |
| | | | | | | | Закка | ринии | тт (RhN | liAs) | | | | |
| 23 | 160- 57 | 8.33 | н.о. | 36.64 | н.о. | н.о. | 21.35 | 0.49 | н.о. | н.о. | 33.26 | 100.07 | (Rh _{0.29} Ni _{0.29} Ru _{0.07} As _{0.35}) | Гипидио- морфные краевые |
| 24 | 160- 58 | 4.30 | н.о. | 37.28 | н.о. | н.о. | 17.98 | н.о. | н.о. | н.о. | 39.36 | 98.92 | $(Rh_{0.29}Ni_{0.25}Ru_{0.03}As_{0.43})$ | обособления в зернах аваруита II |

Примечание. * — в связи с малыми размерами включений идентификация фазы выполнена на основе суммарного химического состава изучаемого минерала и вмещающей его самородной меди путем исключения из состава содержаний меди, никеля и железа, характерных для собственно самородной меди: Cu 94.5 мас. %, Ni 2.6 мас. %, Fe 1.7 мас. %. Пределы обнаружения составили (мас. %): Ru – 0.10, Ir – 0.45, Rh – 0.11, Pt – 0.18, Pd – 0.13, Ni – 0.14, Co – 0.12, Fe – 0.12, Cu – 0.13, As – 0.14.

(до 10.0 мас. %), был обнаружен в шлиховых пробах бассейна р. Анабар (Айриянц и др., 2014). Отмечено, что включения тетраферроплатины и фазы (Pt,Ir)Fe не встречаются вместе в составе одного зерна аваруита.

Неназванная фаза (Ni,Cu,Pd,Pt)₂₋₃Fe обнаружена в силикатной матрице вблизи выделения серпентинизированного оливина в виде самостоятельных гипидиоморфных зерен размером до 5 мкм (рис. 6, ∂). Ее формула близка аваруиту, но отличается наличием в катионной группе, наряду с никелем, меди (до 33.8 мас. %), платины (до 13.6 мас. %) и палладия (до 11.5 мас. %) (табл. 6).

Заккариниит редок, наблюдается в виде гипидиоморфных краевых обособлений размером до 2 мкм в ксеноморфных и комковидных зернах Ru–Rh-содержащего аваруита. Здесь же в ассоциации с ним отмечаются арсениды никеля (Ni₂S, NiAs) (рис. 6, *e*). В химическом составе заккариниита диагностируются примеси рутения (до 8.3 мас. %) и кобальта (до 0.5 мас. %) (табл. 6).

Сульфиды ЭПГ. Распространены более ограниченно по сравнению с первой группой. Их состав отвечает формулам Me₂S и MeS₂.

Сульфиды с формулой Me₂S подразделяются на две подгруппы. В первой подгруппе в катионном ряду помимо Ru–Os–Ir-триады в значительных количествах присутствует никель (до 27.6 мас. %) и железо (до 37.4 мас. %), а также диагностируется примесь кобальта (до 2.0 %) (табл. 7). Такие сульфиды отмечаются в виде губчатых гипидиоморфных включений размером до 3 мкм в ассоциации с купропентландитом и вайрауитом либо наблюдаются в виде неправильных ксеноморфных включений,

| № п/п | Об- разец | Ru | Os | Ir | Re | Ni | Со | Fe | S | Сум- ма | Формула | Форма нахождения |
|----------|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------------------|------------|--|---|
| | | | | | | | | | Me ₂ S | | | |
| 1 | 14- 108 | 8.67 | н.о. | 3.09 | н.о. | 27.60 | 1.78 | 35.89 | 20.95 | 99.99 | $(Fe_{0.98}Ni_{0.72}Ru_{0.13}Ir_{0.03}\\Co_{0.05})_{1.91}S_{1.09}$ | Реакционная «ру- башка» (каймы) |
| 2 | 14- 109 | 9.28 | н.о. | 9.37 | н.о. | 21.97 | 1.95 | 37.39 | 19.91 | 99.87 | $(Fe_{1.08}Ni_{0.60}Ru_{0.15}Ir_{0.08}\\Co_{0.05})_{1.96}S_{1.04}$ | вокруг зерен гару- тиита |
| 3 | 14-53 | н.о. | 28.50 | 13.38 | н.о. | 17.94 | н.о. | 24.00 | 16.07 | 99.89 | $(Fe_{0.86}Ni_{0.61}Os_{0.30}Ir_{0.14})_{1.91}S_{1.09}$ | Губчатые включе- |
| 4 | 14-55 | н.о. | 28.87 | 12.06 | н.о. | 18.68 | н.о. | 24.87 | 15.01 | 99.48 | $(Fe_{0.95}Ni_{0.68}Os_{0.32}Ir_{0.13})_{2.08}S_{0.92}$ | ния в ассоциации с купропентланди- том и вайрауитом |
| 5 | 123- 53 | н.о. | 39.72 | 37.70 | 8.68 | 5.75 | н.о. | н.о. | 8.91 | 100.76 | $(Os_{0.75}Ir_{0.71}Ni_{0.35}Re_{0.17})_{1.98}S_{1.02}$ | |
| 6 | 123- 54 | н.о. | 36.95 | 38.56 | 10.01 | 5.15 | н.о. | н.о. | 8.23 | 98.90 | $(Ir_{0.78}Os_{0.76}Ni_{0.34} \\ Re_{0.21})_{2.09}S_{0.91}$ | Включения, капсу- |
| 7 | 142- 217 | н.о. | 80.61 | 8.03 | н.о. | н.о. | н.о. | 3.41 | 8.79 | 100.85 | $(Os_{1.55}Ir_{0.15}Fe_{0.22})_{1.92}S_{1.08}$ | лированные в зер- на кобальтистого |
| 8 | 142- 223 | н.о. | 78.85 | 8.03 | н.о. | н.о. | н.о. | 4.66 | 9.00 | 100.54 | $(Os_{1.48}Ir_{0.15}Fe_{0.30})_{1.93}S_{1.07}$ | пентландита |
| 9 | 142- 221 | н.о. | 77.74 | 7.42 | н.о. | н.о. | н.о. | 5.31 | 8.70 | 99.18 | $(Os_{1.51}Ir_{0.14}Fe_{0.35})_{2.00}S_{1.00}$ | |
| | | | | | | | Ir-co | держац | ций эрл | икмани | IT | |
| 10 | 112- 159/1 | н.о. | 38.35 | 35.53 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 25.45 | 99.33 | $(Os_{0.51}Ir_{0.47})_{0.98}S_{2.02}$ | Включения в зерна |
| 11 | 112- 168/1 | н.о. | 45.51 | 28.83 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 25.38 | 99.72 | $(\mathrm{Os}_{0.60}\mathrm{Ir}_{0.38})_{0.98}\mathrm{S}_{2.02}$ | пентландита |
| 12 | 14- 116 | н.о. | 65.42 | 10.77 | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. | 23.28 | 99.47 | $(Os_{0.95}Ir_{0.15})_{1.10}S_{1.90}$ | Включения в зер- нах аваруита I |

Таблица 7. Химический состав сульфидов ЭПГ (мас. %) из пластически деформированных гарцбургитов

Table 7. Chemical composition of sulphides of PGE (wt %) from plastically deformed harzburgite

Примечание. Пределы обнаружения (мас. %): Ru – 0.19, Os – 0.15, Ir – 0.43, Re – 0.33, Ni – 0.17, Co – 0.12, Fe – 0.17, S – 0.10.

очевидно являющихся продуктом замещения гарутиита (рис. 6, *a*, *в*). Во второй подгруппе катионный ряд преимущественно представлен осмием и иридием (75–90 мас. %) при непостоянном присутствии примеси рения (до 10.0 мас. %), никеля (до 5.8 мас. %) и железа (до 5.3 мас. %). Сульфиды данной подгруппы отмечаются в виде гипидиоморфных включений с размером до 2 мкм, капсулированных в зернах кобальтистого пентландита (рис. 5, *г*).

Рис. 5. Микрофотографии МТР и сульфидов Os–Ir в вайрауите и пентландите из пластически деформированных гарцбургитов. Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов. Vair — вайрауит (CoFe), Co-Pn — кобальтистый пентландит ((Fe,Ni,Co)₉S₈), CrSp — хромшпинель, Chl — хлорит. **Fig. 5.** Microphotographs of Os–Ir metallic solid solutions and Os–Ir sulfides in wairauites and pentlandites from plastically deformed harzburgites of the Idzhim massif. BSE images. Vair — wairauite (CoFe), Co-Pn — cobalt pentlandite (Fe,Ni,Co)₉S₈ CrSp — chrome spinel, Chl — chlorite.

ПЕРВЫЕ НАХОДКИ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ



Сульфиды с формулой MeS₂ обнаруживаются значительно реже. Размер отдельных зерен не превышает 1 мкм. Они характеризуются повышенной степенью идиоморфизма с хорошо выраженными гранями и наблюдаются в зернах пентландита и аваруита, находящихся в непосредственном контакте. По химическому составу ближе всего соответствуют Ir-содержащему эрликманиту (Os,Ir)S₂. Включения сульфидов в пентландите содержат больше иридия, чем в аваруите (табл. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мантийные перидотиты различных офиолитовых комплексов мира до настоящего времени остаются одним из объектов активного изучения на предмет содержания ЭПГ, которые практически всегда в них диагностируются. При этом большая часть исследований сфокусирована на изучении хромититов, где ЭПГ в основном встречаются как редкие акцессорные МПГ, тогда как сами реститовые ультрамафиты, вмещающие хромитовое оруденение, значительно реже становятся объектом исследования.

В последние десятилетия накопилось немало работ по минералогии ЭПГ во вмещающих ультрамафитах из различных офиолитовых комплексов (Prichard et al., 1994; Zhou et al., 2001; Luguet et al., 2007; Ferraris, Lorand, 2015; Савельев, Философова, 2017; Савельев, Гатауллин, 2023, и др.). Отмечено, что самые высокие (> 1 ppm) содержания ЭПГ в реститовых ультрамафитах часто связаны с присутствием интерстициальных акцессорных сульфидов основных металлов в последних (Leblanc, 1991; Luguet, Reisberg, 2016).

Проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что большая часть ЭПГ в изученных гарцбургитах входит в состав пентландита и авариута. В дунитах минералами с повышенным содержанием ЭПГ выступают только арсениды никеля. В составе указанных минералов отмечаются примеси Ir, Os, Pt, Ru и Rh. Палладий в число примесей не входит. Это наблюдение подтверждает ранее сделанный вывод о проявлении данным металлом наиболее выраженной антипатии к другим ЭПГ и его способности более легко мобилизоваться в процессе частичного плавления мантийного вещества (Daltry, Wilson, 1997).

Экспериментальные исследования растворимости ЭПГ в сульфидах показали, что они обладают значительной емкостью по изоморфному накоплению большинства из платиноидов (Малевский и др., 1977; Дистлер и др., 1988; Daltry, Wilson, 1997). Согласно данным исследованиям, максимальная растворимость ЭПГ может достигать (мас. %): в пентландите — Os — 0.66, Ir — 7.5, Ru — 11.86, Pt — 1.9. Rh — 14.1, Pd — 3.3; в аваруите — Ir — 27.0, Ru — 0.9, Pt — 47.1, Rh — 0.5, Pd — 7.0.

Акцессорный пентландит, содержащий примеси Os или Os и Ir, а также микровключения самородного осмия, Ir-содержащего осмия и эрликманита, очевидно, относится к наиболее ранним образованиям, кристаллизовавшимся из тугоплавкого моносульфидного твердого раствора (mss) в процессе частичного плавления верхней мантии (Малич и др., 2016; Мурзин и др., 2023). Моносульфидный твердый раствор (mss) наряду с сульфидами, богатыми медью, как полагают ряд исследователей, контролируют основную часть ЭПГ верхней мантии (Alard et al., 2000; Fonseca et al., 2012). Совместимость и связь элементов Ir-группы (Os, Ir, и Ru) с тугоплавкими сульфидными фазами и сплавами в процессе частичного плавления общеизвестна и обусловлена их химическими особенностями (Barnes et al., 1985; Fonseca et al., 2012).

Рис. 6. Акцессорные МПГ в пластически деформированных гарцбургитах и дунитах. Микрофотографии в режиме обратно-рассеянных электронов. Grt — гарутиит (Ni,Fe,Ir), Zcr — заккариниит (RhNiAs), Cu-Pn — купропентландит (CuFe,Ni₃S₈).

Fig. 6. Accessory PGE in plastically deformed harzburgites and dunites. BSE images. Grt – garutite (Ni,Fe,Ir), Zcr - zaccarinite (RhNiAs), Cu-Pn - cupropentlandite (CuFe₃Ni₃S₈).



Выявленный ЭПГ-содержащий аваруит нами разделен на две генерации: 1) раннюю — зерна с высокой степенью идиоморфизма, находящиеся в непосредственном контакте с зернами пентландита, содержащие только примесь Os; 2) позднюю (вторичную) — ксеноморфные и комковидные зерна в хлорит-серпентиновом цементе, содержащие четыре набора примесей: Ir–Ru–Rh, Ru–Rh, Pt–Ir и Pt. Образование аваруита первой генерации связано с процессом замещения пентландита на заключительной стадии магматического процесса. Такой вывод находит подтверждение в обнаруженном наборе ЭПГ, а также в экспериментальных исследованиях — при нагреве в восстановительной обстановке во всех газовых средах в диапазоне температур 800–950°С одним из продуктов восстановления пентландита является ферроникелевый сплав (Ерцева и др., 1997). При этом из особенностей химического состава минералов и включений вытекает, что в процессе замещения пентландита аваруитом происходил вынос иридия (табл. 4, 5, 7).

Аваруит второй генерации связан с процессами автометаморфической серпентинизации и преобразования никельсодержащих силикатов, прежде всего оливина, а также хромшпинелидов при температурах 300–500°С в восстановительных условиях (Новаков и др., 2014). При этом аваруит второй генерации, в отличие от аваруита первой генерации, «насыщался» Ir, Ru, Rh и Pt, вероятно выносимых из хромшпинелидов. Здесь же, очевидно, одновременно с аваруитом второй генерации (либо близко по времени) происходило формирование гарутиита, о чем свидетельствует тесная ассоциация этих минералов.

Обособление самородного осмия, Iг-содержащего осмия, тетраферроплатины и неназванной минеральной фазы (Pt, Ir) Fe в виде более крупных дискретных фаз (микровключений) авторы связывают с субсолидусным перераспределением ЭПГ при остывании и серпентинизации. Данный вывод находит подтверждение в более ранних работах (Edwards, 1990; Ohnenstetter, 1992; Prichard et al., 1994; Luguet et al., 2004; Lorand, Luguet, 2016).

Для самородного рутения, редко отмечаемого в виде губчатых, преимущественно дезинтегрированных на ряд сегментов включений в зернах аваруита, предполагается вторичное происхождение, обусловленное растворением и переотложением первичных Os–Ir–Ru твердых растворов, на что указывают: (1) тесная ассоциация самородного рутения с аваруитом второй генерации, другими низкотемпературными минералами ЭПГ и с зонами изменения (хлорит-серпентинитовым агрегатом), (2) губчатая структура, которая относится к числу вторичных (Киселева и др., 2014; Толстых, 2018; Malitch et al., 2001).

Преобразование пентландита в кобальтистый пентландит на стадии автометаморфической серпентинизации сопровождалось субсолидусным перераспределением ЭПГ с формированием однородной вкрапленности субмикронных включений Ir-содержащего осмия («пудинговая» структура), а также замещением Ir-содержащего эрликманита более поздними сульфидами состава (Os,Ir,Me)₂S, где в катионном ряду помимо основных осмия и иридия отмечаются рений, никель и железо. В результате этих же процессов зерна кобальтистого пентландита по краям замещались вайрауитом с обособлением более крупных включений Ir-содержащего осмия.

Формирование купропентландита без включений ЭПГ, арсенидов никеля с включениями самородных Ru и Rh, неназванной фазы $(Ni,Cu,Pd,Pt)_{2-3}$ Fe, заккариниита и поздних сульфидов $(Fe,Ni,Os,Ir)_2$ S и $(Fe,Ni,Ru,Ir)_2$ S авторы связывают с контактово-метасоматическими изменениями, произошедшими в процессе интрудирования в ультрамафитовое тело близких по возрасту габброидов (Леснов и др., 2019). Этот процесс сопровождался привносом из габброидов Cu, Pd, S и As, что подтверждается наличием в габброидах пирит-халькопиритовой минерализации, а также находками

самородного золота, арсенидов Pt и Pd в шлиховых пробах водотоков, эродирующих тела габброидов (Семенов и др., 2019; Сибилев, 1980).

Таким образом, формирование наблюдаемой акцессорной минерализации МПГ происходило в три этапа: 1) при частичном плавлении верхней мантии, 2) в процессе серпентинизации и 3) при контактово-метасоматических изменениях, сопровождавших внедрения интрузивов основного состава (рис. 7).

выводы

1. В пентландите, аваруите и арсенидах никеля (NiS, Ni₂S) из пластически деформированных гарцбургитов и дунитов Иджимского мафит-ультрамафитового массива впервые обнаружены тонкодисперсные включения МПГ. В указанных минералах, а также в силикатной матрице идентифицированы самородный осмий, Ir-содержащий осмий, самородный рутений, гарутиит, тетраферроплатина, неназванные фазы (Pt,Ir)Fe и (Ni,Cu,Pd,Pt)₂₋₃Fe, заккариниит, Ir-содержащий эрликманит и неназванные сульфиды с формулой Me₂S, где в катионной группе наряду с элементами Ir-группы присутствуют Ni, Fe и Co. В акцессорных хромшпинелидах примесей ЭПГ и включений МПГ не обнаружено.



Рис. 7. Схема образования (преобразования) изученных МПГ. Жирным шрифтом в кружках показаны выявленные минералы; курсивом в кружках — примеси ЭПГ в минералах.

Fig. 7. Scheme of the formation of PGM. Bold font in circles shows identified minerals; italics in circles indicate minor PGE in minerals.

2. Распределение ЭПГ в реститовых ультрамафитах контролируется частичным плавлением первичного перидотитового субстрата. Предполагается, что ЭПГ первоначально концентрировались на уровне первых ppm в штейновой фазе в области мантийного источника. В ходе частичного плавления извлечение серы из элементов Pt-группы (Pt, Pd, Rh) в силикатный расплав приводило к снижению фугитивности S₂ и накоплению элементов Ir-группы (Os, Ir, Ru) в тугоплавком моносульфидном твердом растворе (mss), из которого в последующем кристаллизовался первичный Os-Ir-содержащий пентландит. Последующие преобразования этого сульфида в условиях восстановительной среды, при автометаморфической серпентинизации и контактово-метасоматических изменениях, связанных с внедрением в ультрамафиты габброидов, привела к появлению ЭПГ-содержащих аваруита и арсенидов никеля, а также ко всему обнаруженному многообразию наблюдаемых МПГ. Обособление самородного осмия, Ir-содержащего осмия, тетраферроплатины и неназванной минеральной фазы (Pt,Ir)Fe в виде более крупных дискретных фаз (микровключений) авторы связывают с субсолидусным перераспределением при остывании и воздействии процессов серпентинизации.

3. Проведенные исследования наряду с ранее полученными результатами по изучению ультрамафитов из офиолитовых поясов других регионов (Prichard et al., 1994; Макеев, Брянчанинова, 1999; Zhou et al., 2001; Luguet et al., 2007; Ferraris, Lorand, 2015; Савельев, Философова, 2017) показывают, что акцессорные первичные сульфиды (преимущественно — пентландит) и аваруит могут являться одними из главных концентраторов ЭПГ в реститовых ультрамафитах. Приуроченность микровключений платиноидов к акцессорному пентландиту подчеркивает их первичное мантийное происхождение, сингенетичное с подобными включениями в хромшпинелидах хромититов. Микровключения в аваруите и самородной меди, вероятно, связаны с преобразованиями первичных железо-никелевых сульфидов, содержавших ЭПГ.

Авторы выражают благодарность рецензентам за сделанные замечания, которые позволили улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Айриянц Е.В., Жмодик С.М., Иванов П.О., Белянин Д.К., Агафонов Л.В. Минеральные включения в железо-платиновых твердых растворах из россыпепроявлений бассейна р. Анабар // Геология и геофизика. **2014**. Т. 55. № 8. С. 1194–1210.

Гончаренко А.Й. Деформация и петроструктурная эволюция альпинотипных гипербазитов. Томск: Изд-во Том. ун-та, **1989**. 404 с.

Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, **1988**. 232 с.

Добрецов Н.Л., Пономарева Л.Г. Офиолиты и ассоциирующие глаукофановые сланцы Куртушибинского хребта // Геология и геофизика. **1976**. № 2. С. 40–53.

Ерцева Л.Н., Дьяченко В.Т., Сухарев С.В. Восстановительная термообработка пентландита из пирротинсодержащего медно-никелевого сульфидного сырья // Цветные металлы. **1997**. № 6. С. 24–26.

Киселева О.Н., Жмодик С.М., Дамдинов Б.Б., Агафонов Л.В., Белянин Д.К. Состав и эволюция платинометалльной минерализации в хромитовых рудах Ильчирского офиолитового комплекса (Оспино-Китойский и Харанурский массивы, Восточный Саян) // Геология и геофизика. **2014**. Т. 55. № 2. С. 333–349.

Леснов Ф.П. Петрохимия полигенных базит-гипербазитовых плутонов складчатых областей. Новосибирск: Наука, **1986**. 136 с.

Леснов Ф.П., Монгуш А.А., Ойдуп Ч.К., Попов В.А. Структурно-генетические взаимоотношения ультрамафитов и габброидов в Куртушибинской офиолитовой ассоциации (Западный Саян) // Ультрамафит-мафитовые комплексы складчатых областей докембрия. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, **2005**. С. 59–61.

Леснов Ф.П., Кужугет К.С., Монгуш А.А., Ойдуп Ч.К. Геология, петрология и рудоносность мафит-ультрамафитовых массивов Республики Тыва. Новосибирск: Гео, **2019**. 350 с.

Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, **1999**. 252 с.

Малевский А.Ю., Лапутина И.П., Дистлер В.В. Поведение платиновых металлов при кристаллизации пирротина из сульфидного расплава // Геохимия. **1977**. № 10. С. 1534–1542.

Малич К.Н., Аникина Е.В. Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Пушкарев Е.В., Хиллер В.В. Вещественный состав и осмиевая изотопия первичных и вторичных ассоциаций минералов платиновой группы магнезиальных хромитов Нуралинского лерцолитового массива (Южный Урал, Россия) // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 1. С. 3–22.

Мурзин В.В., Малич К.Н., Баданина И.Ю., Варламов Д.А., Чащухин И.С. Минеральные ассоциации хромититов Алапаевского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал) // Литосфера. 2023. Т. 23. № 5. С. 740–765.

Новаков Р.М., Москалева С.В., Иванов В.В., Паламарь С.В. Пентландиты и аваруиты гипербазитового массива горы Солдатской (п-ов Камчатский мыс, Восточная Камчатка) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2014. № 2. С. 137–146.

Павлов Н.В. Химический состав хромшпинелидов в связи с петрографическим составом пород ультраосновных интрузивов // Труды Геологического института РАН. **1949**. Вып. 103. С. 1–91.

Пинус Г.В., Велинский В.В., Леснов Ф.П., Банников О.Л., Агафонов Л.В. Альпинотипные гипербазиты Анадырско-Корякской складчатой системы. Новосибирск: Наука, **1973**. 320 с.

Савельев Д.П., Гатауллин Р.А. Акцессорная платиноидная минерализация в лерцолитах массива Северный Крака (Южный Урал) // Георесурсы. 2023. Т. 25. № 3. С. 208–215.

Савельев Д.П., Философова Т.М. Микровключения минералов элементов платиновой группы и золота в породах офиолитового комплекса п-ова Камчатский мыс // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2017. № 2 (34). С. 5–13.

Семенов М.И., Зорина А.Н., Колямкин В.М., Качевский Л.К., Кротова Т.А., Александровский Ю.С. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Издание второе. Серия Западно-Саянская. Лист N-46-XXXIV (Туран). Объяснительная записка / Минприроды России, Роснедра, ФГБУ «ВСЕГЕИ», АО «Сибирское ПГО». СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, **2019**. 188 с.

Сибилев А.К. Петрология и асбестоносность офиолитов (на примере Иджимского массива в Западном Саяне). Новосибирск: Наука, **1980**. 216 с.

Симонов В.А., Чернышов А.И., Котляров А.В. Минералогия и генезис ультрабазитов Куртушибинского офиолитового пояса (Западный Саян) // Минералогия. 2022. Т. 8. № 2. С. 49–62.

Соболев В.С., Добрецов Н.Л. Петрология и метаморфизм древних офиолитов (на примере Полярного Урала и Западного Саяна). Новосибирск: Наука, **1977**. 222 с.

Толстых Н.Д. Платиновая минерализация массивов Кондер и Инагли // Геосферные исследования. **2018**. № 1. С. 17–32.

Юричев А.Н., Чернышов А.И. Платиноносность хромититов Куртушибинского офиолитового пояса, Западный Саян: новые данные // ЗРМО. **2019**. Ч. 148. № 5. С. 113–125.

Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Первые находки минералов платиновой группы в ультрамафитах Кызыр-Бурлюкского массива (Западный Саян) // ЗРМО. **2021**. Ч. 150. № 4. С. 77–91.

First Findings of Platinum Group Minerals from Ultramafites of the Idzhim Mafic-Ultramafic Massif (Western Sayan)

A. N. Yurichev^a, *, A. I. Chernyshov^a, E. V. Korbovyak^a

^aTomsk State University, Tomsk, Russia *e-mail: juratur@sibmail.com

In plastically deformed harzburgite and dunite of the Idzhim mafic-ultramafic massif, which is part of the Kurtushiba ophiolite belt of the Western Sayan and is one of largest massifs of this belt, platinum group minerals (PGM) were identified for the first time. They were found in pentlandite, awaruite and nickel arsenides (NiS, Ni₂S) in form of finely dispersed inclusions, the diagnosis of which, due to their small size, was carried out only qualitatively. Native osmium, Ir-bearing osmium, native ruthenium, garutiite, tetraferroplatinum, unnamed (Pt,Ir) Fe and (Ni,Cu,Pd,Pt)₂₋₃Fe phases, zaccarinite, Ir-bearing erlikmanite and unnamed sulfides with crystal chemical formula Me₂S were quantitatively identified and characterized. All PGM grains found are predominantly localized either in peripheral parts of grains of sulfides, awaruite and wairauite, or in silicate matrix in immediate vicinity of these minerals. The platinum

group elements (PGE) content and their distribution in restite ultramafic rocks was apparently controlled by partial melting of primary peridotite substrate. During partial melting, the extraction of sulfur and Pt-group platinoides (Pt, Pd, Rh) into the silicate melt led to a decrease in S_2 fugacity and the accumulation of Ir-group platinoides (Os, Ir, Ru) in monosulfide solid solution (mss), from which subsequently primary Os-Ir-bearing pentlandite crystallized. The subsequent transformation of this sulfide led to appearance of PGE-containing awaruite and nickel arsenides, as well as to everything discovered diversity of identified PGM.

Keywords: Western Sayan, Kurtushiba ophiolite belt, Idzhim massif, ultramafites, platinum group elements, platinum group minerals

REFERENCES

Alard O., Griffin W.L., Lorand J.P., Jackson S., O'Reilly S.Y. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature*. **2000**. Vol. 407. P. 891–894.

Airiyants E.V., Zhmodik S.M., Belyanin D.K., Agafonov L.V., Ivanov P.O. Mineral inclusions in Fe–Pt solid solution from the alluvial ore occurrences of the Anabar basin (Northeastern Siberian platform). *Russian Geol. Geophys.* **2014**. Vol. 55. N 8. P. 945–958.

Barnes S.J., Naldrett A.J., Gorton M.P. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.* **1985**. Vol. 53. P. 303–323.

Daltry V.D.C., Wilson A.H. Review of platinum-group mineralogy: compositions and elemental associations of the PG-minerals and unidentified PGE-phases. *Miner. Petrol.* **1997**. Vol. 60. P. 185–229.

Distler V.V., Grokhovskaya T.L., Evstigneeva T.L., Sluzhenikin S.F., Filimonova A.A., Dyuzhikov O.A., Laputina I.P. Petrology of sulfide igneous ore formation. Moscow: Nauka, **1988**, 232 p. (*in Russian*).

Dobretsov N.L., Ponomareva L.G. Ophiolites and associated glaucophane schists of the Kurtushiba Range. Geol. Geophys. 1976. N. 2. P. 40–53 (in Russian).

Edwards S. Harzburgites and refractory melts in the Lewis Hills massif, Bay of Islands ophiolite complex: the base-metals and precious-metals story. *Canad. Miner.* **1990**. Vol. 28. P. 537–552.

Ertseva L.N., Dyachenko V.T., Sukharev S.V. Restorative heat treatment of pentlandite from pyrrhotite-containing copper-nickel sulfide raw materials. *Non-ferrous metals.* **1997**. N. 6. P. 24–26 (*in Russian*).

Ferraris C., Lorand J.P. Novodneprite (AuPb₃), anyuiite [Au(Pb, Sb)₂] and gold micro— and nanoinclusions within plastically deformed mantle-derived olivine from the Lherz peridotite (Pyrenees, France): a HRTEM–AEM–EELS study. *Phys. Chem. Miner.* **2015**. Vol. 42, P. 143–150.

France): a HRTEM-AEM-EELS study. *Phys. Chem. Miner.* 2015. Vol. 42. P. 143–150. *Fonseca R.O.C., Laurenz V., Mallmann G., Luguet A., Hoehne N., Jochum K.P.* New constraints on the genesis and long-term stability of Os-rich alloys in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. Vol. 87. P. 227–242.

Goncharenko A.I. Deformation and petrostructural evolution of alpine-type ultramafic rocks. Tomsk: Publishing House of Tomsk University, **1989**. 404 p. (*in Russian*).

Harris D.C., Cabri L.J., Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision. Canad. Miner. 1991. Vol. 29. P. 231–237.

Kiseleva O.N., Zhmodik S.M., Agafonov L.V., Belyanin D.K., Damdinov B.B. Composition and evolution of PGE mineralization in chromite ores from the II'chir ophiolite complex (Ospa-Kitoi and Kharanur areas, East Sayan). *Russian Geol. Geophys.* **2014**. Vol. 55. N 2. P. 259–272.

Leblanc M. Platinum-group elements and gold in ophiolitic complexes: Distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. *Petrol. Structural Geol.* **1991**. Vol. 5. P. 231–260.

Lesnov F.P. Petrochemistry of polygenic mafic-hypermafic plutons of folded areas. Novosibirsk: Nauka, **1986**. 136 p. (*in Russian*).

Lesnov F.P., Mongush A.A., Oidup Ch.K., Popov V.A. Structural-genetic relationships of ultramafic and gabbroides in the Kurtushiba ophiolite association (Western Sayan). In: Ultramafic-mafic complexes of Precambrian folded areas. Ulan-Ude: SB RAS, 2005. P. 59–61 (in Russian).

Lesnov F.P., Kuzhuget K.S., Mongush A.A., Oidup Ch.K. Geology, petrology and ore content of mafic-ultramafic massifs of the Tyva Republic. Novosibirsk: Academic publishing house «Geo», **2019**. 350 p. (*in Russian*).

Lorand J., Luguet A. Chalcophile and siderophile elements in mantle rocks: trace elements controlled by trace minerals. *Rev. Miner. Geochem.* **2016**. Vol. 81. P. 441–488.

Luguet A., Lorand J., Alard O., Cottin J. A multi-technique study of platinum group element systematic in some Ligurian ophiolitic peridotites, Italy. Chem. Geol. 2004. Vol. 208. P. 175–194.

Luguet A., Reisberg L. Highly siderophile element and ¹⁸⁷Os signatures in noncratonic basalt-hosted peridotite xenoliths: Unravelling the origin and evolution of the Post-Archean lithospheric mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* **2016**. Vol. 81. P. 305–367.

Luguet A., Shirey S.B., Lorand J.P., Horan M.F., Carlson R.W. Residual platinum group minerals from highly depleted harzburgites of the Lherz massif (France) and their role in HSE fractionation of the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007**. Vol. 71. P. 3082–3097.

Makeev A.B., Brianchaninova N.I. Topomineralogy of ultramafic rocks of the Polar Urals. Saint Petersburg: Nauka, **1999**. 252 p. (*in Russian*).

Malevsky A.Yu., Laputina I.P., Distler V.V. Behavior of platinum metals during crystallization of pyrrhotite from a sulfide melt. *Geochemistry.* **1977**. N. 10. P. 1534–1542 (*in Russian*).

Malitch K.N., Anikina E.V., Badanina I.Y., Pushkarev E.V., Khiller V.V., Belousova E.A. Chemical composition and osmium-isotope systematics of primary and secondary PGM assemblages from high-mg chromitite of the Nurali Iherzolite massif, the South Urals, Russia. *Geol. Ore Deposits.* **2016**. Vol. 58. N. 1. P. 1–19.

Malitch K.N., Melcher F., Mühlhans H. Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Kraubath, Austria. *Miner. Petrol.* **2001**. Vol. 73. P. 247–277.

Murzin V.V., Malich K.N., Badanina I.Yu., Varlamov D.A., Chashchukhin I.S. Mineral associations of chromitites of the Alapaevsky dunite-harzburgite massif (Middle Urals). *Lithosphere*. **2023**. Vol. 23. N. 5. P. 740–765 (*in Russian*).

Novakov R.M., Moskaleva S.V., Ivanov V.V., Palamar S.V. Pentlandites and avaruites of ultramafic massif of Mount Soldatskaya (Cape Kamchatka Peninsula, Eastern Kamchatka). Vestnik KRAUNC. Earth Sci. 2014. N. 2. P. 137–146 (in Russian).

Ohnenstetter M. Platinum group element enrichment in the upper mantle peridotites of the Monte Maggiore Ophiolitic Massif (Corsica, France): mineralogical evidence for ore-fluid metasomatism. *Miner. Petrol.* **1992.** Vol. 46. P. 85–107.

Pavlov N.V. Chemical composition of chromospinelides in connection with the petrographic composition of rocks of ultrabasic intrusives. In: *Proc. Geol. Inst. RAS.* **1949**. Vol. 103. P. 1–91 (*in Russian*).

Pinus G.V., Velinsky V.V., Lesnov F.P., Bannikov O.L., Agafonov L.V. Alpine-type hypermafic rocks of the Anadyr-Koryak fold system. Novosibirsk: Nauka, **1973**. 320 p. (*in Russian*).

Prichard H., Ixer R., Lord R., Maynard J., Williams N. Assemblages of platinum-group minerals and sulfides in silicate lithologies and chromite-rich rocks within the Shetland ophiolite. *Canad. Miner.* **1994.** Vol. 32. P. 271–294.

Reed S.J.B. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. N.Y.: Cambridge University Press, **2005**. 189 p.

Savelyev D.P., Filosofova T.M. Microinclusions of minerals of platinum group elements and gold in the rocks of the ophiolite complex of the Kamchatsky Mys peninsula. *Vestnik KRAUNC. Earth Sci.* **2017**. N. 2 (34). P. 5–13 (*in Russian*).

Savelyev D.P., Gataullin R.A. Accessory platinum mineralization in lherzolites of the Northern Kraka massif (Southern Urals). *Georesourses.* **2023**. Vol. 25. N. 3. P. 208–215 (*in Russian*).

Semenov M.I., Zorina A.N., Kolyamkin V.M., Kachevsky L.K., Krotova T.A., Aleksandrovsky Yu.S. State geological map of the Russian Federation, Scale 1:200,000. Second edition. West Sayan series. Sheet N-46-XXXIV (Turan). Explanatory note. Saint Petersburg: VSEGEI Publishing House, **2019**. 188 p. (*in Russian*).

Sibilev A.K. Petrology and asbestos content of ophiolites (on the example of the Idzhim massif in the Western Sayan). Novosibirsk: Nauka, **1980**. 216 p. (*in Russian*).

Simonov V.A., Chernyshov A.I., Kotlyarov A.V. Mineralogy and genesis of ultramafic rocks of the Kurtushiba ophiolite belt (Western Sayan). *Mineralogy*. **2022**. Vol. 8. N. 2. P. 49–62 (*in Russian*).

Sobolev V.S., Dobretsov N.L. Petrology and metamorphism of ancient ophiolites (by example of the Polar Urals and Western Sayan). Novosibirsk: Nauka, **1977**. 222 p. (*in Russian*).

Stockman H.V., Hlava P.F. Platinum-group minerals in Alpine chromitites from Southwestern Oregon. *Econ. Geol.* **1984**. Vol. 79. P. 491–508.

Tolstykh N.D. Platinum mineralization of the Konder and Inagli massifs. *Geosphere research.* **2018**. N. 1. P. 17–32 (*in Russian*).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I. Platinum-bearing of chromitites of the Kurtushibinsky ophiolite belt (Western Sayan): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2019**. N. 5. Vol. 148. P. 113–125 (*in Russian,* English translation: Geol. Ore Deposits. **2020**. Vol. 62. N 8. P. 787–795).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Korbovyak E.V. First finds of platinum group minerals in ultramafites of the Kizir-Burluksky massif (Western Sayan). Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2021. Vol. 150. N 4. P. 77–91 (in Russian).

Zhou M.-F., Lewis J., Malpas J., Munoz-Gomez N. The Mayari–Baracoa Paired Ophiolite Belt, Eastern Cuba: Implications for tectonic settings and platinum-group elemental mineralization. *Int. Geol. Rev.* **2001**. Vol. 43. P. 494–507.

—— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ——

ЯКОБСИТ КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-ІІІ (ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)

© 2024 г. д. чл. А. И. Брусницын^{1, *}, Д. А. Владимирова¹, Е. Н. Перова¹, д. чл. О. С. Верещагин¹, д. чл. И. Г. Жуков²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра минералогии переулок Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199115 Россия ²Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Челябинская область, 456304 Россия *e-mail:a.brusnitsin@spbu.ru

> Поступила в редакцию: 08.06.2023 г. После доработки: 25.10.2023 г. Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Якобсит является характерным второстепенным минералом марганцевых руд месторождения Ушкатын-III в Центральном Казахстане. В основной массе руд он встречается в ассоциации с гаусманнитом, тефроитом, сонолитом, фриделитом, пеннантитом, кальцитом и некоторыми другими минералами. Близкая ассоциация, но без гаусманнита, характерна и для якобсита из секущих руды прожилков. Химический состав якобсита варьирует от Mn₁₅Fe₁₅O₄ до MnFe₂O₄. В основной массе руд преобладает минерал с повышенным содержанием марганца (> 1 коэффициента в формуле (к.ф.)), в жилах — отвечающий стехиометрии якобсита (Mn ~1 к.ф.). Минеральный состав руд сформировался в процессе низкоградного метаморфизма металлоносных отложений гидротермально-осадочного генеза. Образование якобсита в метаморфизованных металлоносных отложениях происходит в восстановительных условиях. При увеличении фугитивности кислорода (окислительного потенциала) якобсит вытесняется ассоциацией гаусманнита с гематитом. Кристаллизация якобсита в секущих гаусманнитовые руды прожилках осуществляется за счет поступления в них гидротермальных растворов, содержащих железо. Предполагается, что якобситовые прожилки служат минералогическими маркерами путей просачивания рудоносных гидротерм («подводящих каналов»), продуцирующих марганценосные залежи.

Ключевые слова: якобсит, марганцевые руды, метаморфизованные металлоносные отложения, месторождение Ушкатын-III

DOI: 10.31857/S0869605524010063, EDN: GTSISP

введение

Якобсит $Mn^{2+}Fe^{3+}_{2}O_4$ — сложный оксид марганца и железа из группы шпинели. По сравнению с другими оксидами этих металлов, например гаусманнитом $Mn^{2+}Mn^{3+}O_4$, магнетитом $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}O_4$ и гематитом $Fe^{3+}_{2}O_3$, якобсит является редким минералом. Он встречается в породах месторождений различного происхождения, но чаще всего присутствует в метаморфизованных марганцевых рудах осадочного или гидротермально-осадочного генезиса. Ярким примером объектов такого типа служит одно из

крупнейших на территории бывшего СССР месторождений марганца Ушкатын-III в Центральном Казахстане. Якобсит установлен в рудах этого месторождения уже его первыми исследователями. Однако в предыдущих публикациях рассматривались лишь ключевые диагностические характеристики якобсита, но практически не затрагивались вопросы его образования (Каюпова, 1974; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021а). Настоящая статья восполняет этот пробел. Проведенные нами исследования позволили уточнить специфику ассоциаций якобсита и его химического состава, а также значение этого минерала как индикатора условий формирования марганцевых руд.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Ушкатын-III находится в 300 км юго-западнее г. Караганды, в 15 км к северо-востоку от поселка Жайрем. Оно было открыто в 1962 г., а разрабатывается с 1982 г. Месторождение комплексное: в различных частях пачки карбонатных пород присутствуют гидротермальные барит-свинцовые руды и слабометаморфизованные гидротермально-осадочные руды марганца и железа (Каюпова, 1974; Бузмаков и др., 1975; Рожнов, 1982; Калинин, 1985; Брусницын и др., 2021б).

Месторождение приурочено к толще терригенно-кремнисто-карбонатных пород верхнего девона — нижнего карбона. На участке месторождения с северо-востока на юго-запад происходит смена красноцветных песчаников и алевролитов рифовыми органогенно-водорослевыми известняками и продуктами их разрушения и далее — слоистыми органогенно-детритовыми известняками. В рифовых известняках локализовано гнездовидно-сетчатое барит-свинцовое (барит-галенитовое) оруденение, явно наложенное на вмещающие известняки. Органогенно-детритовые же известняки вмещают железные и марганцевые руды. Продуктивная пачка имеет хорошо выраженное цикличное строение с ритмичным чередованием пластов известняков и рудных залежей, сложенных одним или несколькими пластами железных и/или марганцевых руд. Причем если в строении залежей присутствуют и железные и марганцевые руды, то они практически всегда разобщены либо по разрезу, либо по простиранию. В разных сечениях продуктивной пачки в ее составе насчитывается от 5 до 14 рудных залежей. Мощность отдельных пластов марганцевых руд в пределах залежей составляет от 0.3 до 8 м (в среднем 2 м), железных — не превышает 1 м. Общая мощность рудоносной пачки варьирует от 50 до 200 м; пачка прослеживается на расстоянии более 2.5 км, а по падению — до глубины 800-1200 м.

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

Минеральный состав руд сформировался в ходе низкоградного метаморфизма (T = 250 ± 50 °C, P = 2 ± 1 кбар) металлоносных отложений, сложенных оксидами Fe³⁺ и Mn³⁺/Mn⁴⁺, карбонатным материалом «фоновых» осадков с примесью кремнистого, алюмосиликатного и органического вещества. Предполагается, что изначально железо и марганец накапливались в области разгрузки гидротермальных

растворов, просачивающихся в морской бассейн по зонам разломов. В придонной части бассейна в результате флуктуаций физико-химических параметров водной массы, вызванных периодическими колебаниями уровня моря и/или изменениями гидротермальной активности, происходила дифференциация металлов с последовательным осажлением сначала железа. затем марганца. Этот процесс регулярно прерывался, в результате чего образовывалась циклично построенная рудоносная пачка с чередованием рудных залежей и разделяющих их известняков. Исходные металлоносные отложения характеризовались неравномерным распределением Fe, Mn, Ca, Si, Al и других элементов, что во многом предопределило разнообразие минеральных ассоциаций руд. Ключевые различия в минеральном составе марганцевых руд были обусловлены неолинаковым содержанием в исходных осалках реакционноспособного органического вещества (OB). Браунитовые руды образуются в окислительных условиях за счет отложений, практически лишенных ОВ, а гаусманнитовые (с тефроитом и родохрозитом) — в восстановительной субанаэробной обстановке, создаваемой за счет деструкции захороненного в осадках ОВ. Ассоциации гаусманнитовых и браунитовых руд следует рассматривать соответственно как «восстановленные» и «окисленные» фации метаморфизованных марганцевых отложений (Брусницын и др. 2020, 2021а).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалы для исследований. Образцы руд были отобраны авторами в 2016–2019 гг. в нижних горизонтах южной части карьера Ушкатын-III, максимально полно вскрывающих продуктивную пачку. Часть образцов отобрана на рудных складах АО «Жайремский ГОК». Всего изучено более 30 образцов марганцевых руд, содержащих якобсит, лучшие из которых были найдены И.Г. Жуковым в августе 2019 г.

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

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

Рентгенофазовый анализ выполнен в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Порошковые дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре Rigaku Mini Flex II с Си*Ка*-излучением. Съемка образцов проводилась в интервале углов 20 от 5 до 60° при скорости 2°0/мин. Аналитик Д.А. Владимирова.

Картины дифракции отраженных электронов получены в РЦ СПбГУ «Геомодель» с использованием детектора Oxford HKLNordlys Nano EBSD, интегрированного в сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N. Для сопоставленных данных использованы структурные данные базы ICSD. Аналитик Н.С. Власенко.

ЯКОБСИТ КАК ИНДИКАТОР УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД 101

Расчеты минеральных равновесий. Т-f_{oo}-диаграмма построена с использованием программы TWQ 2.02 (Berman, 1991) и баз термодинамических констант минералов из работ (Robie, Hemingway, 1995; Holland, Powell, 1998). Eh-pH диаграмма построена с использованием программного пакета Geochemist's Warkbench Essentials (GWB) 6.0. включающего встроенную базу термодинамических данных thermo.dat. (Bethke, 1996; https://www.gwb.com/essentials.php). В обоих случаях термодинамические константы для якобсита заимствованы из работы (Miyano, Beukes, 1987). Расчеты выполнены Е.Н. Перовой и А.И. Брусницыным.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ассоциация и морология выделений якобсита. Якобсит установлен в составе гаусманнитовых руд и не встречается в ассоциации с браунитом. В изученных нами образцах якобсит является характерным второстепенным минералом, количество которого не превышает 1-3 об. %. Вместе с тем предыдущие исследователи отмечали, что изредка содержание якобсита в рудах достигает уровня породообразующих минералов, составляя существенно более 5 об. % (Каюпова, 1974; Калинин, 1985). Согласно этим данным отдельные линзы обогащенных якобситом руд в основном приурочены к нижним горизонтам продуктивной пачки месторождения и очень редко встречаются в средних и верхних ее частях. Кроме того, скопления якобсита отмечались на контакте пластов железных и марганцевых руд.

Якобсит присутствует как в основной массе руд, так и в секущих их прожилках. В первом случае якобсит представлен изометричными зернами, тесно срастающимися с тефроитом, марганцевыми гумитами, кальцитом, пеннантитом и некоторыми другими минералами. По морфологии выделений и минеральной ассоциации такой якобсит неотличим от породообразующего гаусманнита. Оба минерала могут встречаться совместно в одних и тех же образцах. При этом зерна якобсита и гаусманнита. как правило, пространственно разобщены, они не образуют сростков, но расстояние между ними иногда составляет всего несколько микрон, а в единичных случаях они даже соприкасаются. Часть зерен якобсита в основной массе пород явно развивается по системе микротрещин, образующихся в ходе уплотнения и деформаций рудоносных отложений.

В секущих руды поздних прожилках якобсит слагает краевые части (зальбанды), где образует хорошо ограненные кристаллы кубоктаэдрической формы, срастающиеся с сонолитом, фриделитом, пеннантитом, кальцитом и исключительно редко — с гематитом (рис. 1). Осевые части прожилков сложены преимущественно кальцитом с небольшими количествами сонолита, фриделита и пеннантита. Такие прожилки с хорошо выраженным зональным строением приурочены к участкам тектонических

Рис. 1. Якобсит-кальцитовая жила в гаусманнитовой руде.

Фотографии: a — образца, δ – d — аншлифов в обратно-отраженных электронах. a — общий вид породы (основная масса сложена сонолитом, гаусманнитом, кальцитом, фриделитом и пеннантитом), видна смена окраски от темно-коричневой (содержащей гаусманнит) на удалении от жилы до темно-серой (содержащей якобсит) вблизи контакта с жилой. Белой рамкой выделена переходная зона, показанная на фотографиях δ и *в*, где зерна гаусманнита и якобсита соседствуют друг с другом; *г* и ∂ — минералы секущей породу жилы: срастания кристаллов якобсита с пойкилокристаллами сонолита: г — общий вид, *д* — деталь. Гу — гаусманнит MnMn₂O₄, Як₁ — марганцевый якобсит с сопоставимыми содержаниями марганца и железа Mn(Mn_{0.5}Fe_{1.5})O₄, Як, — якобсит состава MnFe₂O₄, Сон — сонолит, Кр — кариопилит, Пт — пеннантит, Кл — кальцит, Рх — родохрозит. На фотографии в цифрами 3 и 4 отмечены зерна марганцевого якобсита (Як,) и гаусманнита соответственно.

Fig. 1. Jacobsite-calcite vein in hausmannite ore.









Рис. 1. Якобсит-кальцитовая жила в гаусманнитовой руде *(продолжение)*. **Fig. 1.** Jacobsite-calcite vein in hausmannite ore.

деформаций рудных залежей, где часто имеют достаточно крупные размеры с мощностью 1–3 см, а в местах пересечения серии жил — до 5–7 см.

Помимо якобсита в гаусманитовых рудах часто присутствует и другой оксид железа — гематит. Оба минерала встречаются в идентичных ассоциациях в смежных участках рудных залежей или изредка в пределах одного образца. При этом в основной массе руд зерна якобсита и гематита практически всегда разделены другими минералами. Секущие же руды прожилки всегда четко специализированы: оксид железа в них представлен либо якобситом, либо гематитом. По строению гематитовые прожилки аналогичны якобситовым. Они также часто обладают хорошо выраженной зональностью с концентрацией пластинчатых выделений гематита в краевых частях, а кальцита — в осевых. В качестве второстепенных минералов в гематитовых жилках присутствуют родохрозит, кутногорит, кварц, фриделит и клинохлор, в единичных зернах установлен барит. Вокруг некоторых гематит-кальцитовых (± родохрозит) прожилков наблюдаются ареолы вторичного, явно наложенного на основную массу гаусманнитовых руд, микрозернистого гематита. Такие ареалы имеют выпукло-линзовидную или неправильную форму с неровными внешними краями и размерами 2–4 см по мощности и до 3–5 см по протяженности. Они прослеживаются не по всей длине жил, а лишь на их отдельных участках, где из-за характерного темного бордово-красного цвета выглядят как своеобразные «пятна прокрашивания» вмещающей коричневой руды. Тонкие гематитовые прожилки характерны также и для железных руд.

Физические свойства. Окраска якобсита в образцах насыщенная серо-черная с едва заметным синеватым оттенком. Блеск металлический. Черта черная. В шлифах непрозрачен даже в тонких сколах, в отраженном свете светло-серый с небольшим зеленовато-желтым оттенком, изотропный. По оптическим свойствам якобсит отличается от ассоциирующего с ним гаусманнита, который в тонких сколах просвечивает кроваво-красным цветом, а в отраженном свете обладает лишенной оттенков светло-серой окраской и иногда — слабым двуотражением.

Химический состав. Типичные анализы сосуществующих якобсита и гаусманнита приведены в таблице. Для обоих минералов характерны низкие содержания элемен-



Рис. 2. Содержание цинка в гаусманните (*a*) и якобсите (*б*).
к.ф. — коэффициент в кристаллохимических формулах минералов в пересчете на сумму катионов, равную трем, *n* (и цифры над столбиками) — количество анализов.
Fig. 2. Zinc content in hausmannite (*a*) and jacobsite (*б*).

Таблица. Химический состав (мас. %) и коэффициенты в кристаллохимических формулах гаусманнита и якобсита

Table Chemical composition (wt %) and coefficients of crystallchemicals formulas of hausmannite and jacobsite

| | Уш-502 | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|----------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Компо- ненты | | Га | усманн | ИТ | | | | | | 5 | Ікобси | г | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| SiO ₂ | 1.03 | 2.78 | 0.54 | 1.11 | 0.87 | 1.08 | 0.86 | 0.59 | 1.19 | 0.91 | 0.57 | 0.76 | 0.41 | 0.95 | 1.20 | 0.68 |
| Al ₂ O ₃ | 0.30 | 0.00 | 0.25 | 0.21 | 0.34 | 0.51 | 0.00 | 0.29 | 0.30 | 0.35 | 0.34 | 0.41 | 0.25 | 0.57 | 0.54 | 0.30 |
| Fe ₂ O ₃ ^{общ} | 2.39 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 50.94 | 52.21 | 52.26 | 62.67 | 65.16 | 66.18 | 68.74 | 70.06 | 65.42 | 69.97 | 69.00 |
| MnO ^{общ} | 94.75 | 97.23 | 97.71 | 97.32 | 97.07 | 48.50 | 45.89 | 46.01 | 35.67 | 33.90 | 33.03 | 29.51 | 29.23 | 32.15 | 29.06 | 30.70 |
| ZnO | 1.13 | 0.00 | 0.64 | 0.00 | 0.95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 0.61 | 0.00 | 0.86 | 1.36 | 0.77 | 0.00 | 0.20 | 0.00 | 0.27 | 0.00 | 0.30 | 0.23 | 0.82 | 1.26 | 0.00 | 0.00 |
| Сумма | 99.08 | 100.01 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 101.03 | 99.15 | 99.15 | 100.10 | 100.32 | 100.42 | 99.65 | 100.77 | 100.35 | 100.76 | 100.67 |
| | | | | | | Коэфф | оициен | гы расс | читань | ы на 3 к | атиона | | | | | |
| Al | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| Fe ³⁺ _{pacчer} | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.42 | 1.49 | 1.51 | 1.80 | 1.87 | 1.89 | 1.96 | 2.01 | 1.86 | 1.95 | 1.98 |
| Fe ²⁺ _{pacчet} | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.05 | 0.00 |
| $Mn^{3+}_{\ pacyer}$ | 1.89 | 1.90 | 1.97 | 1.95 | 1.96 | 0.52 | 0.48 | 0.46 | 0.15 | 0.08 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 |
| $Mn^{2+}_{\ pacuet}$ | 0.04 | 0.10 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.03 |
| Сумма В | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.00 | 2.01 | 2.02 | 2.00 | 2.02 | 2.02 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Si | 0.04 | 0.10 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.04 | 0.05 | 0.03 |
| Mn ²⁺ pacyer | 0.91 | 0.90 | 0.93 | 0.91 | 0.92 | 0.96 | 0.96 | 0.98 | 0.95 | 0.97 | 0.97 | 0.95 | 0.93 | 0.91 | 0.93 | 0.95 |
| Zn | 0.03 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Ca | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| Сумма А | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.99 | 0.98 | 1.00 | 0.98 | 0.98 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Fe ^{общ} | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.42 | 1.49 | 1.51 | 1.80 | 1.87 | 1.89 | 1.99 | 2.01 | 1.86 | 2.00 | 1.98 |
| Mn ^{общ} | 2.84 | 2.90 | 2.92 | 2.90 | 2.91 | 152 | 1.47 | 1.47 | 1.14 | 1.08 | 1.06 | 0.95 | 0.93 | 1.02 | 0.93 | 0.98 |
| | | | | | | | | | | | | | • | | | |

Примечания. Приведены анализы минералов из гаусманнитовой руды. Анализы 1 и 2 — минералы, слагающие основную массу породы, 3-9 — приконтактовую с прожилком зону, 10-16 — секущий породу прожилок. Анализы 6-8 соответствуют марганцевому якобситу, 9-16 — собственно якобситу. $Fe^{oбщ}$ и $Mn^{oбщ}$ — общие количества атомов железа и марганца в кристаллохимических формулах минералов, эти значения обсуждаются в тексте и использованы при построении гистограмм на рис. 3). $Fe^{3+}_{pacчer}$, Fe^{2+}_{pacver} , Mn^{3+}_{pacver} и Mn^{2+}_{pacver} — количества двух— и трехвалентных железа и марганца, рассчитанные с учетом стехиометрии гаусманнита и якобсита, особенностей распределения элементов по кристаллохимическим позициям A и B в минералах группы шпинели (Bosi et al., 2019) и допущения, что в присутствии трехвалентного марганца двухвалентное состояние железа является неустойчивым.

тов-примесей (Si, Al и Ca), как правило не превышающие 0.05 атома (коэффициента) в кристаллохимической формуле (к.ф.) для каждого элемента. Кроме того, в некоторых пробах установлена также примесь цинка: для гаусманнита — в среднем 0.02 к.ф., максимально 0.13 к.ф., для якобсита — в среднем 0.03 к.ф., максимально 0.31 к.ф. (рис. 2). Цинксодержащие разновидности гаусманнита и якобсита ранее уже отмечалась на месторождении (Каюпова, 1974). Концентрации магния в минералах ниже предела обнаружения энергодисперсионного детектора.

Для гаусманнита типичны низкие концентрации железа, менее 0.05 к.ф. Химические же составы якобсита по содержанию железа и, соответственно, соотношению железа и марганца, заметно различаются (рис. 3, а). В якобсите из основной массы руд содержания элементов варьируют: железа — от 1.4 до 2.1 к.ф., марганца — от 0.9 до 1.6 к.ф. При этом чаще всего (примерно 55% анализов) количества марганца и железа в минерале сопоставимы, а его формула близка к виду $Mn_{15}Fe_{15}O_4$ или, с учетом валентности элементов и того, что в присутствии трехвалентного марганца двухвалентная форма железа является нестабильной (Sherman, 1990; Брусницын и др., 2007; Stokes et al., 2018), $-Mn^{2+}(Fe^{3+}Mn^{3+}O_{0,5})_{\Sigma=2}O_4$. Минерал такого или очень близкого химического состава установлен не только на месторождении Ушкатын-III, но и на других марганцеворудных объектах (Минералы, 1967; Sivaprakash, 1980; Dasgupta et al., 1987; Bhattacharya et al., 1988; Buhn et al., 1995; Jimenes-Millan, Velilla, 1998; Брусницын, 2013; Ghosh et al., 2015). Иногда его называют «марганцевый якобсит», подчеркивая тем самым избыточное количество марганца относительно собственно якобсита $Mn^{2+}Fe^{3+}O_{4}$. Более того, тетрагональная модификация соединения $Mn^{2+}(Fe^{3+}, Mn^{3+})_{s-2}O_4c Fe^{3+} \approx 1.5$ и $Mn^{3+} \approx 0.5$ в свое время была утверждена как самостоятельный минеральный вид — ивакиит (Matsubara et al., 1979). Однако позднее он был дискредитирован и сейчас рассматривается как структурная и химическая разновидность якобсита (Bosi et al., 2019; Кривовичев, 2021). Вторыми по распространенности (примерно 33% анализов) в ушкатынских рудах являются Fe–Mn-оксиды, промежуточные по своему химическому составу между марганцевым якобситом и собственно якобситом. И только около 12% анализов представляют минерал, состав которого приближается к теоретическому для якобсита. Отметим также, что в интервале составов от Mn₁, Fe₁, O₄ до Mn₁Fe₂O₄ количества железа и марганца в якобсите изменяются постепенно.

В отличие от минерала из основной массы руд состав Fe–Mn-оксида из секущих прожилков соответствует именно якобситу. Интересно, что в случаях, когда в основной массе руды оксид представлен гаусманнитом, а в секущих ее прожилках — якобситом, в приконтактовых с этими прожилками зонах (мощностью 5–15 мм) образуется марганцевый якобсит. Он может сосуществовать как с гаусманнитом, так и с якобситом (см. рис. 1). Таким образом, при переходе от руды к прожилку происходит закономерная смена оксидов: гаусманнит $MnMn_2O_4$ основной массы руд \rightarrow марганцевый якобсит $Mn_1(Fe_{1.5}Mn_{0.5})O_4$ (\pm гаусманнит, якобсит) в околожильной зоне руд \rightarrow якобсит $MnFe_2O_4$ в составе поздних прожилков (рис. 3, δ). Причем химические составы оксидов изменяются скачкообразно резко, даже тогда, когда их зерна разделены всего несколькими микронами.

Во всех изученных образцах четко фиксируется разрыв составов оксидов в интервале содержаний марганца от 1.6 до 2.7 к.ф. Скорее всего, это обусловлено кристаллохимическими факторами, ограничивающими изоморфное замещение $Mn^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ в условиях низких температур и стабилизирующими структуры трех главных оксидов: гаусманнита $Mn^{2+}Mn^{3+}_{2}O_{4}$, марганцевого якобсита $Mn^{2+}_{1.0}(Fe^{3+}_{1.5}Mn^{3+}_{0.5})_{\Sigma=2}O_{4}$ и якобсита $Mn^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4}$.

Рентгенографические характеристики. Присутствие в ушкатынских рудах якобсита подтверждается методом рентгенофазового анализа. Уверенней всего диагностируется якобсит из секущих руды прожилков. На его рентгенограммах практически все пики по положению и интенсивностям близки к соответствующим данным для син-



Рис. 3. Содержание марганца в Mn–Fe оксидах гаусманнитовых руд.

a) сводные данные по серии из 22 образцов, представлены анализы для оксидов основной массы руд; *б*) данные для образца Уш-502, минералы: основной массы руды (А), приконтактовой с прожилком зоны (Б), секущего породу прожилка (В). Жирными линиями показаны интервалы типичных составов, тонкими — интервалы всех установленных составов. к.ф. — коэффициент в кристаллохимических формулах минералов в пересчете на сумму катионов, равную трем, *n* (и цифры над столбиками) — количество анализов. **Fig. 3.** Content of manganese in Mn–Fe oxides of hausmannite ores.
тетического аналога якобсита $MnFe_2O_4$ (JCPD 10-319). Главные линии дифрактограммы изученного якобсита следующие (обр. Уш-502, d(Å)/I): 4.93/7, 3.02/25, 2.57/100, 2.46/10, 2.13/30, 1.74/10, 1.64/45 и 1.50/40. По этим данным якобсит надежно отличается от других оксидов, в частности от гаусманнита, магнетита, гематита и биксбиита.

В то же время якобсит из основной массы руд рентгеновскими методами распознается с трудом из-за небольшого содержания его в породе и наложения многих рефлексов на линии главных породообразующих минералов. Это дает гипотетические основания подозревать наличие в изученных образцах и других Fe–Mn-оксидов, например железистого биксбиита (Mn^{3+} ,Fe³⁺)₂O₃. Однако это маловероятно, так как биксбиит не устойчив в ассоциации с тефроитом, сонолитом, фриделитом и родохрозитом (Брусницын, 2007). Тем не менее мы проверили диагностику Mn–Fe-оксида из основной массы методом дифракции электронов, который показал, что этот минерал является именно якобситом.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЯКОБСИТА

Условия образования якобсита обсуждаются в большом количестве публикаций (Essen, Peacor, 1983; Dasgupta et al., 1987, 1989; Miyano, Beukes, 1987; Bhattacharya et al., 1988; Брусницын, 2007; Stokes et al., 2018; Vafeas et al., 2018). Согласно полученным результатам якобсит устойчив в очень широком диапазоне *PT*-параметров, охватывающем область от пренит-пумпеллиитовой до гранулитовой фаций метаморфизма. Кроме того, очевидно, что поскольку в составе якобсита присутствуют два элемента переменной валентности, то его стабильность зависит не только от температуры и давления, но и от окислительно-восстановительных характеристик среды минералообразования. Однако в отличие от других оксидов железа (гематита, магнетита) и марганца (пиролюзита, биксбиита и гаусманнита), границы поля устойчивости якобсита в координатах Р-Т-fo пока точно не определены. Это обусловлено несколькими причинами. Среди них отметим следующие: отсутствие у якобсита надежных термодинамических констант, переменный состав минерала (прежде всего в отношении главных элементов), наличие у него разных структурных модификаций, не всегда корректная диагностика Fe-Mn-оксида именно как якобсита, не полное достижение фазовых равновесий в природных или экспериментальных системах. В рамках данной работы нет возможности остановиться на всех проблемах, поэтому отметим лишь несколько важных и интересных, с нашей точки зрения, моментов.

На *T*–*f*₀₂ диаграмме (рис. 4) приведены результаты количественных расчетов минеральных равновесий в системе Mn–Fe–Si. Видно, что верхняя граница поля устойчивости якобсита определяется реакцией

 $2 \text{ MnMn}_2\text{O}_4 + 6 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 6 \text{ MnFe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2,$ гаусманнит гематит якобсит

а нижняя граница реакцией

$$6 \text{ MnFe}_2\text{O}_4 = 4 \text{ FeFe}_2\text{O}_4 + 6 \text{ MnO} + \text{O}_2.$$

якобсит магнетит манганозит

В петрологическом отношении более интересна первая из приведенных выше реакций. Линия ее моновариантного равновесия располагается ниже линии равновесия реакции распада браунита на тефроит и гаусманнит, но выше линии магнетит-гематитового буфера. Из этого следует, что ассоциации с участием якобсита устойчивы только в составе «восстановленых» фаций железо— и марганценосных отложений (на месторождении Ушкатын-III им соответствуют гаусманнитовые



Рис. 4. Количественная $T-\lg f_{02}$ диаграмма минеральных равновесий в системе Mn–Fe–Si. На диаграмме показаны минеральные равновесия ниже линии гаусманнит-биксбиитового буфера. Для упрощения диаграммы на ней не показаны реакции с участием родонита и водосодержащих силикатов марганца. При расчетах состав минералов принят как постоянный. Гу – гаусманнит, Мн – манганозит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Мт – магнетит, Як – якобсит. **Fig. 4.** Quantitative $T-\log f_{02}$ diagram of mineral equilibria in the Mn–Fe–Si system.

руды) и не могут встречаться в «окисленных» фациях (в браунитовых рудах). Незначительные изменения фугитивности кислорода стабилизируют в рудах либо ассоциацию якобсита с гаусманнитом (относительно низкие f_{02}), либо вместо нее ассоциацию гематита с гаусманнитом (относительно высокие f_{02}). Обе ассоциации установлены на месторождении Ушкатын-III, где встречаются в смежных участках рудных залежей или даже в одном образце. Подобные наблюдения фиксируют локальные вариации условий минералообразования, которые, скорее всего, обусловлены тонкими особенностями распределения в металлоносных отложениях органического вещества.

Согласно диаграмме на рис. 4 для якобсита типична ассоциация с тефроитом и гаусманнитом, но невозможно сосуществование с браунитом (тем более не должна встречаться ассоциация якобсита с биксбиитом). Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III хорошо согласуется с этими выводами. Одна-ко данные по многим другим объектам вступают в противоречие с ними.

Срастания якобсита с браунитом и якобсита с биксбиитом достаточно часто отмечаются в составе оксидных марганцевых руд, причем иногда в качестве наиболее типичных рудообразующих ассоциаций (Sivaprakash, 1980; Dasgupta, Manickavasagam, 1981; Рой, 1986; Miyano, Beukes, 1987; Bhattacharya et al., 1988; Dasgupta et al., 1989, 1992; Buhn et al., 1995; Gutzmer, Beukes, 1996; Ghosh et al., 2015; Peter et. al., 2021). Кроме того, ассоциация якобсита с биксбиитом воспроизведена экспериментально (Crum et al., 2009). Условия эксперимента не полностью воспроизводят природные обстановки метаморфизма марганценосных отложений. Тем не менее они показывают принципиальную возможность образования ассоциации якобсита с биксбиитом при высоких температурах и фугитивности кислорода. Таким образом, модельная диаграмма на рис. 4 не совсем корректно отражает наблюдаемые в природе парагенезисы минералов. Следовательно, либо использованные нами термодинамические данные для якобсита не точны, либо результаты перечисленных выше минералогических наблюдений нуждаются в уточнении. Но трудно допустить, чтобы ошиблись сразу несколько независимых групп ученых, работавших разными методами на разных объектах. Поэтому, отдавая предпочтение минералогическим наблюдениям, мы на качественном уровне воспроизвели с помощью метода Скрейнемакерса-Коржинского условия формирования большого числа установленных в марганцевых рудах ассоциаций якобсита (Брусницын, 2007). При построении качественной диаграммы, помимо правила фаз, принимались во внимание экспериментальные и расчетные данные по положению линий моновариантных равновесий в системах Mn–Si и Fe–Si, а также отмечаемые в природных рудах ассоциации минералов.

На качественной $T-f_{02}$ диаграмме (рис. 5) линии реакций образования якобсита имеют положительный наклон с осями температуры и фугитивности кислорода. Чем выше температура, тем более высокая f_{02} требуется для образования якобсита. Поле стабильности якобсита под острым углом пересекает линии равновесий с участием почти всех оксидов марганца, за исключением линий реакций с участием пиролюзита. Поэтому якобсит может сосуществовать со многими ведущими минералами марганца, но не с пиролюзитом. Это хорошо согласуется с результатами многочисленных минералогических исследований. На $T-lgf_{02}$ диаграмме также видно, что по сравнению с ассоциациями якобсита с силикатами марганца, парагенезис якобсита с кварцем образуется при более высоких температурах.

Несмотря на разные подходы к построению двух рассмотренных вариантов модельных $T-f_{02}$ диаграмм, в области низких температур и фугитивностей кислорода они не противоречат друг другу. На участке левее линии реакции тефроит + гематит = пироксмангит + якобсит, ниже линии гаусманнит-биксбиитового и выше линии магнетит-гематитового буфера обе диаграммы воспроизводят одни и те же минеральные ассоциации. Общие выводы из анализа обеих диаграмм вполне определенные и совпадающие. Во-первых, образование якобсита происходит в восстановительных условиях, и чем ниже температура, тем более низкая фугитивность кислорода необходима для кристаллизации этого минерала. При тех же температурах, но высокой фугитивности кислорода вместо якобсита будет устойчив парагенезис гематита с гаусманнитом. То есть при прочих равных условиях якобсит — индикатор низкой фугитивности кислорода в минералообразующей среде. Во-вторых, даже при благоприятных $T-f_{02}$ параметрах возможность образования якобсита ограничивает-



Рис. 5. Качественная *T*-lgf₀₂ диаграмма для системы Mn-Fe-Si (Брусницын, 2007).

На диаграмме показаны минеральные равновесия выше линии магнетит-гематитового буфера. *Минералы:* Пр – пиролюзит, Бк – биксбиит, Гу – гаусманнит, Бр – браунит, Пи – пироксмангит, Тф – тефроит, Кв – кварц, Гм – гематит, Як – якобсит. Буквами А–Г отмечены треугольные диаграммы состав — парагенезис, устойчивые в соответствующих полях на диаграмме. Серой рамкой отмечено поле, примерно соответствующее диаграмме на рис. 4.

Fig. 5. Qualitative $T-lgf_{\alpha 2}$ diagram for the Mn–Fe–Si system.

ся химическим составом пород, в модельной системе — соотношениями количеств марганца, железа и кремния (в более сложных по химическому составу системах — и других элементов). Якобсит появляется в породах (рудах) с низкими содержаниями кремния. В-третьих, при низких температурах ассоциация якобсита с пироксмангитом (родонитом) и тем более с кварцем практически нереальна. Последнее, в частности, подтверждается результатами изучения месторождения Ушкатын-III. При на-

блюдаемом здесь разнообразии минеральных ассоциаций руд якобсит не установлен в срастаниях с родонитом и/или кварцем.

Помимо температуры и окислительно-восстановительных характеристик, устойчивость якобсита контролируется также и кислотностью поровых растворов. Согласно реакции

$$Fe^{3+}_{2}O_{3} + Mn^{2+} + H_{2}O = Mn^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4} + 2 H^{+}$$

гематит раствор якобсит

появлению якобсита способствует повышение щелочности раствора, а при уменьшении pH этот минерал вытесняется гематитом. В координатах Eh-pH якобсит имеет





Вариант диаграммы, учитывающей взаимодействие соединений железа и марганца. Линиями показаны границы полей стабильности: жирными — не содержащих железа оксидов марганца, тонкими — не содержащих марганца оксидов железа, точкой-тире — якобсита. Серым полем выделено поле устойчивости не содержащих железа оксидов марганца. Для упрощения на диаграмме не показано поле стабильности вюстита. Диаграмма отражает условия постседиментационного минералообразования. Изменение *PT*-параметров сдвигают поля устойчивости минералов, но принципиально не изменяют общую топологию диаграммы. Увеличение температуры на 100 °С сдвигает линии минеральных равновесий по оси pH влево примерно на 0.9. Изменение давления оказывает существенно меньшее влияние. MnO_2 — пиролюзит, Mn_2O_3 — биксбиит, Mn_3O_4 — гаусманнит, Fe_2O_3 — гематит, Fe_3O_4 — магнетит, $MnFe_2O_4$ — якобсит. **Fig. 6.** Eh—pH diagram of the stability of iron and manganese minerals in water.

широкое поле стабильности (рис. 6). По сравнению с полем стабильности гаусманнита оно смещено в область меньших значений pH и Eh. Поэтому в восстановительных и умеренно щелочных обстановках будет устойчив только якобсит, а в условиях с более высокими Eh и/или pH этот минерал может сосуществовать с гаусманнитом. Ассоциация гаусманнита с якобситом может образовываться в более широком диапазоне значений Eh—pH, чем ассоциация гаусманнита с гематитом. Из всего сказанного следует, что якобсит в принципе должен быть нередким минералом железо- и марганецсодержащих пород, по распространенности как минимум сопоставимым с гематитом.

В металлоносных отложениях с высоким содержанием карбонатов pH поровых растворов во многом буферируется реакцией диссоциации кальцита и/или родохрозита

 $RCO_3 + H_2O = R^{2+} + HCO_3^- + OH^-$, где R преимущественно Ca и Mn.

Тогда при более или менее стабильных pH образование якобсита и гематита будет определяться главным образом окислительно-восстановительными условиями.

Для месторождения Ушкатын-III особый интерес вызывает образование якобсита в поздних прожилках, секущих гаусманнитовые руды, изначально не содержащих самостоятельных минералов железа, прежде всего гематита. Совершенно очевидно, что образование якобситовых прожилков в гаусманнитовых рудах происходит за счет привноса в них железа. Этот металл переносится гидротермальными растворами почти исключительно в двухвалентном состоянии. Трехвалентное железо может находиться в растворе лишь в окислительных (Eh > 0.75) и одновременно кислых (pH < 4) обстановках, что чрезвычайно редко реализуется в природе и практически невероятно для сред, не контактирующих с атмосферой (Гаррелс, Крайст, 1968). В восстановительных условиях, при ничтожно низких концентрациях кислорода в растворе, осаждение железа с образованием оксида Fe^{3+} , скорее всего, происходит по схеме

$$Mn^{2+}Mn^{3+}{}_{2}O_{4} + 2 Fe^{2+} = Mn^{2+}Fe^{3+}{}_{2}O_{4} + 2 Mn^{2+}$$

гаусманнит раствор якобсит раствор

В данном случае окислителем железа является трехвалентный марганец гаусманнита, который сам восстанавливается до двухвалентного состояния, переходит в раствор и затем участвует в образовании силикатов и карбонатов Mn²⁺ либо прямо на месте реакции, либо в смежных пластах рудоносной пачки. Принимая во внимание наличие вокруг якобситовых прожилков переходной зоны, представленную выше схему можно разбить на две последовательные реакции:

 $Mn^{2+}Mn^{3+}_{2}O_{4} + 1.5 Fe^{2+} = Mn^{2+}(Fe^{3+}_{1.5}Mn^{3+}_{0.5})O_{4} + 1.5 Mn^{2+}$ гаусманнит раствор «Мп-якобсит» раствор

$$Mn^{2+}(Fe^{3+}_{1.5}Mn^{3+}_{0.5})O_4 + 0.5 Fe^{2+} = Mn^{2+}Fe^{3+}_{2}O_4 + 0.5 Mn^{2+}$$

«Мп-якобсит» раствор якобсит раствор

Такой вариант отражает ступенчатое замещение гаусманнита на якобсит с образованием промежуточного по составу минерала — марганцевого якобсита.

С точки зрения химии оба рассмотренных варианта образования жильного якобсита полностью эквивалентны. В любом случае осаждение оксида Fe^{3+} контролируется окислительно-восстановительной реакцией $Mn^{3+} + Fe^{2+} = Mn^{2+} + Fe^{3+}$. Из-за разницы энергии ионизации марганца и железа данная реакция в обычных условиях протекает слева направо, в результате чего в оксидах и силикатах устойчивыми являются следующие пары катионов: $Mn^{2+} - Fe^{3+}$, $Mn^{3+} - Fe^{3+}$ и $Mn^{2+} - Fe^{2+}$, но не $Mn^{3+} - Fe^{2+}$ (Sherman, 1990; Stokes et al., 2018). Наблюдаемая смена составов минералов (гаусманнит марганцевый якобсит \rightarrow якобсит) полностью согласуется с этими данными. Химические свойства марганца и железа учитывались и предыдущими исследователями, предлагавшими близкие к рассмотренным выше схемам образования оксидов Fe³⁺, в том числе и якобсита (например, Guillemet-Fritsch et al., 2005; Vafeas et al., 2019).

При тех же *PTX*-параметрах, но в окислительных условиях привнос в руды железа приводит к кристаллизации не якобсита, а гематита. Гематит-кальцитовые прожилки, сопровождаемые скоплениями околожильного гематита, известны на месторождении Ушкатын-III. Схематично образование гидротермального гематита отражают реакции

> $Mn^{2+}Mn^{3+}{}_{2}O_{4} + 2 Fe^{2+} + 2 H^{+} = Fe^{3+}{}_{2}O_{3} + 3 Mn^{2+} + H_{2}O$ гаусманнит раствор гематит раствор

и/или

4 Fe^{2+} + 4 H_2O + O_2 = 2 $Fe^{3+}{}_2O_3$ + 8 H^+ раствор гематит

По всей видимости, осаждение гематита происходит ближе к дневной поверхности, где в поровые воды могут просачиваться содержащие растворенный кислород грунтовые воды. Те же растворы на больших глубинах продуцируют якобсит.

В любом случае появление якобситовых или гематитов прожилков отражает поступление в рудные залежи растворов, содержащих железо. Этот факт не подлежит сомнению. Вопросы же вызывает происхождение подобных растворов и время их просачивания через рудоносную толщу. В качестве альтернативных следует принять два возможных сценария: 1) растворы сингенетичны с железо- и марганценосными осадками, то есть это те же растворы, что дали начало стратиформным металлоносным отложениям; 2) появление растворов оторвано по времени от формирования металлоносных отложений и связано с мобилизацией поровых и/или грунтовых вод более поздними тектоническими процессами.

По первому варианту, растворы являются материнскими для железных и марганцевых руд. Тогда якобситовые и гематитовые жилы следует рассматривать как маркирующие зоны просачивания гидротерм через нижние горизонты еще не полностью консолидированной рудоносной пачки, в верхней части которой продолжалось накопление металлоносных отложений (рис. 7). То есть содержащие якобсит минерализованные прожилки — это своеобразные индикаторы «подводящих каналов», расположенных в породах, подстилающих рудные залежи. Этот вариант кажется предпочтительней, поскольку помимо соответствия с минералогическими данными (однотипность состава вмещающих руд и прожилкой минерализации) он хорошо объясняет типичную для гидротермальных процессов двухвалентную форму переноса железа в растворах. Кроме того, в пользу него свидетельствует преимущественная концентрация якобсита в рудах нижних горизонтов продуктивной пачки (Каюпова, 1974; Калинин, 1985). Отложение минералов железа внутри продуктивной пачки может быть одним из факторов разделения железа и марганца при образовании металлоносных отложений.

Во втором сценарии трудно понять, за счет чего изначально накопленное в металлоносных отложениях трехвалентное железо (главным образом в виде гематита) было восстановлено и поступило в раствор. В качестве источника двухвалентного железа можно также принять разделяющие рудные залежи карбонатные отложения извест-



Рис. 7. Якобситовые и гематитовые прожилки в гаусманнитовых рудах как маркеры «рудоподводящих каналов» — путей просачивания гидротермальных растворов через рудоносные отложения.

Отложение марганца на поверхности морского дна происходит в форме оксидов Mn^{3+}/Mn^{4+} («пиролюзита»). В ходе дальнейшего захоронения металлоносного осадка за счет взаимодействия с органическим веществом марганец частично восстанавливается с образованием гаусманнита. Просачивание несущих железо растворов через гаусманнитовые руды приводит к кристаллизации в восстановительных условиях якобситовых прожилков (а), а в окислительных — гематитовых (б). Формирование якобситовых или гематитовых прожилков в толще металлоносных отложений происходит одновременно с накоплением марганценосных осадков на поверхности морского бассейна и за счет «разгрузки» одних и тех же растворов. Fig. 7. Jacobsite and hematite veinlets in hausmannite ores as markers of «feeding channels» — by seepage of hydrothermal solutions through ore-bearing deposits.

няки. Это не исключено, но ресурс железа в известняках ограничен. Гипотетически же возможный привнос железа грунтовыми водами из удаленных источников трудно доказуем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали следующее.

1. Образование якобсита в метаморфизованных металлоносных отложениях происходит в восстановительных условиях. При увеличении фугитивности кислорода (окислительного потенциала) якобсит вытесняется ассоциацией гаусманнита с гематитом. Сонахождение в марганцевых рудах ассоциаций якобсита с гаусманнитом и гематита с гаусманнитом служит индикатором существования градиента условий минералообразования в пределах единой залежи или ее отдельных участков. Формирование подобного градиента, скорее всего, обусловлено неравномерным распределением органического вещества в исходных осадках.

2. Термодинамические расчеты показывают, что якобсит устойчив в достаточно широком диапазоне $T-f_{02}$ условий. Однако возможность образования этого минерала ограничивается не только сочетанием благоприятных $T-f_{02}$ параметров, но и хи-

мическим составом окружающей среды. Помимо наличия в ней марганца и железа необходимы также относительно низкие содержания других компонентов. Например, в системе Mn–Fe–Si якобсит появляется только лишь при низких концентрациях кремния. Видимо, именно с этим связана относительная редкость якобсита.

3. Кристаллизация якобсита в секущих гаусманнитовые руды прожилках осуществляется за счет поступления в них гидротермальных растворов, содержащих железо. Химический состав оксидов при переходе от вмещающих руд к поздним прожилкам изменяется ступенчато в последовательности гаусманнит $MnMn_2O_4 \rightarrow$ марганцевый якобсит $Mn_1(Fe_{1.5}Mn_{0.5})O_4 \rightarrow$ якобсит $MnFe_2O_4$. Скачкообразное изменение химического состава минералов, по всей видимости, обусловлено кристаллохимическими факторами. Фациальным аналогом якобситовых прожилков, формирующимся в условиях более высокой фугитивности кислорода, являются гематитовые прожилки.

4. Предполагается, что якобситовые и гематитовые прожилки служат минералогическими маркерами «подводящих каналов» — путей просачивания через захороненные металлоносные отложения гидротермальных растворов, продуцирующих марганценосные залежи.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Брусницын А.И. Ассоциации марганцевых минералов как индикаторы фугитивности кислорода при метаморфизме металлоносных отложений // Геохимия. 2007. № 4. С. 345–363. Брусницын А.И. Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала. СПб.:

спогу, ооо «ИПК Коста», **2013**. 160 с.

Брусницын А.И., Кулешов В.Н., Садыков С.А., Перова Е.Н., Верещагин О.С. Изотопный состав (δ¹³С и б¹⁸О) и генезис марганценосных отложений месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Литология и полез. ископаемые. **2020**. № 6. С. 522–548.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Бритвин С.Н., Платонова Н.В., Шиловских В.В. Минералогия железных и марганцевых руд месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // ЗРМО. **2021**а. Т. 150. № 1. С. 1–29.

Брусницын А.И., Перова Е.Н., Верещагин О.С., Ветрова М.Н. Геохимические особенности и условия накопления марганценосных отложений комплексного (Fe–Mn и BaSO₄–Pb) месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан // Геохимия. **2021**6. Т. 66. № 7. С. 818–850.

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

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

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

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

Кривовичев В.Г. Минеральные виды. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2021. 600 с.

Минералы: справочник / Отв. ред. Ф.В. Чухров и Э.М. Бонштедт-Куплетская. М.: Наука, **1967**. Т. II. Вып. 3. 675 с.

Рой С. Месторождения марганца / пер с англ. Е.Г. Гурвича и др.; под ред. В.Н. Холодова. М.: Мир, **1986**. 520 с.

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

Jacobsite as an Indicator of Genrsis of Manganese Ore of the Ushkatyn-III Deposit (Central Kazakhstan)

A. I. Brusnitsyn^{a,*}, D. A. Vladimirova^a, E. N. Perova^a, O. S. Vereshchagin^a, I. G. Zhukov^b

 ¹ Saint Petersburg state University, Department of Mineralogy, Saint Petersburg, Russia
 ² South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russia *e-mail:a.brusnitsin@spbu.ru

Jacobsite is a characteristic minor mineral of manganese ores at the Ushkatyn-III deposit in Central Kazakhstan. It mainly associates with hausmannite, tephroite, sonolite, friedelite, pennantite and calcite in the bulk mass of ores. A similar association, but without hausmannite, is also characteristic of jacobsite from veinlets intersecting the bulk mass ore. The chemical composition of jacobsite varies from $Mn_{1.5}Fe_{1.5}O_4$ to $MnFe_2O_4$. A mineral with a high content of manganese (>1 atoms per formula unit (apfu)) dominates the bulk mass of ores, while the veins are dominated by stoichiometric jacobsite (Mn ~1 apfu). The mineral composition of ores was formed in the process of low-grade metamorphism of metal-bearing deposits of hydrothermal-sedimentary genesis. The formation of jacobsite in metamorphosed metal-bearing deposits occurs under reducing conditions. With an increase in oxygen fugacity (oxidation potential), jacobsite is replaced by the association of hausmannite ores is carried out due to the entry of iron-containing hydrothermal solutions into them. It is assumed that jacobsite veinlets serve as mineralogical markers through seepage of ore-bearing hydrothermal structures («feeding channels») producing manganese-rich ores.

Keywords: jacobsite, manganese ores, metamorphosed metal-bearing sediments, Ushkatyn-III deposit

REFERENCES

Berman R. Thermobarometry using multie quilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canad. Miner.* **1991**. Vol. 29. P. 833–855

Bethke C.M. Geochemical Reaction Modeling. New York: Oxford University Press Inc., 1996. 397 p. Bhattacharya P.K., Dasgupta S., Chattopadhyay G., Banerjee H., Fukuoka M., Roy S. Petrology of jacobsite bearing asseblages from Sausar Group, India. Neues Jahrbuch Miner. Abh. 1988. Vol. 159. P. 101–111.

Bosi F., Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. Eur. J. Miner. 2019. Vol. 31. P. 183–192.

Brusnitsyn A.I. Associations of Mn-bearing minerals as indicator of oxygen fugacity during the metamorphism of metalliferous deposits. *Geochem. Int.* **2007**. Vol. 45. P. 345–363.

Brusnitsyn A.I. Mineralogy of manganese-bearing metasediments of the Southern Urals. Saint Petersburg: St. Petersburg State University, IPK KOSTA LLC, **2013**. 160 p.

Brusnitsyn A.I., Kuleshov V.N. Sadykov S.A., Perova E.N. Vereshchagin O.S. Isotopic Composition $(\delta^{13}C u \delta^{18}O)$ and Genesis of Mn-bearing Sediments in the Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. Lithol. Miner. Res. **2020**. Vol. 55. N 6. P. 445–467.

Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Platonova N.V., Shilovskhikh V.V. The Mineralogy of Iron and Manganese Ores of the Ushkatyn-III Deposit in Central Kazakhstan. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2021a. Vol. 150. N 1. P. 1–29. (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. 2021. Vol. 63. N 8. p. 1–21).

Brusnitsyn A.I., Perova E.N., Vereshchagin O.S., Vetrova M.N. Geochemical Features and Accumulation Conditions of Mn-Bearing Sediments in the Complex (Fe–Mn and BaSO₄–Pb) Ushkatyn-III Deposit, Central Kazakhstan. *Geochem. Int.* **2021**b. Vol. 59. N 9. P. 858–888.

Buhn B., Okrusch M., Woermann E., Lehnert K., Hoernes S. Metamorphic evolution of Neoproterozoic manganese formation and their coutry rocks at Otjosondu, Namibia. J. Petrol. 1995. Vol. 36. N 2. P. 463–496.

Buzmakov E.I., Shibrik V.I., Rozhnov A.A., Sereda V.Ya., Radchenko N.M. Stratiform ferromanganese and base metal deposits in the Ushkatyn ore field (central Kazakhstan). Geol. Ore Deposits. **1975**. N 1. P. 32–46 (*in Russian*).

Dasgupta H.S., Manickavasagam R.M. Regional metamorphism of non-calcareous manganiferous sediments from India and related petrogenetic grid for a part of the system Mn–Fe–Si–O. *J. Petrol.*, **1981.** Vol. 22. P. 363–396.

Dasgupta S., Bhattacharya P.K., Chattopadhyay G., Fukuoka M., Banerjee H., Roy S. Genetic reinterpretation of crystallographic intergroeths of jacobsite and hausmannite from natural assamblages. *Miner. Petrol.* **1987**. Vol. 37. P. 109–116.

Dasgupta S., Sengupta P., Bhattacharya P.K., Mukherjee M., Fukuoka M., Banerjee H., Roy S. Mineral reaction in manganese oxide rock: P–T–X phase relatios. *Econ. Geol.* **1989**. Vol. 84. P. 434–443.

Dasgupta S., Roy S., Fukuoka M. Depositional model for manganese oxide and carbonate deposits of the precambrian Sausar Group, India. Econ. Geol. 1992. Vol. 87. P. 1412–1418.

Essene E.J., Peacor D.R. Crystal chemistry and petrology of coexisting galaxite and jacobsite and other spinel solutions and solvi. *Amer. Miner.* **1983**. Vol. 68. P. 494–455.

Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. New York: Harper and Row, 1965. 450 p. *Ghosh R., Chakraborty D., Halder M., Baidya T.K.* Manganese mineralization in Archean greenstone

belt, Joda-Noamundi sector, Noamubdi basin, East Indian Shield. Ore Geol. Rev. 2015. Vol. 70. P. 96–109. Crum J.V., Riley B.J., Vienna J.D. Binary Phase Diagram of the Manganese Oxide–Iron Oxide

System. J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92 (10). P. 2378–2384

Guillemet-Fritscj S., Navrotsky A., Tailhades P., Coradin H., Wang M. Thermochemistry of iron manganese spinels. J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 106–113.

Gutzmer J., Beukes N.J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa. Ore Geol. Rev. 1996. Vol. 11. P. 405–428.

Holland T.J.B., Powell R. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. J. Metamorph. Geol. 1998. Vol. 16. P. 309-343.

Jimenez-Millan J., Velilla N. Mn–Fe spinels and silicates in manganese-rich rocks from the Ossa-Morena zone, southern Iberian massif, southwestern Spain. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 701–711.

Kalinin V.V. Complex ferromanganese and zinc-lead-barite ores in the Ushkatyn group deposits (central Kazakhstan). In: Volcanosedimentary and Hydrothermal Manganese Deposits. Ed. Vitovskaya I.V.

Moscow: Nauka, **1985**. p. 5–64 (*in Russian*). *Kayupova M.M.* Mineralogy of Iron and Manganese Ores in Western Atasu: Central Kazakhstan. Alma-Ata: Nauka, **1974**. 232 p. (*in Russian*).

Krivovichev V.G. Mineral species. Saint Petersburg: St. Petersburg Univ., **2021**. 600 p. (*in Russian*). *Matsubara S., Kato A., Nagashima K.* Iwakiite, Mn⁺²(Fe⁺³,Mn⁺³)₂O₄, a new tetragonal spinelloid mineral from the Gozaisho mine, Fukushima Prefecture, Japan. *Miner*. J. **1979**. Vol. 9. P. 383–391.

Minerals: reference book. *Eds. F.V. Chukhrov and E.M. Bonshtedt-Kupletskaya*. Moscow: Nauka, **1967**. Vol. II. N 3. 675 p.

Miyano T., Beukes N.J. Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from the early proterozoic Hotazel formation, Kalahari manganese field, South Africa. *Econ. Geol.* **1987**. Vol. 82. P. 706–718.

Peter J., Trapp M., Lauterbach S., Golle-Leidreiter P., Kolb U., Kleebe H.-L. Exomorphism of jacobsite precipitates in bixbyite single crystals from the Thomas Range in Utah. Amer. Miner. 2021. Vol. 106. P. 1163–1171.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull. N 2131.* Washington: Dept. Interior, **1995**. 492 p.

Roy S. Manganese Deposits. London: Academic Press, 1981. 520 p.

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

Sherman D. Molecular orbital (SCF-Xa-SW) theory of $Fe^{2+} - Mn^{3+}$, $Fe^{3+} - Mn^{2+}$, and $Fe^{3+} - Mn^{3+}$ charge transfer and magnetic exchange ib oxides and silicates. *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 256–261.

Sivaprakash C. Mineralogy of manganese deposits of Koduru and Garbham, Andra Pradesh, India. *Econ. Geol.* **1980**. Vol. 75. P. 1083–1104.

Stokes T.N., Bromiley G.D., Gatta G.D., Rotiroti N., Potts N.J., Saunders K. Cation distribution and valence in synthetic Al–Mn–O and Fe–Mn–O spinels under varying f_{02} conditions. Miner. Mag. 2018. Vol. 82. P. 975–992

Vafeas N.A., Viljoen K.S., Blignaut L.C. Mineralogical characterization of the thrusted manganese ore above the Blackridge Thrust Fault, Kalahari manganese Field: The footprint of the Mukulu Enrichment. *Island Arc.* **2019**. Vol. 28. N 1. e12280.

—— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ——

БАРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СЛЮДЫ РЯДА МУСКОВИТ—ГАНТЕРИТ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД СРЕДНЕЗИМИНСКОГО ИЙОЛИТ-СИЕНИТ-КАРБОНАТИТОВОГО МАССИВА (ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

© 2024 г. д. члены В. Б. Савельева^{1, *}, Б. С. Данилов^{1, **}, Е. П. Базарова^{1, ***}, Е. А. Хромова^{2, ****}, Ю. В. Данилова^{1, ****}

¹Институт земной коры CO PAH, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия ²Геологический институт им. Н.Л. Добрецова CO PAH, ул. Сахьяновой, ба, Улан-Удэ, 670047 Россия *e-mail: vsavel@crust.irk.ru **e-mail: boris@crust.irk.ru ***e-mail: bazarova@crust.irk.ru ****e-mail: lena.khromova.00@mail.ru *****e-mail: jdan@crust.irk.ru

> Поступила в редакцию: 31.07.2023 г. После доработки: 17.10.2023 г. Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Барийсодержащие слюды ряда мусковит-гантерит (содержание ВаО от 1.2 до 18.7 мас. %) обнаружены в гидротермально измененных ийолитах и щелочном сиените Среднезиминского ийолит-сиенит-карбонатитового массива (Восточная Сибирь). Они присутствуют в составе продуктов низкотемпературного замещения канкринита в ассоциации с натролитом, анальцимом, кальцитом, диаспором/ бёмитом, цельзианом и стронцианитом. Эти слюды представлены зернами величиной до 1 мм, неоднородными по химическому составу. Количество Ва возрастает в краевых частях зерен, проявлено также послойное обогащение зерен слюды барием. Основным изоморфным замещением в мусковите является замещение по схеме К⁺ + Si⁴⁺↔ Ba²⁺ + ^{IV}Al³⁺. Эмпирическая формула наиболее богатых барием участков в одном из зерен имеет вид $(Ba_{0.54-0.56}Sr_{0-0.09}K_{0.46})_{\Sigma 1.02-1.06}Al_{1.98-2.01}(Si_{2.37-0.56}K_{0.46})_{\Sigma 1.02-1.06}Al_{1.98-2.01}$ $_{2.40}$ Al_{1.60-1.63})_{54.00}O₁₀(OH_{1.70-2.00}F_{0-0.30})₂ и отвечает минеральному виду гантериту, однако в основном максимальное содержание BaO в мусковите Среднезиминского массива составляет 14.0–14.9 мас. %, что соответствует 0.41–0.44 а.ф. Ва. Предполагается, что источником бария в гидротермальном растворе являлся ортоклаз, содержащий 0.5-0.9 мас. % ВаО, который претерпел альбитизацию на постмагматическом этапе. Широкое распространение в породах сульфидов указывает на низкую фугитивность кислорода, препятствующую образованию барита и благоприятную для образования Ва-содержащего мусковита и цельзиана.

Ключевые слова: Среднезиминский ийолит-сиенит-карбонатитовый массив, барийсодержащий мусковит, гантерит, цельзиан

DOI: 10.31857/S0869605524010077, EDN: GSVAGV

введение

Барийсодержащий мусковит (эллахерит, зандбергит) (Минералы, 1992; Rieder et al., 1998) является сравнительно распространенной разновидностью этой слюды.

Главным образом он встречается в метаморфических горных породах (Dymek et al., 1983; Pan, Fleet, 1991; Tracy, 1991; Минералы, 1992; Grapes, 1993; Hetherington et al., 2003; Raith et al., 2014) и месторождениях сульфидных руд (Chabu, Boulègue, 1992; Юдовская, 1995; Jiang et al., 1996; Ильченко, Антонов, 2004), но обнаружен также в породах субдукционных меланжей (Harlow, 1995; Blanco-Quintero et al., 2011), эклогитах (Bocchio, 2007) и эксгаляционных месторождениях Mn (Cotterell et al., 2019). Благоприятными для образования Ва-содержащего мусковита факторами являются: обогащенность барием осадочного протолита; присутствие в протолите или вмещающих породах барита или Ва-содержащих глинистых минералов, разлагавшихся при метаморфизме; гидротермальные флюиды, способные переносить барий; восстановительные условия, препятствующие образованию барита.

Количество ВаО в мусковите из метаморфических пород и сульфидных месторождений в основном не превышает 9–12 мас. %. В 2003 г. мусковитоподобная слюда с содержанием ВаО 17.0–17.2 мас. % из слюдистых сланцев и цоизит-цельзиановых гнейсов комплекса Берисал (Швейцария) была описана как новый минеральный вид с названием гантерит и идеальной формулой $Ba_{0.5}(Na,K)_{0.5}Al_2(Si_{2.5}Al_{1.5}O_{10})(OH)_2(Graes$ er et al., 2003; Hetherington et al., 2003). Позже гантерит с содержанием BaO 18.1 мас. %был обнаружен в дюмортьеритовой породе месторождения Линкольн-Хилл, Невада,США (Ma, Rossman, 2006). В отличие от слюды из комплекса Берисал слюда из месторождения Линкольн-Хилл содержит очень мало Na, и состав ее описывается иде $альной формулой (<math>Ba_{0.5}K_{0.5}Al_2(Al_{1.5}Si_{2.5}O_{10}(OH)_2$ (Ma, Rossman, 2006).

Хотя первоначальная идеальная формула гантерита $Ba_{0.5}(Na,K)_{0.5}Al_2(Si_{2.5}Al_{1.5}O_{10})$ (OH)₂ до сих пор присутствует в минералогических базах данных (IMA List..., 2023), в настоящее время происходит отказ исследователей от нее в пользу представлений о гантерите как конечном бариевом члене твердого раствора $KAl_3(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ – $BaAl_2(Si_2Al_2O_{10})(OH)_2$ (Green et al., 2019). В соответствии с правилом доминирующей валентности (Hatert, Burke, 2008) гантеритом следует называть слюду с идеализированным составом октаэдрической части Al_2 и преобладанием Ba^{2+} над суммой одновалентных катионов K^+ +Na⁺.

В магматических породах находки богатого барием мусковита крайне редки. В кратком сообщении (Макагонов, Котляров, 2007) упоминается о присутствии барийсодержащего мусковита с эмпирической формулой ($K_{0.64}Ba_{0.33}Na_{0.05}$)_{1.02}($Al_{1.89}Mg_{0.08}$ Fe_{0.03})_{2.00}($Al_{1.19}Si_{2.81}O_{10}$)(OH)₂ совместно с натролитом среди зерен нефелина и альбита в биотитовом пегматите Ильменогорского миаскитового массива, Южный Урал. Кроме этого, мусковит с содержанием BaO до 8.4 мас. % обнаружен в трондьемитах и пегматитах из субдукционных меланжей Восточной Кубы (Blanco-Quintero et al., 2011).

Нами мусковит с содержанием BaO от 1.2 до 18.7 мас. % диагностирован в гидротермально измененных щелочных породах позднерифейского Среднезиминского ийолит-сиенит-карбонатитового массива. Редкость богатого барием мусковита в магматических породах свидетельствует о необычных условиях, в которых происходит кристаллизация этой слюды. В том числе с целью использования Ba-содержащего мусковита как индикатора физико-химической обстановки минералообразования, в настоящей работе рассмотрен химический состав этой слюды, ее минеральные ассоциации и причины кристаллизации в породах Среднезиминского щелочного массива.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Среднезиминский ийолит-сиенит-карбонатитовый массив расположен в Восточной Сибири (Иркутская область), в пределах Урикско-Ийского грабена на юго-западной окраине Сибирского кратона (рис. 1, *a*). Наряду с Белозиминским и Большетагнинским массивами ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, он относится к Восточно-Саянской щелочной провинции, выделяемой в зоне сочленения Сибирского кратона с Алтае-Саянской складчатой областью (Андреева и др., 1984). Возраст щелочных пород зиминского комплекса составляет около 645 млн лет (Doroshkevich et al., 2016; Salnikova et al., 2019).

Среднезиминский массив прорывает дислоцированную толщу раннепротерозойских песчаников и сланцев, выполняющих Урикско-Ийский грабен. Массив имеет линзовидную в плане форму, площадь 2.6 км² и вытянут в северо-западном направлении вдоль контролирующего его разлома (Фролов и др., 2003) (рис. 1, *б*). Вмещающие породы на контакте с массивом фенитизированы. Согласно (Фролов и др., 2003) становление массива происходило в малоглубинных условиях в виде последовательных инъекций расплавов в трещинные и линзовидные полости. Широкое распространение незамещенных останцов кровли среди пород массива указывает на малый эрозионный срез.

Породы раннего магматического этапа представлены пироксенитами, сохранившимися в виде реликтов среди карбонатитов. Второй этап характеризуется кристаллизацией ийолитов и мельтейгитов в виде даек и линзовидных тел. В третий этап внедрялись нефелиновые сиениты, среди которых выделяются биотитовые, эгириновые и биотит-эгириновые разновидности, альбитизированные и канкринитизированные. С четвертым этапом связано образование лейкократовых биотитовых субщелочных сиенитов. В завершающий этап произошло образование карбонатитов: биотит-кальцитовых, эгирин-кальцитовых, эгирин-биотит-кальцитовых, амфибол-кальцитовых и анкерит-доломитовых. С карбонатитами связана пирохлоровая, апатитовая, цирконовая и другая минерализация.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор образцов главных разновидностей пород, слагающих Среднезиминский массив, производился из керна скважин. Химический состав минералов изучен на растровом электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП «Геоспектр» ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ). Определение содержания Ва в породах выполнено в ЦКП «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН (г. Иркутск) методом рентгенофлуоресцентного анализа (аналитик Е.В. Худоногова).

Спектры комбинационного рассеяния света получены с использованием конфокальной микроскопической системы WITec Alpha 300R (WITec GmbH, Германия) в ЦКП «Геодинамика и геохронология». Источник возбуждающего излучения — твердотельный Nd:YAG-лазер с удвоенной частотой ($\lambda = 532$ нм) и переменной выходной мощностью. Спектры записывались при комнатной температуре на спектрометре UHTS300 с дифракционной решеткой 1800 штрихов/мм. В качестве стандарта использовался кристаллический кремний.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Барийсодержащий мусковит обнаружен в образцах гидротермально измененных ийолитов и сиенита. Ийолиты (обр. 33/21 и 161/21) сложены клинопироксенами (50–60%), кальцитом (20–25%), канкринитом и продуктами его изменения (10–20%), биотитом (7–10%), калиевым полевым шпатом (до 10%), Ті-содержащим андрадитом (5–7%), апатитом. Ранняя генерация клинопироксена образована крупными зернами диопсида $Di_{58-72}Hd_{23-35}Aeg_{3-16}$, содержащими во включениях кальцит, магнетит, титанит, сфалерит и ассоциирующими с биотитом (X_{Mg} 0.52–0.63). Поздняя генерация клинопироксена представлена мелкими зернами эгирина $Aeg_{70}Di_{1-18}Hd_{3-10}$, замещающими

диопсид и ассоциирующими с титанитом, аннитом (X_{Mg} 0.27–0.31), магнетитом, бадделеитом. Участки среди диопсида сложены кальцитом, канкринитом и продуктами его замещения — натролитом, анальцимом, диаспором/бёмитом, альбитом, мусковитом, цельзианом, среди которых отмечаются стронцианит и пирит. Нефелин (Ne_{s2}) отмечен в реликтах среди канкринита. Продуктами низкотемпературного изменения диопсида, биотита и граната являются железистый хлорит, магнетит, ильменит, бадделеит, циркон и рутил.



Рис. 1. Схемы расположения (*a*) и геологического строения (*б*) Среднезиминского массива по (Фролов и др., 2003). На рис. *a*: *1* — фанерозойский осадочный чехол Сибирского кратона; *2* — раннедокембрийские выступы фундамента Сибирского кратона; *3* — палеопротерозойский Урикско-Ийский грабен; *4* — отложения неопротерозойской окраины кратона; *5* — Центрально-Азиатский складчатый пояс; *6* — район расположения Среднезиминского массива; на рис. *б*: *7* — анкеритовые и доломитовые карбонатиты (а — зоны, б — жилы); *8* — эгирин-биотит-кальцитовые карбонатиты (а — зоны, б — жилы); *9* — биотит-кальцитовые карбонатиты; *11* — нефелиновые сиениты; *12* — мельтейгиты и ийолиты; *13* — кварцево-слюдистые сланцы; *14* — ореол фенитизации сланцев; *15* — разрывные нарушения; *16* — элементы залегания сланцеватости — слоистости.

Fig. 1. Location (*a*) and the geological scheme (δ) of the Sredneziminsky massif (after Frolov et al., 2003). In fig. *a*: *1* – Phanerozoic sedimentary cover of the Siberian craton; *2* – Early Precambrian basement protrusions of the Siberian craton; *3* – Paleoproterozoic Urik-Iya graben; (4) deposits of the Neoproterozoic margin of the craton; *5* – Central Asian folded belt; 6 – region of location of the Sredneziminskii massif; in fig. δ : 7 – ankerite and dolomitic carbonatites (a – zones, 6 – veins); 8 – aegirine-biotite-calcite carbonatites (a – zones, 6 – veins); 9 – biotite-calcite carbonatites; *10* – subalkaline syenites; *11* – nepheline syenites; *12* – melteigites and ijolites; *13* – quartz-micaceous shales; *14* – zone of fenitization of shales; *15* – discontinuous violations; *16* – elements of occurrence of schistosity–layering. Сиенит (обр. 173/21) представляет собой породу, на 70–75% сложенную зернами ортоклаза. Промежутки между ними выполнены анальцимом, мусковитом и кальцитом, вероятно заместившими канкринит (15–20%), альбитом (7–10%), частично хлоритизированным аннитом (X_{Mg} 0.29–0.36) (5–7%), кальцитом (1–2%) и эгирином (около 1%). Калиевый полевой шпат содержит примеси Na₂O 0.34–0.97 мас. %, BaO 0.51–0.92 мас. % и замещается альбитом. Акцессорные минералы представлены цирконом, пирохлором, апатитом, магнетитом, пиритом, Mn-содержащим ильменитом. В калиевом полевом шпате и кальците отмечены включения норсетита BaMg(CO₃)₂ и минеральной фазы состава BaCa(CO₃)₂.

АССОЦИАЦИИ БАРИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ

Барийсодержащий мусковит представлен зернами величиной от менее 0.01 до 0.3 мм в образцах ийолита 33/21 и сиенита 173/21 и величиной до 1 мм в образце ийолита 161/21. В образце ийолита 33/21 зерна Ва-содержащего мусковита ассоциируют с анальцимом, реже натролитом (табл. 1), диаспором/бёмитом, альбитом, кальцитом, стронцианитом (рис. 2, a-e). Содержание Ва возрастает в краевых зонах зерен слюды, что на BSE-изображениях проявляется в виде светлых участков или ка-

| Таблица | 1. | Химический | состав | (мас. | %) | натролита | И | анальцима | ИЗ | щелочных | пород |
|----------|-----|---------------|--------|-------|----|-----------|---|-----------|----|----------|-------|
| Среднези | 1MV | нского массин | за | | | | | | | | |

| Компонент | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|-------|------------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 45.03 | 51.49 | 53.87 | 54.38 |
| Al ₂ O ₃ | 27.11 | 23.77 | 22.60 | 23.13 |
| Fe ₂ O ₃ | | 0.44 | | |
| CaO | 0.39 | 0.78 | | |
| SrO | | 1.49 | | |
| Na ₂ O | 15.78 | 12.10 | 13.59 | 13.51 |
| K ₂ O | | 0.28 | 1.26 | |
| Сумма | 88.31 | 90.36 | 91.32 | 91.02 |
| Расчет* | O=10 | O=6 | O=6 | O=6 |
| | Коэс | ффициенты в форм | мулах | |
| Si | 2.93 | 1.94 | 2.00 | 2.00 |
| Al | 2.08 | 1.06 | 0.99 | 1.00 |
| Fe ³⁺ | | 0.01 | | |
| Ca | 0.03 | 0.03 | | |
| Sr | | 0.03 | | |
| Na | 1.99 | 0.88 | 0.98 | 0.97 |
| K | | 0.01 | 0.06 | |

 Table 1. Chemical composition (wt %) of natrolite and analcime from alkaline rocks of the Sredneziminsky massif

Примечание. 1 — натролит из ийолита; 2–4 — анальцим из ийолитов (ан. 2, 3) и сиенита (ан. 4). Fe₂O₃ — расчетное. Расчет* – количества атомов кислорода, на которые рассчитаны формулы минералов.



Рис. 2. Взаимоотношения минералов в ийолитах.

a — зерна Ва-содержащего мусковита, обогащенные Ва по краям (светлые участки) в ассоциации с анальцимом, диаспором/бёмитом и кальцитом; δ — послойное обогащение Ва в мусковите, числа — содержание ВаО, мас. %; s — цельзиан в ассоциации с Ва-содержащим мусковитом; z — слюдяно-анальцимовое обособление среди диопсида; цельзиан присутствует в краевой зоне; d — зональные зерна богатого Ва мусковита в центре лейкократового обособления среди диопсида; e — цельзиан в ассоциации с анальцимом и кальцитом среди диопсида; цельзиан присутствует в краевой зоне; d — зональные зерна богатого Ва мусковита в центре лейкократового обособления среди диопсида; e — цельзиан в ассоциации с анальцимом и кальцитом среди диопсида и биотита. Символы минералов здесь и на рис. 3, 6 и 7: Аb — альбит, Acel — алюминоселадонит, Anl — анальцим, Ва-сеl — барийсодержащий селадонит, Ba-Ms — барийсодержащий мусковит, Bhm — бёмит, Brt — барит, Bt – биотит, Cc – кальцит, Cls – цельзиан, Di – диопсид, Dsp — диаспор, Gtr — гантерит, Kfs — калиевый полевой шпат, Ms — мусковит, Ntr – натролит, Or — ортоклаз, Str — стронцианит.

Fig. 2. Relationships between minerals in ijolites.

a — grains of Ba-bearing muscovite, enriched in Ba along the edges (light areas) in association with analcime, diaspore/böhmite and calcite; δ — layer-by-layer enrichment of Ba in muscovite, numbers show the content of BaO, wt %; e — celsian in association with Ba-bearing muscovite; e — mica-analcime segregation among diopside; celsian is present in the marginal zone; ∂ — zoned grains of rich Ba muscovite in the center of leucocratic segregation among diopside; e — celsian in association with analcime and calcite among diopside and biotite. Mineral symbols here and in Fig. 3, 6 and 7: Ab — albite, Acel — aluminoceladonite, Anl — analcime, Ba-cel — barium-bearing celadonite, Ba-Ms — barium-bearing muscovite, Bhm — böhmite, Brt — barite, Bt — biotite, Cc — calcite, Cls — celsian, Di — diopside, Dsp — diaspore, Gtr — ganterite, Kfs — potassium feldspar, Ms — muscovite, Ntr — natrolite, Or — orthoclase, Str — strontianite.





Рис. 2. Взаимоотношения минералов в ийолитах *(продолжение)*. **Fig. 2.** Relationships between minerals in ijolites.

емок (рис. 2, a); наблюдается также послойное обогащение зерен мусковита барием (рис. 2, δ). Изредка в породе отмечается цельзиан как вторичный минерал по канкриниту в ассоциации с Ва-содержащим мусковитом (рис. 2, δ).

В образце ийолита 161/21 срастания Ва-содержащего мусковита с анальцимом (табл. 1) и кальцитом слагают лейкократовые обособления размером до (5-7) — (10-12) мм среди диопсида, являющиеся, вероятно, продуктом замещения канкринита. Центральная часть обособлений сложена вышеописанной ассоциацией, а в краевой зоне, на контакте с диопсидом, к ней добавляется цельзиан (рис. 2, e). В промежутках между зернами диопсида наблюдаются скопления цельзиана с анальцимом и кальцитом (рис. 2, e), иногда в них присутствует в небольшом количестве Ва-содержащий мусковит. В зернах слюды на BSE-изображениях проявлена зональность в виде светлых каемок, характеризующихся высоким содержанием Ва (рис. 2, d).

В образце сиенита 173/21 Ва-содержащий мусковит в ассоциации с анальцимом (табл. 1), кальцитом, цирконом, пирохлором находится в промежутках между зернами калиевого полевого шпата. Зональность в зернах слюды здесь не выражена. Цельзиан в этом образце не отмечен.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВА-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

Химический состав слюд из образцов гидротермально измененных ийолитов был изучен в 70 точках, из образца сиенита — в 3 точках. Представительные анализы приведены в табл. 2.

Количество бария только в одном анализе мусковита оказалось ниже предела обнаружения, тогда как в остальных анализах содержание BaO изменяется от 1.21 до 18.72 мас. %, что соответствует 0.03-0.56 атома на формулу (а.ф.) Ba. Содержание Na приблизительно в 80% анализов ниже предела обнаружения, а в 20% анализов составляет 0.3-1.4 мас. %, или 0.04-0.20 а.ф. Na. B одном анализе присутствует SrO в количестве 2.0 мас. %, или 0.09 а.ф. Sr.

Содержание SiO₂ в анализах слюды варьирует от 29.9 до 44.6 мас. %, что соответствует 2.37–3.00 а.ф. Si. Количество Al_2O_3 колеблется от 35.9 до 40.3 мас. %, что соответствует 2.89–3.34 а.ф. Al; при этом на ^{IV}Al приходится 1.00–1.63 а.ф., а на ^{VI}Al – 1.88–2.01 а.ф.

Более чем в половине анализов обнаружена примесь Fe в количестве от 0.3 до 1.6 мас. % FeO, или 0.02–0.09 а.ф. Fe²⁺, в 13 анализах присутствует MgO в количестве от 0.4 до 1.1 мас. %, или 0.04–0.11 а.ф. Mg. Содержания Mn и Ti во всех анализах ниже предела обнаружения.

В подавляющем большинстве анализов содержания F и Cl ниже предела обнаружения. Однако в пяти анализах F присутствует в значительном количестве (1.2–1.5 мас. %), что соответствует 0.28–0.33 а.ф. F.

В изученной слюде проявлены четкие обратные линейные корреляции между Ва и Si, Ba и K, Ba и суммой K + Na, сильная положительная корреляция между Ba и ^{IV}Al и очень слабая положительная корреляция между Ba и Na (рис. 3, табл. 3). Кроме того, проявлены сильная отрицательная корреляция между ^{VI}Al и суммарным количеством Fe и Mg и слабая отрицательная корреляция между K и Na.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) Ва-содержащего мусковита и гантерита из щелочных пород Среднезиминского массива

Table 2. Chemical composition (wt %) of Ba-bearing muscovite and ganterite from alkaline rocks of the Sredneziminsky massif

| Компо- нент | 1 | 2Ц | 3 Kp | 4Ц | 5 Kp | 6Ц | 7 Kp | 8Ц | 9 Kp | 10 Ц | 11 Kp | 12 Kp | 13 | 14 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|----------|--------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 43.07 | 40.35 | 35.83 | 42.27 | 37.80 | 41.74 | 37.59 | 41.63 | 37.78 | 42.64 | 34.40 | 34.53 | 31.41 | 29.89 |
| Al ₂ O ₃ | 37.32 | 37.96 | 39.72 | 37.70 | 39.41 | 38.55 | 38.07 | 36.83 | 39.36 | 37.51 | 38.62 | 37.92 | 40.11 | 38.73 |
| FeO | 0.82 | | | 1.02 | | 0.33 | | 0.36 | 0.45 | | | | | |
| MgO | 0.48 | | | | | | | | | | | | | |
| SrO | | | | | | | | | | | | | | 1.97 |
| BaO | 1.21 | 5.15 | 13.33 | | 10.66 | 3.86 | 9.11 | 3.14 | 12.03 | 3.06 | 14.03 | 14.85 | 18.72 | 17.55 |
| Na ₂ O | 0.57 | | 0.34 | 0.58 | | 0.32 | 0.58 | | | | 0.40 | | | |
| K ₂ O | 11.58 | 10.67 | 7.14 | 11.62 | 8.65 | 10.93 | 8.14 | 11.47 | 7.78 | 11.08 | 6.41 | 6.87 | 4.69 | 4.28 |
| F | | | | | | | | | | | | | | 1.20 |
| -0=F ₂ | | | | | | | | | | | | | | 0.51 |
| Сумма | 95.05 | 94.13 | 96.36 | 93.19 | 96.52 | 95.73 | 93.49 | 93.43 | 97.40 | 94.29 | 93.86 | 94.17 | 94.93 | 93.11 |
| | | | Ko | эффиг | циенты | в форм | иулах (р | расчет | на 22 за | іряда) | | | | |
| Si | 2.93 | 2.83 | 2.59 | 2.91 | 2.68 | 2.86 | 2.72 | 2.91 | 2.68 | 2.93 | 2.57 | 2.60 | 2.40 | 2.37 |
| ^{IV} Al | 1.07 | 1.17 | 1.41 | 1.09 | 1.32 | 1.14 | 1.28 | 1.09 | 1.32 | 1.07 | 1.43 | 1.40 | 1.60 | 1.63 |
| ^{vi} Al | 1.91 | 1.98 | 1.98 | 1.96 | 1.98 | 1.97 | 1.97 | 1.95 | 1.97 | 1.98 | 1.98 | 1.96 | 2.01 | 1.98 |
| Fe ²⁺ | 0.05 | | | 0.06 | | 0.02 | | 0.02 | 0.03 | | | | | |
| Mg | 0.05 | | | | | | | | | | | | | |
| Sr | | | | | | | | | | | | | | 0.09 |
| Ba | 0.03 | 0.14 | 0.38 | | 0.30 | 0.10 | 0.26 | 0.09 | 0.33 | 0.08 | 0.41 | 0.44 | 0.56 | 0.54 |
| Na | 0.08 | | 0.05 | 0.08 | | 0.04 | 0.08 | | | | 0.06 | | | |
| K | 1.00 | 0.96 | 0.66 | 1.02 | 0.78 | 0.95 | 0.75 | 1.02 | 0.70 | 0.97 | 0.61 | 0.66 | 0.46 | 0.43 |
| F | | | | | | | | | | | | | | 0.30 |

Выявленные корреляции показывают, что главным изоморфным замещением в Ва-содержащей слюде из гидротермально измененных щелочных пород Среднезиминского массива является замещение по схеме: $K^+ + Si^{4+} \leftrightarrow Ba^{2+} + {}^{IV}Al^{3+}$, т.е. мусковит KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂ \leftrightarrow гантерит BaAl₂(Si₂Al₂)O₁₀(OH)₂ (Green et al., 2019) (рис. 3, *a*-*θ*). Отношение Ва к сумме межслоевых катионов (K + Na + Ba + Sr) изменяется в интервале от 0.03 до 0.55, однако лишь в двух анализах (ан. 13 и 14 в табл. 2) из зоны послойного обогащения барием в зерне мусковита из ийолита 33/21 (рис. 2, *б*) количество Ва превышает количество одновалентных катионов. Эмпирическая формула слюды из этой зоны: (Ba_{0.54-0.56}Sr_{0-0.09}K_{0.46})_{Σ1.02-1.06}Al_{1.98-2.01}(Si_{2.37-2.40}A_{1.60-1.63})_{Σ4.00}O₁₀(OH_{1.70-2.00}F_{0-0.30})₂, что в соответствии с правилами доминирующей валентности и доминирующего компонента (Hatert, Burke, 2008) позволяет отнести слюду к гантериту.

Отрицательная корреляция между ^{VI}Al и Mg+Fe, также проявленная в Ba-содержащем мусковите (рис. 3, *e*), отражает изоморфное замещение по схеме ^{VI}Al³⁺ + ^{IV}Al³⁺ \leftrightarrow (Mg,Fe)²⁺ + Si⁴⁺, т.е. мусковит KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂ \leftrightarrow алюминоселадонит KAl(Fe²⁺,

| Компо- нент | 15 | 16 Ц | 17 Kp | 18 Ц | 19 Kp | 20 Ц | 21 Kp | 22 Ц | 23 Kp | 24 Ц | 25 Kp | 26 Ц | 27 Kp |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|---------|--------|----------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 34.66 | 44.03 | 38.12 | 43.45 | 37.48 | 42.34 | 37.37 | 44.58 | 39.36 | 43.34 | 37.74 | 43.69 | 39.58 |
| Al_2O_3 | 38.17 | 38.90 | 37.51 | 37.79 | 39.36 | 39.17 | 39.55 | 37.13 | 39.00 | 38.04 | 40.30 | 37.66 | 38.77 |
| FeO | | 0.35 | 0.82 | 0.72 | | 0.50 | | 0.53 | 0.36 | 0.67 | | 0.59 | 0.45 |
| MgO | | 0.38 | | 0.36 | | | | | | | | | 0.40 |
| SrO | | | | | | | | | | | | | |
| BaO | 17.54 | 1.27 | 7.32 | 2.58 | 11.30 | 3.43 | 11.42 | 2.21 | 8.94 | 2.42 | 11.27 | 2.14 | 8.72 |
| Na ₂ O | 1.36 | | | | | 0.40 | | | | | | | |
| K ₂ O | 3.64 | 12.19 | 9.49 | 11.66 | 8.14 | 11.64 | 8.55 | 11.28 | 9.55 | 12.06 | 8.50 | 11.82 | 8.37 |
| F | | | | | | | | | | | | | 1.35 |
| -O=F ₂ | | | | | | | | | | | | | 0.57 |
| Сумма | 95.37 | 97.12 | 93.26 | 96.57 | 96.28 | 97.48 | 96.89 | 95.73 | 97.21 | 96.53 | 97.81 | 95.90 | 97.07 |
| | | | Коэф | фицие | нты в ф | ормула | х (расче | ет на 22 | заряда |) | | | |
| Si | 2.59 | 2.92 | 2.76 | 2.93 | 2.67 | 2.85 | 2.66 | 3.00 | 2.75 | 2.92 | 2.65 | 2.95 | 2.77 |
| ^{IV} Al | 1.41 | 1.08 | 1.24 | 1.07 | 1.33 | 1.15 | 1.34 | 1.00 | 1.25 | 1.08 | 1.35 | 1.05 | 1.23 |
| ^{vi} Al | 1.95 | 1.96 | 1.95 | 1.93 | 1.98 | 1.95 | 1.98 | 1.95 | 1.96 | 1.95 | 1.99 | 1.95 | 1.96 |
| Fe ²⁺ | | 0.02 | 0.05 | 0.04 | | 0.03 | | 0.03 | 0.02 | 0.04 | | 0.03 | 0.03 |
| Mg | | 0.04 | | 0.04 | | | | | | | | | 0.04 |
| Sr | | | | | | | | | | | | | |
| Ba | 0.51 | 0.03 | 0.21 | 0.07 | 0.32 | 0.09 | 0.32 | 0.06 | 0.24 | 0.06 | 0.31 | 0.06 | 0.24 |
| Na | 0.20 | | | | | 0.05 | | | | | | | |
| K | 0.35 | 1.03 | 0.87 | 1.00 | 0.74 | 1.00 | 0.78 | 0.97 | 0.85 | 1.04 | 0.76 | 1.02 | 0.75 |
| F | | | | | | | | | | | | | 0.30 |
| | | | | | | | | | | | | | |

Таблица 2. Продолжение

 $Mg)(Si_4)O_{10}(OH)_2$. Однако это замещение проявлено ограниченно, на долю алюминоселадонитового минала в составе Ва-содержащего мусковита приходится не более 7 мол. %.

При обсуждении схем изоморфизма в богатом барием мусковите Д. Грин с соавторами (Green et al., 2019) указывают также на возможное изоморфное замещение по схеме $K^+ + {}^{VI}Al^{3+} \leftrightarrow Ba^{2+} + (Mg, Fe)^2$, т.е. мусковит $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 \leftrightarrow$ бариевый селадонит с гипотетическим составом $BaAl(Mg, Fe)^{2+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$. Замещение по этой схеме можно предполагать в слюде из образца ийолита 161/21 (рис. 3, *д*, *e*).

Химический состав богатой барием слюды из щелочных пород Среднезиминского массива указывает на ее преимущественную принадлежность к бинарному твердому раствору мусковит – гантерит (Ma, Rossman, 2006) (рис. 4). В то же время отмечаемый

| Компонент | 28 Ц | 29 Kp | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 |
|--------------------------------|-------|-----------|-------------|--------------|--------------|-------|-------|
| SiO ₂ | 43.24 | 40.86 | 43.84 | 35.33 | 40.2 | 42.44 | 39.75 |
| Al ₂ O ₃ | 37.00 | 37.47 | 35.94 | 38.43 | 38.02 | 37.47 | 38.00 |
| FeO | 0.76 | 0.71 | 1.11 | 0.64 | 0.55 | 0.51 | 0.41 |
| MgO | | | 1.11 | | | | |
| SrO | | | | | | | |
| BaO | 1.52 | 4.58 | 2.21 | 12.63 | 6.06 | 2.07 | 6.62 |
| Na ₂ O | | | 0.66 | 1.16 | 0.34 | 0.40 | |
| K ₂ O | 12.18 | 10.54 | 9.24 | 6.80 | 9.72 | 11.44 | 10.06 |
| F | | | | | | | |
| -0=F ₂ | | | | | | | |
| Сумма | 94.70 | 94.16 | 94.11 | 94.99 | 94.89 | 94.33 | 94.84 |
| | Ko | оэффициен | ты в формул | ах (расчет в | на 22 заряда |) | |
| Si | 2.96 | 2.86 | 2.99 | 2.60 | 2.82 | 2.92 | 2.80 |
| ^{IV} Al | 1.04 | 1.14 | 1.01 | 1.40 | 1.18 | 1.08 | 1.20 |
| ^{vi} Al | 1.94 | 1.95 | 1.88 | 1.93 | 1.96 | 1.95 | 1.96 |
| Fe ²⁺ | 0.04 | 0.04 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 0.02 |
| Mg | | | 0.11 | | | | |
| Sr | | | | | | | |
| Ba | 0.04 | 0.13 | 0.06 | 0.36 | 0.17 | 0.06 | 0.18 |
| Na | | | 0.09 | 0.17 | 0.05 | 0.05 | |
| К | 1.06 | 0.94 | 0.80 | 0.64 | 0.87 | 1.00 | 0.90 |
| F | | | | | | | |

Таблица 2. Окончание

Примечание. 1–31 — слюда из ийолитов (1–15 — обр. 33/21; 16–31 — обр. 161/21), 32–34 — слюда из сиенита (обр. 173/21). Ц — центр зерна, Кр — край зерна.

| Таблица | 3. | Матрица | коэффициентов | корреляции | между | главными | компонентами | Ba- |
|---------|-----|-----------|------------------|--------------|-------|----------|--------------|-----|
| содержа | цих | слюд из и | йолитов Среднези | минского мас | сива | | | |

| Компо- ненты | Si | Al | Fe | Mg | Ва | Na | К | ^{IV} Al | ^{vi} Al | K+Na | Fe+Mg |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|------------------|-------|-------|
| Si | 1.000 | | | | | | | | | | |
| Al | -0.989 | 1.000 | | | | | | | | | |
| Fe | 0.562 | -0.643 | 1.000 | | | | | | | | |
| Mg | 0.216 | -0.307 | 0.382 | 1.000 | | | | | | | |
| Ba | -0.970 | 0.950 | -0.561 | -0.191 | 1.000 | | | | | | |
| Na | -0.168 | 0.130 | -0.120 | 0.042 | 0.226 | 1.000 | | | | | |
| K | 0.905 | -0.876 | 0.519 | 0.050 | -0.961 | -0.392 | 1.000 | | | | |
| ^{IV} A1 | -1.000 | 0.989 | -0.562 | -0.216 | 0.970 | 0.168 | -0.905 | 1.000 | | | |
| ^{vi} Al | -0.494 | 0.616 | -0.796 | -0.661 | 0.424 | -0.130 | -0.332 | 0.494 | 1.000 | | |
| K+Na | 0.928 | -0.906 | 0.525 | 0.065 | -0.971 | -0.153 | 0.969 | -0.928 | -0.391 | 1.000 | |
| Fe+Mg | 0.461 | -0.565 | 0.819 | 0.843 | -0.445 | -0.044 | 0.333 | -0.461 | -0.873 | 0.346 | 1.000 |

Table 3. Correlation matrix between the main components of Ba-bearing micas from ijolites of the Sredneziminsky massif

Примечание. Расчет выполнен для выборки из 69 анализов Ва-содержащего мусковита из двух образцов гидротермально измененных ийолитов. *r*_{vnur} = 0.333, *α* = 0.01.

в некоторых анализах рост содержания Na одновременно с ростом содержания Ba указывает на то, что она участвует также в тройном твердом растворе, включающем парагонит (Graeser et al., 2003). Доля парагонитового минала достигает 16 мол. %. Тем не менее в целом по химическому составу Ba-содержащий мусковит из пород Среднезиминского массива ближе к Ba-содержащему мусковиту из месторождения Линкольн-Хилл, чем из комплекса Берисал (рис. 4). Как и слюда из месторождения Линкольн-Хилл, Ba-содержащий мусковит из щелочных пород Среднезиминского массива содержит очень мало примесей (табл. 2, 4). В этом его отличие от богатого Ba мусковита из метаморфических пород и сульфидных месторождений, содержащих в значительном количестве Ti, Cr, Fe, Mg, Zn и др. (Dymek et al., 1983; Pan, Fleet, 1991; Chabu, Boulègue, 1992; Jiang et al., 1996 и др.). В то же время в анализах богатого Ba мусковита из щелочных пород Среднезиминского массива отмечаются F и Sr, которые не обнаружены в мусковите из месторождения Линкольн-Хилл (Ma, Rossman, 2006).

Цельзиан из ийолитов имеет довольно однородный состав (табл. 5). На долю цельзианового компонента в минерале приходится 76–94 мол. %, ортоклазового — 4–11 мол. %, альбитового 0–10 мол. %, анортитового 0–3 мол. % и слаусонитового 0–6 мол. %.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света получены на участках тонких срезов образцов ийолитов 33/21 и 161/21, где ранее методом энергодисперсионного микроанализа были выявлены скопления мелкочешуйчатого Ва-содержащего мусковита. Полученные КР-спектры слюды приведены на рис. 5. В подавляющем большинстве случаев богатая барием слюда имеет те же спектральные характеристики, что и мусковит, КР-спектры которого содержатся в базе данных RRUFF (Lafuente et al.,

Таблица 4. Химический состав (мас. %) гантерита из комплекса Берисал и месторождения Линкольн-Хилл

| Table 4 | . (| Chemical | composition | (wt 9 | %) o | f ganterite | from the | Berisal | comple | ex and | Lincoln | Hill | deposit |
|---------|-----|----------|-------------|-------|------|-------------|----------|---------|--------|--------|---------|------|---------|
|---------|-----|----------|-------------|-------|------|-------------|----------|---------|--------|--------|---------|------|---------|

| Компонент | 1 | 2 |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| SiO ₂ | 35.01 | 33.53 |
| TiO ₂ | 0.34 | 0.14 |
| Al ₂ O ₃ | 37.55 | 40.20 |
| FeO | 1.26 | 0.06 |
| MnO | 0.04 | 0.04 |
| MgO | 0.76 | 0.01 |
| CaO | 0.01 | 0.04 |
| BaO | 17.04 | 18.12 |
| Na ₂ O | 1.61 | 0.36 |
| K ₂ O | 2.57 | 3.91 |
| Сумма | 96.20 | 96.42 |
| Коэффи | циенты в формулах (расчет на 2 | 2 заряда) |
| Si | 2.58 | 2.49 |
| Ti | 0.02 | 0.01 |
| ^{IV} A1 | 1.42 | 1.51 |
| ^{VI} Al | 1.85 | 2.00 |
| Fe ²⁺ | 0.08 | 0.00 |
| Mn | 0.00 | 0.00 |
| Mg | 0.08 | 0.00 |
| Са | 0.00 | 0.00 |
| Ва | 0.49 | 0.53 |
| Na | 0.23 | 0.05 |
| K | 0.24 | 0.37 |

Примечание. 1 — слюдяной сланец комплекса Берисал, Швейцария (Graeser et al., 2003: табл. 6, ан. 2); 2 — дюмортьеритовая порода месторождения Линкольн-Хилл, Невада, США (Ma, Rossman, 2006: табл. 1, ан. 1).

2015) (рис. 5, *a*). Это согласуется с результатами, полученными Ч. Ма и Дж.Р. Россманом (Ма, Rossman, 2006) при изучении барийсодержащего мусковита из месторождения Линкольн-Хилл. Однако небольшое количество полученных нами спектров существенно отличались от обычного мусковита (рис. 5, δ) и напоминали спектры гантерита комплекса Берисал (рис. 5, *в*) (Graeser et al., 2003). Нами не проводились структурные исследования, поэтому причина различия в КР-спектрах остается неясной. При обсуждении причин различий КР-спектров гантерита из месторождения Линкольн-Хилл и комплекса Берисал Ч. Ма и Дж.Р. Россман предполагают, что гантерит комплекса Берисал с фенгитовым замещением и значительным парагонитовым

| Компонент | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------|--------|-------------------|----------|--------|
| SiO ₂ | 35.90 | 31.45 | 32.97 | 32.77 |
| Al ₂ O ₃ | 25.87 | 26.25 | 25.55 | 25.81 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.44 | | | |
| CaO | 0.46 | | 0.34 | |
| SrO | | 2.00 | | |
| BaO | 34.03 | 39.33 | 40.46 | 42.29 |
| Na ₂ O | 0.90 | | | |
| K ₂ O | 1.51 | 0.47 | 1.07 | 0.77 |
| Сумма | 99.11 | 99.50 | 100.39 | 101.64 |
| | Коэффи | ициенты в формула | ax (O=8) | |
| Si | 2.15 | 1.99 | 2.06 | 2.04 |
| Al | 1.82 | 1.96 | 1.88 | 1.90 |
| Fe ³⁺ | 0.02 | | | |
| Ca | 0.03 | | 0.02 | |
| Sr | | 0.07 | | |
| Ba | 0.80 | 0.98 | 0.99 | 1.03 |
| Na | 0.10 | | | |
| K | 0.12 | 0.04 | 0.09 | 0.06 |
| X _n | 0.76 | 0.90 | 0.90 | 0.94 |

Таблица 5. Химический состав (мас. %) цельзиана из ийолитов Среднезиминского массива **Table 5.** Chemical composition (wt %) of celsian from ijolites of the Sredneziminsky massif

Примечание. 1, 2 — обр. 33/21, 3, 4 — обр. 161/21. *X*_{ва} = Ва/(Ва + K + Na + Sr + Ca).

компонентом имеет структуру, отличную от чистого мусковита (Ma, Rossman, 2006). Изучение структуры Ва-содержащего мусковита из комплекса Берисал (Armbruster et al., 2002) показало, что он имеет меньший объем элементарной ячейки, чем идеальный мусковит, из-за высокого содержания парагонитовой молекулы (концентрация Na 0.13–0.20 а.ф.). Установлено также (Brigatti et al., 1998), что замена ^{VI}Al на Mg, Fe и Ti в мусковите- $2M_1$ приводит к увеличению толщины октаэдрического слоя, к меньшему отклонению тетраэдрического кольца от гексагональной симметрии и менее выраженному гофрированию базальных атомов О. Можно предположить, что отдельные зерна или участки зерен мусковита из ийолитов Среднезиминского массива, в которых проявлено значительное парагонитовое или фенгитовое замещение, также обнаруживают структурные изменения, которые выражаются в KP-спектрах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемая в щелочных породах Среднезиминского массива ассоциация Ва-содержащего мусковита и цельзиана с натролитом и анальцимом, замещающими канкринит, указывает на их образование на поздних стадиях постмагматического этапа при участии гидротермальных растворов. Доля парагонитового компонента в



Рис. 3. Соотношения Si-Ba (*a*), ^{IV}Al-Ba (*b*), K-Ba (*b*), Na-Ba (*c*), (Mg+Fe)-Ba (*d*) и (Mg+Fe)-^{VI}Al (*e*), к.ф., в слюдах из щелочных пород Среднезиминского массива. 1, 2 — слюда из ийолитов (1 — обр. 33/21, 2 — обр. 161/21), 3 — слюда из сиенита (обр. 173/21).

Fig. 3. Si vs. Ba (*a*), ¹VAl vs. Ba (δ), K vs. Ba (*a*), Na vs. Ba (*z*), (Mg+Fe)– vs. Ba (∂) and (Mg+Fe) vs. ¹VAl (*f*) (*e*) plots (*apfu*) in micas from alkaline rocks of the Sredneziminsky massif. 1, 2 – mica from ijolites (1 – sample 33/21, 2 – sample 161/21), 3 – mica from syenite (sample 173/21).

мусковите с наиболее низким содержанием Ва составляет 5–8 мол. %, что позволяет по мусковит-парагонитовому термометру оценить верхний температурный предел кристаллизации мусковита значениями 350–400 °С (Дир и др., 1966). Зональность, наблюдаемая в мусковите, отражает увеличение концентрации ионов Ba^{2+} в растворе в процессе его взаимодействия с породой. Источником калия, необходимого для образования мусковита, вероятно, являлись ортоклаз, замещавшийся альбитом, и нефелин, замещавшийся канкринитом, на более высокотемпературной стадии постмагматического изменения.

Бариевый мусковит обнаружен нами только в трех из десяти детально изученных образцов силикатных щелочных пород массива. В остальных образцах мусковит либо



Рис. 4. Диаграмма K–Ba–Na для слюд системы мусковит – парагонит – гантерит. Поля конечных членов твердого раствора $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 - NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 - BaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ показаны в соответствии с правилом доминирующей валентности (Hatert, Burke, 2008). Слюда: 1, 2 — из ийолитов Среднезиминского массива (1 — обр. 33/21, 2 — обр. 161/21); 3 — из сиенита Среднезиминского массива (обр. 173/21), 4, 5 — поля состава слюды из слюдистых сланцев и цоизит-цельзиановых гнейсов комплекса Берисал, Швейцария (Graeser et al., 2003) (4) и домортьеритовой породы месторождения Линкольн-Хилл, Невада, США (Ma, Rossman, 2006) (5).

Fig. 4. K-Ba-Na diagram for micas of the muscovite-paragonite-ganterite system. The fields of end members of the solid solution $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{BaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ are shown in accordance with the dominant valence rule (Hatert, Burke, 2008). Micas: 1, 2 – from ijolites of the Sredneziminsky massif (1 – sample 33/21, 2 – sample 161/21); 3 – from syenite of the Sredneziminsky massif (sample 173/21), 4, 5 – fields of mica composition from mica schists and zoisite-celsian gneisses of the Berisal complex, Switzerland (Graeser et al., 2003) (4) and dumortierite rock of the Lincoln deposit Hill, Nevada, USA (Ma, Rossman, 2006) (5).

отсутствовал, либо содержание бария в мусковите было ниже предела обнаружения. Это указывает на то, что повышенная концентрация Ва в поровых растворах возникала лишь на локальных участках массива. Можно предполагать, что увеличение концентрации Ва в поровом растворе могло быть обусловлено разложением или замещением ранее образованных Ва-содержащих минералов. На высокую подвижность Ва на постмагматическом этапе указывают широкие вариации его содержания в ийолитах и сиенитах, несущих признаки гидротермального изменения. Содержание Ва составляет в ийолитах-мельтейгитах 180-6300 ppm (в среднем 1816 ppm по 5 пробам), в сиенитах 110–5300 ррт (в среднем 1507 ррт по 9 пробам). Источником бария в гидротермальных растворах мог быть прежде всего калиевый полевой шпат, который на высокотемпературной стадии постмагматического этапа претерпел интенсивную альбитизацию. Так, в одном из образцов сиенита наблюдалось сильное обогащение калиевого полевого шпата барием на фронте замещения альбитом (рис. 6). При благоприятных тектонических условиях, создававших пути для миграции постмагматических флюидов в закристаллизовавшемся массиве, растворы, содержащие Ва, могли перераспределять его на пути своего движения. Кроме того, причиной локального увеличения концентрации ионов Ba²⁺ в поровых растворах могло быть разложение



Рис. 5. КР-спектры барийсодержащих слюд.

а, *б* — Ва-содержащий мусковит из ийолитов Среднезиминского массива; *в* – гантерит комплекса Берисал, Швейцария (Graeser et al., 2003).

Fig. 5. Raman spectra of barium-bearing micas.

 a, δ — Ba-bearing muscovite from ijolites of the Sredneziminsky massif; e – ganterite from the Berisal complex, Switzerland (Graeser et al., 2003).



Рис. 6. Перераспределение Ва при замещении ортоклаза альбитом в канкринитовом сиените. Числа — содержание BaO (мас. %) в калиевом полевом шпате.

Fig. 6. Ba redistribution upon replacement of orthoclase by albite in cancrinite syenite. The numbers show the content of BaO (wt %) in potassium feldspar.

карбонатов Ва, присутствующих в силикатных щелочных породах в виде включений в кальците и калиевом полевом шпате.

С учетом минерального состава гидротермально измененных щелочных пород Среднезиминского массива нами построена диаграмма $BaO-Al_2O_3-K_2O$, показывающая взаимоотношения $Ba-cogepжащего мусковита с цельзианом (рис. 7). При низкой активности ионов <math>Ba^{2+}$ в гидротермальном растворе возникает парагенезис мусковита с анальцимом/натролитом и диаспором/бёмитом. Со временем концентрация ионов Ba^{2+} в растворе возрастает, что приводит к кристаллизации Ba-cogepжащего мусковита с постепенно увеличивающимся в нем содержанием бария. При высокой активности ионов Ba^{2+} устойчив парагенезис цельзиана с Ba-cogepжащим мусковитом с варьирующим отношением Ba/(Ba+K). Однако в присутствии диаспора/бёмита или при высокой активности ионов Al^{3+} в растворе этот парагенезис неустойчив — вместо него должен кристаллизоваться более богатый Ba мусковит (рис. 7) в соответствии с реакцией (в упрощенном виде) $BaAl_2Si_2O_8 + KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2 + 2AlO(OH) \leftrightarrow 2(Ba_0.5K_{0.5})Al_2(Si_2.5Al_{1.5})O_{10}(OH)_2.$

В образце ийолита 161/21, где цельзиан является распространенным вторичным минералом (рис. 2, *г*, *е*), максимальное содержание BaO в мусковите из парагенезиса с анальцимом и кальцитом в центре лейкократовых обособлений, замещающих канкринит, составляет 12.6 мас. %, или 0.36 а.ф. Ва. Мусковит из краевой части обособлений, где к указанному парагенезису добавляется цельзиан, содержит 2.2–4.6 мас. % BaO, или 0.06–0.13 а.ф. Ва. Можно предполагать, что обогащенность мусковита барием и отсутствие цельзиана в центре обособлений обусловлены увеличением активности ионов Al³⁺ на фронте замещения канкринита анальцимом. Указанием на высвобождение Al при замещении канкринита анальцимом служит присутствие в образце ийолита 33/21 фазы AlO(OH) (рис. 2, *a*).

Изучение минерального состава щелочных пород Среднезиминского массива показало, что в них широко распространены сульфиды – пирит, пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит, кристаллизация которых происходила как на магматическом этапе (включения пирита, халькопирита и сфалерита в диопсиде), так и на постмагматическом этапе (включения пирита в канкрините). Напротив, барит, по нашим данным, является очень редким минералом: нами он обнаружен только в составе продуктов низкотемпературного изменения пирохлора. Это позволяет предполагать, что образованию барита на постмагматическом этапе препятствовала низкая фунитивность кислорода. Соответственно, ионы Ba²⁺, находящиеся в гидротермальном растворе, могли участвовать в образовании Ba-содержащей слюды и цельзиана.

выводы

Полученные данные расширяют представления об условиях образования богатого Ва мусковита в природе. В магматических породах благоприятными факторами для его образования являются: 1) обогащенность исходных расплавов барием, что обусловливает кристаллизацию Ва-содержащих минералов на магматическом этапе; 2) широкое проявление процессов постмагматического замещения, способствующих извлечению ионов Ba^{2+} из минералов магматического этапа и переходу их в раствор; 3) восстановительные условия, обусловливающие стабильность сульфидов и препятствующие образованию барита на постмагматическом этапе. Дополнительным важным условием является нестабильная тектоническая обстановка во время становления интрузивных тел, благоприятная для миграции флюидов и растворов, переносящих барий.

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП «Геодинамика и геохронология» Института земной коры СО РАН в рамках гранта № 075-15-2021-682.



Рис. 7. Взаимоотношения Ва-содержащего мусковита и цельзиана в гидротермально измененных ийолитах Среднезиминского массива (система BaO–Al,O₃–K₂O).

I — точки состава Ва-содержащего мусковита из образцов ийолитов 33/21 и 161/21; 2 — состав цельзиана. Серая толстая линия соединяет состав цельзиана и точки состава ассоциирущего Ва-содержащего мусковита в обр. 161/21. Пунктирная линия соединяет конечные члены твердого раствора KAl₂(Si₃AlO₁₀) (OH)₂–BaAl₂(Si₂Al₂O₁₀)(OH)₂, подписи у поперечных линий показывают соотношение межслоевых катионов K⁺ и Ва²⁺ в формуле барийсодержащего мусковита.

Fig. 7. Relationship between Ba-bearing muscovite and celsian in hydrothermally altered ijolites of the Sredneziminsky massif (BaO–Al₂O₃–K₂O system).

I — composition points of Ba-bearing muscovite from ijolite samples 33/21 and 161/21; 2 — composition of celsian. The gray thick line connects the composition of celsian and composition points of the associated Ba-bearing muscovite in sample. 161/21. The dotted line connects the end members of the KAl₂(Si₃AlO₁₀)(OH)₂–BaAl₂(Si₂Al₂O₁₀)(OH)₂ solid solution; the signatures of the transverse lines show the ratio of the interlayer K⁺ and Ba²⁺ cations in the formula of barium-containing muscovite.

Изучение химического состава минералов выполнено в рамках государственного задания ГИН СО РАН по проекту АААА-А21-121011390002-2.

Авторы выражают искреннюю признательность рецензенту, взявшему на себя труд ознакомиться с первоначальным вариантом статьи, за высказанные им конструктивные замечания и предложения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Андреева Е.Д., Кононова В.А., Свешникова Е.В., Яшина Р.М. Магматические горные породы. Щелочные породы. М.: Наука, **1984**. 415 с.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 3. Листовые силикаты. М.: Мир, **1966**. 318 с.

Ильченко В.О., Антонов А.В. Околорудные метасоматиты Павловского полиметаллического месторождения (архипелаг Новая Земля) // Записки Горного института. **2004**. Т. 159. Ч. 1. С. 13–16.

Макагонов Е.П., Котляров В.А. К минералогии глубоких горизонтов Ильменогорского миаскитового массива // Минералогия Урала: сборник научных статей V Всероссийского совещания. **2007**. https://meetings.chelscience.ru/mineralogy-of-urals/2020/09/06/1204/

Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. Т. IV. Вып. 1. Слоистые силикаты. М.: Наука, **1992**. 600 с.

Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В. Карбонатитовые месторождения России. М.: НИА — Природа, **2003**. 494 с.

Юдовская М.А. Минералого-геохимические особенности и условия формирования руд Малеевского месторождения на Рудном Алтае. Автореф. дисс. ... канд. г.-м.н. М.: МГУ, **1995**. 29 с.

Barium-Bearing Micas of the Muscovite-Ganterite Series from Alkaline Rocks of the Sredneziminsky Ijolite-Syenite-Carbonaite Massif (Eastern Siberia, Russia)

V. B. Savelyeva^a, *, E. P. Bazarova^a, **, E. A. Khromova^b, ***, B. S. Danilov^a, ****, Y. V. Danilova^a, ****

^a Institute of the Earth's Crust Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia
^b Geological Institute N.L. Dobretsov Siberian Branch RAS, Ulan-Ude, Russia
*e-mail: vsavel@crust.irk.ru
** e-mail: bazarova@crust.irk.ru
*** e-mail: lena.khromova.00@mail.ru
**** e-mail: boris@crust.irk.ru
***** e-mail: jdan@crust.irk.ru

Barium-bearing micas (BaO content from 1.2 to 18.7 wt %) were found in hydrothermally altered ijolites and alkaline syenite of the Sredneziminsky ijolite-syenite-carbonatite massif (Eastern Siberia, Russia). It occurs in the products of low-temperature replacement of cancrinite, in association with natrolite, analcime, calcite, diaspore/boehmite, celsian, and strontianite. Babearing micas are represented by grains up to 1 mm, heterogeneous in chemical composition. The amount of Ba increases in the marginal parts of grains; enrichment of some layers in mica grains with barium is also observed. The main isomorphic substitution in muscovite corresponds to the scheme K⁺+Si⁴⁺↔Ba²⁺+¹VAl³⁺. The empirical formula of barium-richest areas in one of the mica grains is $(Ba_{0.54-0.56}Sr_{0-0.09}K_{0.46})_{\Sigma 1.02-1.06}Al_{1.98-2.01}(Si_{2.37-2.40}Al_{1.60-1.63})_{\Sigma 4.00} O_{10}(OH_{1.70-2.00}F_{0-0.30})_{\Sigma 2.00}$, which corresponds to ganterite. The maximum content of BaO in the majority of muscovite grains of the Sredneziminsky massif is 14.0–14.9 wt % that is equal to 0.41–0.44 *apfu* Ba. It is assumed that the source of barium in the hydrothermal solution was orthoclase containing 0.5–0.9 wt % BaO which underwent albitization at the post-magmatic stage. The widespread occurrence of sulfides in the rocks indicates low oxygen fugacity, which prevents the formation of barite and is favorable to the formation of Ba-bearing muscovite and celsian.

Keywords: Sredneziminsky ijolite-syenite-carbonatite massif, barium-bearing muscovite, ganterite, celsian

REFERENCES

Andreeva E.D., Kononova V.A., Sveshnikova E.V., Yashina R.M. Igneous rocks. Alkaline rocks. Moscow: Nauka, 1984. 415 p. (in Russian).

Armbruster T., Berlepsch P., Gnos E., Hetherington C.J. Crystal chemistry and structure refinements of barian muscovites from the Berisal Complex, Simplon region, Switzerland. Schweiz. Miner. Petr. Mitt. **2002.** Vol. 82. P. 537–547.

Blanco-Quintero I.F., Lázaro C., García-Casco A., Proenza J.A., Rojas-Agramonte Y. Barium-rich fluids and melts in a subduction environment (La Corea and Sierra del Convento me'langes, eastern Cuba). Contrib. Miner. Petrol. 2011. Vol. 162. P. 395-413.

Bocchio R. Barium-rich phengite in eclogites from the Voltri Group (northwestern Italy). Per. Miner. Spec. Issue: From Petrogenesis to Orogenesis. 2007. Vol. 76. P. 155–167.

Brigatti M.F., Frigieri P., Poppi L. Crystal chemistry of Mg-, Fe-bearing muscovites-2M₁. Amer. Miner. **1998**. Vol. 83. P. 775–785.

Chabu M., Boulègue J. Barian feldspar and muscovite from the Kipushi Zn-Pb-Cu deposit, Shaba, Zaire. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 1143–1152.

The New IMA List of Minerals — A Work in Progress — Updated: November **2020**. http://cnmnc. main.jp/IMA_Master_List_(2020-11).pdf.

Cotterell T.F., Green D.I., Tindle A.G., Kerbey H., Dosett I. Barium-rich muscovite and hyalophane from Benallt Mine, Rhiw, Pen Llŷn, Gwynedd. J. Russell Soc. 2019. Vol. 22. P. 43-47.

Dear W.A., Howey R.A., Zusman J. Rock-forming minerals. Vol. 3. Sheet silicates. Longman, 1962. 270 p.

Doroshkevich A.G., Veksler I.V., Izbrodin I.A., Ripp G.S., Khromova E.A., Posokhov V.F., Travin A.V., Vladykin N.V. Stable isotope composition of minerals in the Belaya Zima plutonic complex, Russia: implications for the sources of the parental magma and metasomatizing fluids. J. Asian Earth Sci. 2016. Vol. 116. P. 81–96.

Dymek R.F., Boak J.L., Kerr M.T. Green micas in the Archaean Isua and Malene supracrustal rocks, southern West Greenland, and the occurrence of a barian-chromian muscovite. *Rapp. Grønlands geol. Unders.* **1983.** Vol. 112. P. 71–82.

Frolov A.A., Tolstov A.V., Belov S.V. Carbonatite deposits in Russia. Moscow: NIA–Priroda, **2003**. 494 p. (*in Russian*).

Graeser S., Hetherington C.J., Gieré R. Ganterite, a new Barium-dominant analogue of muscovite from the Berical Complex, Simplon region, Switzerland. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 1271–1280.

Grapes R.H. Barian mica and distribution of barium in metacherts and quartzofeldspathic schists, Southern Alps, New Zealand. *Miner. Mag.* **1993**. Vol. 57(2). P. 265–272.

Green D.I., Cotterell T.F., Tindle A.G. Barium substitution in muscovite with a comment on ganteritel. *J. Russell Soc.* **2019**. Vol. 22. P. 48–58.

Harlow G.E. Crystal chemistry of barian enrichment in micas from metasomatized inclusions in serpentinite, Motagua Fault Zone, Guatemala. *Eur. J. Miner.* **1995**. Vol. 7. P. 775–789.

Hatert F., Burke E.A.J. The IMA-CNMNC dominant-constituent rule revisited and extended. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 717–728.

Hetherington C.J., Gieré R., Graeser S. Composition of barium-rich white micas from the Berisal complex, Simplon region, Switzerland. Canad. Miner. 2003. Vol. 41. P. 1281–1291.

Ilchenko V.O., Antonov A.V. Near-ore metasomatites of the Pavlovsky polymetallic deposit (Novaya Zemlya archipelago). J. Mining Institute. **2004**. Vol. 159. N 1. P. 13–16 (*in Russian*).

IMA List of Minerals (2023). http://cnmnc.main.jp/._

Jiang S.-Y., Li Y.-H., Xue C.-J. Ba-rich micas from the Yindongzi-Daxigou Pb-Zn-Ag and Fe deposits, Qinling, northwestern China. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 433-445. Lafuente B., Downs R. T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project. Highlights

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. The power of databases: The RRUFF project . Highlights in Mineralogical Crystallography. Ed. T. Armbruster and R.M. Danisi. Berlin, München, Boston: De Gruyter (O). **2016**. P. 1–30. https://doi.org/10.1515/9783110417104-003

Ma C., Rossman R.G. Ganterite, the barium mica $Ba_{0.5}K_{0.5}Al_2(Al_{1.5}Si_{2.5})O_{10}(OH)_2$, from Oreana, Nevada. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 702–705.

Makagonov E.P., Kotlyarov V.A. On the mineralogy of deep horizons of the Ilmenogorsk miaskite massif. In: *Proc. Sci. Conf. «Mineralogy of the Urals»*. **2007**. https://meetings.chelscience.ru/mineralogy-of-urals/2020/09/06/1204/ (*in Russian*).

Minerals. Handbook. Ed. F.V. Chukhrov. V. IV. Issue. 1. Layered silicates. Moscow: Nauka, **1992**. 600 p. (*in Russian*).

Pan Y., Fleet M.E. Barian feldspar and barian-chromian muscovite from the Hemlo area, Ontario. *Canad. Miner.* **1991**. Vol. 29. P. 481–498.

Raith M.M., Devaraji T.C., Spiering B. Paragenesis and chemical characteristics of the celsianhyalophane-K-feldspar series and associated Ba-Cr micas in barite-bearing strata of the Mesoarchaean

Ghattihosahalli Belt, Western Dharwar Craton, South India. Miner Petrol. 2014. Vol. 108. P. 153–176. Rieder M., Cavazzini G., D'yakonov Y.S., Frank-Kamenetskii V.A., Gottardi G., Guggenheim S., Koval

P.V., Müller G., Neiva A.M.R., Radoslovich E.W., Robert J.-L., Sassi F.P., Takeda H., Weiss Z., Wones D.R. Nomenclature of the micas. Canad. Miner. 1998. Vol. 36. P. 905–912.

Salnikova E.B., Chakhmouradian A.R., Stifeeva M.V., Reguir E.P., Kotov A.B., Gritsenko Y.D., Nikiforov A.V. Calcic garnets as a geochronological and petrogenetic tool applicable to a wide variety of rock. Lithos. **2019**. Vol. 338–339. P. 141–154.

Tracy R.J. Ba-rich micas from the Franklin Marble, Lime Crest and Sterling Hill, New Jersey. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1683–1693.

Yudovskaya M.A. Mineralogical and geochemical features and conditions for the formation of ores of the Maleevsky deposit in Rudny Altai. Ph.D. thesis syn. Moscow: Moscow State University, **1995**. 29 p. (*in Russian*).

—— ИСТОРИЯ НАУКИ —

УДК 553(091)

ЧТОБЫ ИСТОРИЯ НЕ БЫЛА БЕЗЛИЧНОЙ: К 155-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА А. П. ГЕРАСИМОВА

© 2024 г. почетный член Ю. Л. Войтеховский

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена Российское минералогическое общество Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48 vojtehovskijj@herzen.spb.ru

> Поступила в редакцию: 10.11.2023 г. После доработки: 14.11.2023 г. Принята к публикации: 27.12.2023 г.

Статья посвящена 155-летию со дня рождения профессора А.П. Герасимова (1869–1942), секретаря (1914–1935), почетного члена (1940) и председателя (1936– 1942) Всероссийского минералогического общества. Публикуются его письма, найденные в архиве профессора Д.П. Григорьева, хранящемся в Российском минералогическом обществе: А.Н. Криштафовичу из Петрограда во Владивосток (05.05.1921), Д.П. Григорьеву из Ессентуков в Свердловск (26.03.1942), близким из Ессентуков (07.06.1942), а также автобиография (01.06.1942) и некролог из газеты «Уральский рабочий» (12.11.1942). Письма показывают условия жизни и деятельности Геологического комитета в Петрограде в годы Гражданской войны и Ленинградского горного института в эвакуации в годы Второй мировой войны. Цель статьи — максимально полное восстановление истории отечественной науки. Статья ориентирована на историков науки, преподавателей, аспирантов и студентов геологических факультетов университетов.

Ключевые слова: Д.П. Григорьев, А.П. Герасимов, Российское минералогическое общество, Ленинградский горный институт, личные архивы, история минералогии

DOI: 10.31857/S0869605524010087, EDN: GQASIO

В архиве профессора Д.П. Григорьева (1909–2003), хранящемся в Российском минералогическом обществе, автором обнаружена автобиография и письма профессора А.П. Герасимова (1869–1942), секретаря (1914–1935), почетного члена (1940) и председателя (1936–1942) Всероссийского минералогического общества (рис. 1). И хотя его биография известна (Краткий протокол..., 1940; Григорьев, 1943; Эдельштейн, 1943; Соловьев, 1967; Паффенгольц, Соловьев, 1969), эти документы имеют историческую ценность. Повод написания автобиографии неизвестен, но она написана незадолго до смерти и итожит богатую геологическую жизнь автора. Письма — свидетельства переломных этапов нашей истории: одно — о деятельности Геологического комитета и научных обществ в Петрограде во время Гражданской войны (1921), еще два — о жизни сотрудников Ленинградского горного института в эвакуации в годы



Рис. 1. А.П. Герасимов **Fig. 1.** А.Р. Gerasimov

Второй мировой войны (1942). Правописание сохранено, исправлены лишь опечатки и расшифрованы имена. Ради реконструкции исторического фона добавлены редкие фото (тоже из архива Д.П. Григорьева) и краткие биографические сведения (в подстрочных примечаниях) об упоминаемых коллегах.

АВТОБИОГРАФИЯ1

Я, Александр Павлович Герасимов, родился 12 сентября (30 августа) 1869 г. в г. Иркутске (рис. 2). К 6 годам я уже умел читать, а потом учился сначала в детском саду, а потом в Иркутской классической гимназии, которую прошел с младшего приготовительного до 8 класса включительно, окончив в 1888 г. первым по списку. В том же году по конкурсным экзаменам, десятым по списку, поступил в Горный институт в Петербурге, который и окончил, третьим по списку, в 1893 г.² Уже в институте обнаружил интерес к вопросам геологии и по окончании курса был прикомандирован к Геологическому комитету, которым в то же лето 1893 г. был послан коллектором в

¹ От руки фиолетовыми чернилами мелким аккуратным почерком с обеих сторон линованных листов формата A5 с зачеркиваниями и вставками.

² Окончили Горный институт в 1893 г. по 1-му разряду (номера – от выпуска 1776): «1501. Адольф, Оскар. 1502. Ставро, Николай. 1503. Герасимов, Александр <...> 1535. Матисен, Андрей» (В память..., 1923, с. 757).

Abmosuo paque .

9, Diecenso Tabubur Typacuart, poruny 12 com alps (30 abryuna) 1869 ente le 2. Uprymerce. K 6 ertau a the youce tumano, a wmour yring characa & demchow lixby, a nomen & Uprymeker Kullenrukon underan зни, которуго протен с миноших криготованиевано to 8 kusica bus comachers, onourash & 1888 way mpblack to enucry. B more for entry the Kink ypenion Inga men and Beandon no envery , norryhan & Topman Un ститур в Ястрбурге, которат и окончие, треновшие no ennery, & 1893 rody. Yel & UN commyne alapyfame иптуре в вопросали сеологии и по окоагании курга быле npunousawayoban & Teororwseewoury Konaminy, avanythe I no fe semo 1893 . Sui noauce Rousennyouth Direyaut Taeceuse, we more moutro howanced demantersal econorare caus usered obarry not obugude pyrohodembore and. 9. H. Lephonsele. C 1 Anlapy 1894 when no mappine 19072. A.M. Tepacular paroman nound chamalous & formation - curupской. востоты - сибирской и ленской голонические научит-Ad, Delmarbuscub um groux grunanenpolarout Fapricue kпартанствон, а в кодано онношения руховодинской и Коктронированася Голиническим Кониметом. В марте 1907. Свил пубран шологон Геолошческого Колинский ч в more Her tax way waran clim paloneli ' Munipan balan -Эмьбрусском рашине на Кивторе, кори росс и продотран 6 hour Churrent and to 1929 whe, bede no un came course le colopaux pauvaix Munipaulouis los a le-

Рис. 2. Первая страница автобиографии. **Fig. 2.** First page of autobiography

Донецкий бассейн, где тогда только начались детальные геологические исследования под общим руководством акад<емика> Ф.Н. Чернышева³ (рис. 3).

С 1 января 1894 г. по март 1907 г. А.П. Герасимов работал (начиная с этого места он пишет о себе в 3-м лице, почерк тот же. — *Ю. В.*) в Западно-Сибирской, Восточно-Си-

³ Чернышев Феодосий Николаевич (1856—1914), окончил Петербургский горный ин-т по 1-му разряду (1880): «1044. Чернышев, Феодосий» (В память..., 1923, с. 755); сотрудник Геолкома (с 1882), секретарь Минералогического об-ва (1892—1914), директор Геолкома (1903—1914), академик (1909), проводил региональные геологические работы на Урале, Алтае, Новой Земле, Шпицбергене, в Донбассе... Его имя носит (с 1930) ЦНИГР музей при ВСЕГЕИ в Санкт-Петербурге.



Рис. 3. Ф.Н. Чернышев. **Fig. 3.** F.N. Chernyshev.

бирской и Ленской геологических партиях, деятельность которых финансировалась Горным департаментом, а в научном отношении руководилась и контролировалась Геологическим комитетом. В марте 1907 г. был избран геологом Геологического комитета и в том же году начал свои работы в Минераловодско-Эльбрусском районе на Кавказе, которые и продолжал в поле включительно до 1929 г., ведя геологические съемки в северных районах Минеральных Вод и в горных и высокогорных районах бассейна Средней и Верхней Малки, а также по северным склонам Эльбруса. В 1917 г. по выборам получил звание старшего геолога, которое сохраняет и до сих пор.

С 1930 г. занят был обработкой своих, а частью чужих (петрографических) материалов по рудным частям Кавказа; подбирал, редактировал и подготовлял к печати материал по IX тому «Геологии СССР», посвященному Орджоникидзевскому и Краснодарскому краям и Ростовской области, который в мае 1941 г. сдал главной редакции, подготовил путеводители по Кавказской экскурсии XVII сессии Геологического конгресса в 1937 г. (Герасимов, 1937) и провел саму экскурсию, состоял главным редактором Геологической карты СССР в масштабе 1 : 1 000 000. В разное время исполнял обязанности заведующего Крымо-Кавказской секцией, заведующего региональным отделом и ученого секретаря ЦНИГРИ, а с 15.ХІ.39 г. нес обязанности заместителя директора ВСЕГЕИ по научной части. Таким образом, А.П. Герасимов провел на службе Геологического комитета и его преемников ЦНИГРИ и ВСЕГЕИ почти 49 лет. Читал лекции по магматической геологии в Географическом институте, а потом в Ленинградском университете. В 1896–1898 гг. был правителем дел Восточно-Сибирского отдела Географического общества в Иркутске, в 1902–1906 гг. — секретарем отделения физической географии, а в 1920–1939 гг. — председателем отделения физической географического общества в Ленинграде. С 1914 по 1935 гг. был секретарем, а с 1936 г. по сие время состоит председателем Всероссийского минералогического общества в Ленинграде. Был председателем 1-го съезда советских геологов в 1922 г. в Ленинграде и членом организационных комитетов II (Киев, 1926 г.) и III (Ташкент, 1928 г.) съездов. Участвовал в обоих дореволюционных съездах деятелей по прикладной геологии.

Состоит почетным членом Всероссийского минералогического и Государственного географического обществ и действительным членом Ленинградского общества естествоиспытателей и Московского общества испытателей природы. Имеет свыше 150 опубликованных и до 35 неопубликованных работ по разным вопросам геологии, главным образом Кавказа, Ленского района и Забайкалья. 15.XI.34 г. В<сесоюзной> A<ттестационной> K<омиссией> Напркомпроса утвержден в звании профессора по кафедре геологии Ленинградского университета. 17.IV.35 г. В. А. К. утвержден в звании действительного члена ЦНИГРИ, а 5.IX.35 — в ученой степени доктора геолого-минералогических наук без защиты диссертации. Указом Президиума Верховного Совета РСФСР от 23.IX.40 г. присвоено звание заслуженного деятеля науки РСФСР. Проф<ессор> (подпись). 1 июня 1942 г. (Приписка рукой Д.П. Григорьева: А. П. скончался 10 ноября 1942 г. в 2 ч. ночи.)

В архиве РМО сохранилась анкета, подписанная А.П. Герасимовым 20 ноября 1924 г. Возьмем из нее несколько дополняющих пунктов. *Вопрос*: точно указать сословие или происхождение до революции. *Ответ*: потомственный почетный гражданин. *Вопрос*: какие языки знаете, кроме русского, и в какой степени владеете ими? *Ответ*: свободно читаю по-английски, французски и немецки. *Вопрос*: Ваше отношение к воинской повинности. *Ответ*: никакого отношения не имею. *Вопрос*: какие Вы считали бы необходимым ввести научные реорганизации в постановке Вашей работы по занимаемой должности? *Ответ*: никаких не вижу. *Вопрос*: Ваша научная квалификация по К.У.Б.У. *Ответ*: Ш катег<ория>. *Вопрос*: к какой политической партии принадлежите? *Ответ*: беспартийный. *Вопрос*: если беспартийный, какой политпартии сочувствуете? *Ответ*: всегда был далек от полит<ических> (неразборчиво).

ПИСЬМА А.П. ГЕРАСИМОВА

| Российское ⁴ | | Петроград. Вас<ильевский> ос | стр<ов> | |
|-------------------------|---|-------------------------------|---------|--|
| минералогическое | | Тучкова набережная, 10, кв. 4 | | |
| Общество | | 5 мая 1921 г. | | |
| a 3 | 2 | | | |

Отход вагона отложен до конца мая и письмо отправляется по почте. 6.V.21. А. Г.

Дорогой Африкан Николаевич⁵ (рис. 4)! Большую радость всем нам и дома, и в Комитете доставили Ваши письма, полученные мной в конце марта. Ими не только

⁴ Вверху пометка простым карандашом рукой Д.П. Григорьева: «Оригинал у В.М. Криштафовича, получ<ено> от В.М. Криштафовича 15.IV.1964». Копия отпечатана на машинке с одной стороны на 4 пожелтевших плотных листах А4 через 1.5 инт., синяя лента, с исправлениями поверх и от руки.

⁵ Криштафович (Криштофович) Африкан Николаевич (1885–1953) – окончил Новороссийский ун-т (1908), д.б.н. (1926) и д.г.-м.н. (1934), адъюнкт-геолог Геолкома (1914), работал в Сибири, Приамурье, на Сахалине, в годы Гражданской войны – член Дальневосточного Геолкома, вернулся в Ленинград (1925), бывал в зарубежных командировках почти на всех континентах, арестован по «делу Академии наук» (1930), по ходатайству А.П. Карпинского сослан
опровергались слухи о Вашем переселении в Японию, но, наоборот, подтверждались Ваши старые привязанности к Комитету. Вскоре после этого нами была получена телеграмма Анерта⁶ об учреждении самостоятельного Геологического комитета на Дальнем Востоке, которая вызвала было известное недоумение о Ваших отношениях к нам, но последующее письмо к Фредериксу⁷ вновь рассеяло эти недоумения, хотя наши отношения к Комитету во Владивостоке и продолжают оставаться нежными. Все же мы считаем Вас и Полевого⁸ — от него были письма к сестре, но не к нам своими, лишь временно отсутствующими, членами. Теперь в Комитет собрались уже почти все рассеянные бурей его члены, недостает немногих: Преображенского⁹, остающегося в Омске, и Фохта¹⁰, говорят, даже умершего в Тифлисе в 1920 г. Остальные или здесь, или в пределах России, но проживают, частью с разрешения, а частью и без разрешения Комитета, в разных местах. Положение Комитета прочное, он пользуется хорошим именем и уважением. В делах горнопромышленности его слово значит весьма много и услуги его требуются часто.

в Свердловск на 5 лет с правом читать лекции в ун-те и Горном ин-те (до 1934), чл.-корр. АН СССР (1953), многих научных об-в России и зарубежья.

⁶ Анерт Эдуард Эдуардович (1865–1946) – окончил Горный ин-т в 1889 г. по 1-му разряду: «1355. Анерт, Эдуард» (В память..., 1923, с. 756); после работы в Донбассе направлен Русским геогр. об-вом в район КВЖД (1896), стал крупным специалистом по региональной геологии и полезным ископаемым Д. Востока и Маньчжурии; после 1917 в обстановке хаоса по аналогии с Сибирским Геолкомом в Томске (1918) организовал Дальневосточный Геолком во Владивостоке (1920) и Об-во изучения Маньчжурского края в Харбине (1922); ощутив политические веяния, уехал в Харбин (1924), после «Шахтинского дела» (1928) и «Дела Геолкома» (1928–1929) принял германское подданство (1930), но остался в Китае; автор многих научных трудов и участник главных геологических съездов; переписывался с Н.К. Рерихом (об охране памятников культуры в Маньчжурии) и П.Т. де Шарденом (о палеонтологических находках, в т.ч. синантропа); в конце 1945 обратился в советское посольство с просьбой о гражданстве, но вернуться в Россию не успел (Бельчич, 2004; Хисамутдинов, 2020, 2021, с. 298–306).

⁷ Фредерикс Георгий Николаевич (1889–1938) – геолог и палеонтолог, окончил Казанский ун-т (1911), работал в Геолкоме (1913–1930), Пермском ун-те (1920–1921), Ленинградском горном ин-те (1931–1935), арестован (1935) и осужден на 3 года, работал в Ухте в Геол. музее (1935–1937), в мае 1937 доставлен в Ленинград и в феврале 1938 расстрелян вместе с Д.И. Муш-кетовым, реабилитирован в 1956.

⁸ Полевой Петр Игнатьевич (1873–1938) — окончил Петербургский горный ин-т (1903) по 2 разряду: «2026. Полевой, Петр» (В память..., 1923, с. 759); от Геолкома работал в Маньчжурии и Ср. Азии (1901–1906), р-не Ухты (1907), на Сахалине (1908–1910), в бассейне Анадыря (1913), через Аляску выехал в Америку и совершил кругосветное путешествие (1913–1914), избран геологом Геолкома (1915), работал на Сахалине и в Приморье (1916–1928), рук. Дальневосточным отделением Геолкома (1924–1928), переведен в Ленинград старшим геологом по нефти на Д. Востоке (1928), арестован по «делу Академии наук» (1930), осужден на 10 лет ИТЛ, рук. разведкой угля в р-не Воркуты, умер в 1938, реабилитирован в 1957.

⁹ Преображенский Павел Иванович (1874–1944) – окончил Петербургский горный ин-т (1900) по 1 разряду: «1830. Преображенский, Павел» (В память..., 1923, с. 758); работал от Геолкома в Сев. Забайкалье (1901–1903), стажировка в Мюнхенском ун-те (1904–1905), снова Ср. Азия (1906) и Забайкалье (1907–1913), особое совещание по обороне (1914–1916), экспедиция в Вост. Саяны (1916), неудачное хождение в политику – зам. министра просвещения во временном Сибирском правительстве Колчака в Екатеринбурге и Омске (1917–1920), арестован и сослан в Сев. Казахстан (1921), по ходатайству А.П. Карпинского и А.М. Горького освобожден (1921), преподавал в Пермском ун-те и Свердловском горном ин-те (1921–1924), сотрудник ЦНИГРИ и ВСЕГЕИ в Ленинграде (1924), д.г.-м.н. (1935), ВНИИ галургии (1937), зам. дир. Гос. ин-та горно-хим. сырья в Москве (1943) (Ерохин и др., 2020).

¹⁰ Фохт Константин Константинович (1860–1920) – окончил Петербургский ун-т (1883), хранитель геол. кабинета (1886), сотрудник Геолкома (1898), преподавал палеонтологию на Высших женских курсах (1908–1912), первые научные работы – по петрографии Карелии, автор геол. карты Крыма (1925), переехал на Кавказ (1918), умер в оккупированном турками Батуми (1920).





Рис. 4. А.Н. Криштофович. На обороте рукой Д.П. Григорьева: «получено от В.М. Криштофовича 15.IV.1964». На экслибрисе: «не трогайте моих кругов» (Архимед). Листья гинкго символизируют древность и редкость. Известно несколько ископаемых и всего один современный вид этого реликтового дерева, растет в Китае и Японии.

Fig. 4. A.N. Krishtofovich. On the back in the hand of D.P. Grigoriev: «received from V. M. Krishtofovich 15.IV.1964». On the ex-libris: «do not touch my circles» (Archimedes). Ginkgo leaves symbolise antiquity and rarity. There are several known fossils and only one modern species of this relict tree, growing in China and Japan.

Беда лишь в том, что это положение не отражается на всех служащих: средний технический необходимый подсобный персонал — музей, библиотека, бюро учета и пр. — не имеют продовольственных «пайков», без которых существовать здесь оч<ень> трудно, цены продуктов так высоки, что жалования далеко не хватает для сносного питания. Геологи, альюнкты почти все имеют т<ак> н<азываемый> академический «паек», которым в Питере пользуются 2000 ученых. Кроме того, почти все, за исключением, может быть, 2–3 человек, совмещают несколько служб в разных местах и могут жить довольно удовлетворительно, насколько, конечно, позволяют общие продовольственные условия. Во всяком случае, до сих пор мы не голодали. В данный момент, как почти всегда весной, с продовольствием хуже, но зато разрешили запрещенную было торговлю на рынках, разрешив свободный провоз продуктов из провинции. Я все же знаю совершенно определенно, взвешивая все обстоятельства, жизнь в Петербурге много лучше, чем где бы то ни было в провинции. Это справедливо не только по отношению к данному моменту, когда и в провинции цены лишь немного ниже, когда в деревнях ничего нельзя достать за деньги, а только в обмен на вещи, но и по отношению к прежнему времени, когда деньги еще имели некоторую ценность, когда провинция была богаче лично добываемыми продуктами. И общая атмосфера, общая обстановка жизни здесь: у нас есть некоторый порядок, есть моральная независимость, есть возможность работать. Доказательство тому не прекращающийся, а все усиливающийся возврат научных работников сюда и в меньшей степени в Москву, где условия жизни, особенно жилищный вопрос, много хуже. Едут и из Крыма, и из Сибири, и с Кавказа, и из Перми, и лишь немногие уезжают отсюда в провинцию.

Далее, научная жизнь здесь не умирала окончательно никогда, а теперь начинает постепенно расцветать, налаживаются, хотя и медленно, и с трудом, связи с заграницей: начинается обмен письмами, единичными пока экземплярами прихолят некоторые журналы. Напр<имер>, Минералогическое общество, не печатая и не снаряжая экскурсии, не прекращало собираться и в текущем году уже имело 6 заседаний. Оживает Географическое общество и медленно, и очень лениво просыпается Общество Естествоиспытателей. Живет и даже печатает третий том Палеонтологическое общество, и возобновляет свою деятельность «Геологический вестник». Комитет тоже, хотя и оч<ень> медленно, продолжает свою издательскую деятельность. Экскурсии, за отсутствием снаряжения, возможности пользования за деньги чьими бы то ни было услугами, достаточного продовольствия и т.п., поставлены в очень трудные условия и требуют оч<ень> много денег, но все же Комитет предполагает текущим летом послать 51 партию. Все ли смогут выехать, пока сказать трудно. Вот в общих чертах наша жизнь и наши условия, они не плохи на общем мрачном фоне, и ехать сюда стоит, в особенности Вам, одинокому — не пропадете, проживем! Другое дело — П.И. (Петр Игнатьевич Полевой. — Ю. В.), лучше ему приехать пока одному, все взвесить и уже потом решать вопрос о семье.

Вы писали как-то, что в любой момент готовы переехать сюда, если будет возможность перевезти коллекции. Теперь как будто представляется такой случай: от Комиссии по улучшению быта ученых во Владивосток идет свой вагон, который затем пойдет и обратно. Было бы чудесно, если бы Вы устроились с этим вагоном. Ваш приезд доставил бы нам огромную радость, которая была бы еще больше, если бы рискнул приехать и Полевой. Хозяйственный комитет постановил послать Вашим родным 50000 руб., которые, надо надеяться, ими уже получены, хотя наша почта ни быстротой, ни аккуратностью похвастаться не может. Фредерикс забирал все время приходившие на Ваше имя письма, я в Вашем кабинете не нашел почти ничего. Прилагаю давнишнее письмо из Америки. Я не стану Вам писать ничего о Комитете, это хотел сделать Г.Н. (Георгий Николаевич Фредерикс. — Ю. В.), но только очень попрошу Вас устроить так, чтобы Владивостокский Комитет взял на себя труд РЕГУ- ЛЯРНО и ПОСТОЯННО (выделено в письме. — Ю. В.) высылать нам не только свои издания, но также все тек<ущие> издания Дальнего Востока, касающиеся геологии, ископаемых и пр., которые появляются в сфере его влияния и деятельности. На первое время укажу Вам, что Вы послали нам только № 3 «Русского Дальнего Востока» за 1920 г., а нам было бы любопытно иметь этот журнал целиком и за прошлое, и за последующее время. Я очень прошу Вас посодействовать правильному и полному поступлению к нам дальневосточной литературы.

С Каевной (жена Клавдия Михайловна. — Ю. В.) живем, здоровы, относительно благополучны, сыты, не мерзнем. По-прежнему с нами наш старый друг Иван



Рис. 5. К.Н. Паффенгольц. **Fig. 5.** К.N. Paffenholtz.

Егорович Кузнецов¹¹, ныне адъюнкт-геолог Комитета. Паффенгольца¹² (рис. 5) выделили, ибо в ноябре женили на Веселовской, сестре жены Никшича¹³. У меня множество дел и по Комитету, и КЕПСу (Комитет естественных производительных сил), где я заменил Стопневича¹⁴, в отделе Минеральных Вод и по Географическому обществу, где я состою председателем Отделения физической географии, и, наконец, по Горному институту, где меня почти силой заставили читать курс вулканологии — видите, сколько должностей, да и то еще не все. Будем Вас с нетерпением ждать, чтобы дальше вместе по-прежнему дружно жить и работать. Приезжайте, а пока примите наш общий сердечный привет и передайте такой же Полевым. Поклон Анерту. Ваш А. Герасимов.

Почтовая карточка

Свердловск, ул. Куйбышева, 30 Горный институт, кафедра минералогии Дмитрию Павловичу Григорьеву От А.П. Герасимова Ессентуки, ул. Чкалова, 18

Ессентуки. 26.III.42

13.IV.42

Дорогой Дмитрий Павлович, третьего дня из письма В.В. Ренгартен¹⁵ мы узнали, что все вы в Свердловске, и я в тот же день написал Наташе большое письмо. Сегодня

¹² Паффенгольц Константин Николаевич (1893–1983) – окончил Петроградский горный институт (1921): «3074. Паффенгольц, Константин» (В память..., 1923, с. 763); во время учебы был мобилизован (1917), занимался военной геологией с Д.В. Наливкиным, изучал геологию Кавказских Минеральных Вод и Приэльбрусья (1913–1916), от Геолкома под рук. А.П. Герасимова занимался магнитометрией на Кольском п-ове (1919–1922), выполнял геол. съемку Мал. Кавказа и Закавказья (1923–1941), в т.ч. ледник Федченко (1932–1933), к.г.-м.н. (1935), рук. Кавказской экскурсией 17 МГК (1937), д.г.-м.н. (1943), акад. АН АрмССР (1943), проф. Ереванского ун-та (1945–1952), сотр. ВСЕГЕИ (1952–1955), научн. сотр. ИГН АН Арм ССР (с 1959), консультант ин-та (с 1963) (Константин..., 1963).

¹³Никшич Иван Ипполитович (1879–1964) – геолог, палеонтолог, палеогеограф, сотр. Геолкома с 1912, изучал геологию Туркменистана, Копетдага и Сев. Кавказа в связи с поисками нефти, преподавал в Московском обл. педагогическом ин-те (1943–1964).

¹⁴ Стопневич Андрей Дионисиевич (1879–1919) – гидрогеолог, окончил Петроградский горный институт по 1 разряду (1907): «2169. Стопневич, Андрей» (В память..., 1923, с. 759); был коллектором в Сев. Забайкалье у П.И. Преображенского (1903), после ин-та занимался гидрогеологией Ставрополья (1907–1913), адъюнкт-геолог Геолкома (1913), рук. Гидрогеол. секции, развернул широкие работы по каталогизации скважин на воду по всей стране, инициатор создания кафедр гидрогеологии в Горном и Географ. ин-тах (1918), умер от оспы (Герасимов, 1919).

¹⁵ Вероятно, дочь Ренгартена Владимира Павловича (1882–1964, рис. 6) – окончил Петроградский горный институт по 1 разряду (1908): «2300. Ренгартен, Владимир» (В память..., 1923, с. 763); изучал тектонику, стратиграфию и палеонтологию Кавказа, сотр. Геолкома (1908–1929), Ин-та геол. карты (1932–1934), ЦНИГРИ (1934–1942), д.г.-м.н. (1935), проф. (1938), ИГН АН СССР (1942–1947), чл.-корр. АН СССР (1946), дир. Геол. музея им. Ф.Н. Чернышева (1947–1949), сотр. Лаборатории геологии угля АН СССР (1950–1955) и Лаборатории аэрометодов АН СССР (1955–1964).

¹¹ Кузнецов Иван Егорович (Георгиевич, 1892–1946) – окончил Петроградский горный институт 4-м в списке (1920): «3052. Кузнецов, Иван» (В память..., 1923, с. 763) (1-й в списке «3049. Болдырев, Анатолий»); работал в Геолкоме под рук. А.П. Герасимова коллектором (1914–1918), научным сотрудником (1919), экспедиции на Центр. Кавказ (1920, 1923–1929), Кольский п-ов (1921–1922), читал лекции по минералогии в Горном ин-те (1920–1922; 1930–1932), открыл новый минерал лопарит (1925), участвовал в подготовке и экскурсиях 17-го МГК (1937), проф. геологии в пединституте г. Орджоникидзе (1937–1939), ст. научн. сотр. ИГН АН СССР (1939– 1946).



Рис. 6. В.П. Ренгартен. **Fig. 6.** V.P. Rengarten.

пришло Ваше письмо от 7.III, и я хочу, чтобы Вы знали, что оно получено. Кто же был на этом трогательном юбилейном «героическом» собрании Минералогического общества? (см.: Григорьев, 1985. — *Ю. В.*). Какие геологи еще остались в Ленинграде? Где Быховер¹⁶? Одновременно с Вашим пришло письмо и из Ленинграда от В.В. Степановой (врача), опущенное на ст<анции> Волховстрой, она пишет, что 23.II похоронили М. П. Вознесенскую¹⁷, очевидно, умершую от истощения. Будьте благополучны. Поцелуйте Наталку и Антошу. Рады за всех вас. Ваш (подпись).

Ессентуки, ул. Чкалова, 18.

7 июня 42.

Давно что-то я вам, мои дорогие, не писал, а за это время у нас всяких событий произошло немало. Еще с марта к нам сюда стали привозить целыми эшелонами ленинградцев на поправку и на отдых, и, в конце концов, набралось их здесь очень

¹⁶ Быховер Натан (Носон) Аронович (1906–1984) – окончил Ленинградский горный институт (1934), инж.-геолог, зам. рук. группы, зам. дир. по науке ЦНИГРИ, дир. ВСЕГЕИ (1939), рук. ВГФ (1943), в центр. аппарате Мингео СССР, член коллегии министерства (1947), зам. рук. Читинского геол. управления (1949–1955), в центр. аппарате Мингео СССР (1955), рук. ВГФ (1957–1968), д.г.-м.н. (?), специалист в области экономики минеральных ресурсов. ¹⁷ Достоверно установить не удалось.

много. Были и рабочие, и жители неопределенного звания, а потом начали прибывать и учебные заведения со студентами и профессорами, которые осели и в Пятигорске, и в Кисловодске, и у нас, и говорят, что в небольшом районе собралось 47 высших учебных заведений из Ленинграда. Правда это или нет — не знаю, но так я слышал. У нас здесь Лесо-Техническая академия, а с ней Б.Ф. Земляков¹⁸, работавший у нас в институте по четвертичной геологии, и Электро-Технический институт, с которым, между прочим, приехал геофизик (радиометр<ист>) А.Г. Граммаков¹⁹, тоже сотрудник института.

Горный институт расселен в Пятигорске; там живут В.Н. Зверев²⁰, П.А. Грюше²¹ (рис. 7), Н.Н. Падуров²², Н.А. Елисеев²³ (он не собирался умирать, как нам писали из Свердловска), Герман²⁴, Гескин²⁵ и директор²⁶ и, вероятно, еще кто-нибудь. У нас здесь были Грюше и Елисеев. Д.В. Никитин²⁷ (рис) умер по дороге, а здесь в больни-

¹⁸ Земляков Борис Федорович (1898–?) – окончил географический ф-т ЛГУ (1926) по спец. "четвертичная геология, геоморфология и антропология" под рук. А.Е. Ферсмана, преподавал в ЛГУ и Лесном ин-те (1926–1927), научный сотрудник Геолкома (с 1927), участник открытия культуры арктического палеолита на п-ове Рыбачьем (1935), к.г.-м.н. (1935), коллаборационист, составил нем.рус. геогр. словарь, ушел с германскими войсками, после апреля 1945 (видели в Берлине) судьба неизвестна.

¹⁹ Граммаков Александр Гаврилович (?-?) – один из отечественных лидеров в создании и применении геофизических радиоактивных методов, в т.ч. радоновой съемки, позволяющей картировать глубинные разломы и прогнозировать землетрясения в сейсмоактивных районах, сотрудник ЛЭТИ и Горного ин-та, д.т.н., профессор.

²⁰ Зверев Вадим Николаевич (1877–1943) – окончил Петербургский горный ин-т по 1 разряду (1906): «2250. Зверев, Вадим» (В память..., 1923, с. 760); сотрудник Геолкома (с 1909), исследователь Сибири, член правительственной комиссии по изучению золоторудных месторождений Колымы (1928– 1938), зав. каф. месторождений полезных ископаемых Горного ин-та, создатель курса «Металлогенические провинции СССР», профессор.

²¹ Грюше Павел Александрович (?-?) – интернет выдает лишь его отчеты «Гидрогеологические изыскания в бассейне оз. Иссык-Куль в 1914 г.» (1917), «Геологическое описание восточной части хр. Кунгай-Алатау» (1933) и учебник «Общая геология» (1948).

²²Падуров Николай Николаевич (1894–1981) – талантливый кристаллограф, ученик А.К. Болдырева, научный сотр. Геолкома (1925) и Ин-та физ.-хим. анализа, рук. экспедиции Геолкома по поискам молибдена на Алтае с восхождением на отрог г. Белуха, второй по высоте пик назван им пиком Б.Н. Делоне (1926), основал лаб. рентгенографии в ЛГУ (1935), проф. и зав. каф. кристаллографии ЛГИ (1938), коллаборационист, ушел с германскими войсками, после войны работал в физическом ин-те в Бонне, умер и похоронен в Вюрцбурге (1981).

²³ Елисеев Николай Александрович (1897–1966) – окончил ЛГУ (1924), рук. съемкой Хибинского массива (1931–1937), д.г.-м.н. (1937), проф. (1937), проф. ЛГИ (1938–1947), проф. ЛГУ (с 1947), сотр. Лаб. геологии докембрия АН СССР (с 1949), чл.-корр. АН СССР (1953), изучал кварциты Кривого Рога (1960–1961).

²⁴ Герман Александр Петрович (1874–1953) – окончил Петербургский ун-т (1897) и Горный ин-т по 1 разряду (1903): «2001. Герман, Александр» (В память..., 1923, с. 759), проф. (1914), зав. каф. горной механики (1915), помощник директора (1918–1925, 1930–1945) и проректор (с 1945) Горного ин-та, д.т.н. (1935), акад. АН СССР (1939), создатель научной школы горной механики.

²⁵ Гескин Анатолий Александрович – сотрудник Горного ин-та, по косвенным данным, на кафедре металлургии занимался проблемой молибдена, биография не найдена.

²⁶ Емельянов Дмитрий Сидорович (1906–1979) – окончил Московский горный ин-т (1935), специалист по флотации угля, к.т.н. (1939), д.т.н. (1959), проф. (1960), дир. Ленинградского (1939–1950) и Харьковского горных ин-тов (1956–1963), проф. каф. обогащения полезных ископаемых ЛГИ (1964–1972).

²⁷ Никитин Дмитрий Васильевич (1882–1942) – сотрудник Геолкома, изучал проявления золота на Памире (1916) и в Кузнецком Алатау (1930-е), выполнил съемку горных массивов, примыкающих к Чарской котловине (1917), соавтор книг по методике поисков и разведки месторождений полезных ископаемых.



Рис. 7. Подпись Д.П. Григорьева: «П.А. Грюше. Получено от В.А. Кузнецовой 11.XI.1963» (заведующая отделом минералогии в Горном музее).

Fig. 7. Signed by D.P. Grigoriev: «P.A. Grushe. Received from V.A. Kuznetsova 11.XI.1963» (Head of the Mineralogy Department at the Mining Museum).

це скончался от дистрофии и ее последствий Б.П. Асаткин²⁸. Горный институт был очень озабочен начать занятия и искал себе подходящее помещение, но приезжавшее сюда начальство рекомендовало не начинать занятий до осени, когда, может быть, институт вернется домой, если же этого не будет, то они на зиму переедут в Орджоникидзе. Такое заявление начальство сделало всем другим учебным заведениям. На лето же студентов распределяют на работу по колхозам, куда уходит и часть профессоров, другая часть устраивается, как умеет (профессорам пока платят жалованье).

Это — одно событие, а другое касается прямо нас: 3 мая, поздно вечером, совсем в темноту, к нам прибыла из Ленинграда Ксана Чернышева, которую мать отправила с сборным эшелоном 7 апреля. Эшелон направляли по колхозам, и Ксане пришлось из него высадиться и не без труда добраться до нас. Теперь она живет у нас,

²⁸ Асаткин Борис Павлович (1903–1942) – окончил Петроградский ун-т (1924), геолог-съемщик, специалист по региональной геологии СЗ России, сотрудник музея (1924–1927) и Европейской секции (1927–1929) Геолкома, Ленинградского геолуправления (1929–1939), преподавал в ЛГУ, Политехническом и Горном ин-тах (с 1929), к.г.-м.н. (1938), зам. дир. ЦНИГР музея им. Ф.Н. Чернышева (1939–1941), эвакуирован из блокадного Ленинграда с последней группой сотрудников ЛГИ (Алихова и др., 2003).

ВОЙТЕХОВСКИЙ



Рис. 8. Подписи Д.П. Григорьева. Слева: «профессор Д.В. Никитин, заведующий кафедрой петрографии Ленинградского горного института. Получено от В.А. Кузнецовой 11.XI.1963». Справа: «сдача зачета по практике. 1938–1939».

Fig. 8. Signed by D.P. Grigoriev. Left: «Professor D.V. Nikitin, Head of the Petrography Department at Leningrad Mining Institute. Received from V.A. Kuznetsova 11.XI.1963». On the right: «passing the examination for practice. 1938–1939».

уже значительно поправилась, получает небольшой особый «ленинградский» паек и тоже думает, как ей устроиться с колхозом, когда ее позовут. Будем пробовать или совсем освободить ее, или устроить где-нибудь поблизости, напр<имер>, в городском хозяйстве или в пригородных колхозах. Внешние события, как видите, большие, а внутренние без перемен, разве только народу у нас стало бывать больше, да немного (правда, очень немного) Ксана помогает Кае, которая и собирается толстеть, но, кажется, перестала худеть.

Завели мы свой огород пополам с той женщиной-сибирячкой, которая все время нас обслуживает: деньги наши, труд ее; на огороде все уже взошло, но пока своих продуктов не имеем. Рынок по-прежнему дорогой, и часто там нет то того, то другого (мяса, меда). Говорят, что все профессора будут получать паек, а я, как заслуж<енный> деятель, даже какой-то особый; будто бы все уже готово, только что-то еще не оформлено. Вести, которые привезла Ксана из нашего любимого города, тяжелы и жутки. Повторять их я не буду. Скажу только, что померло очень много народа, что Пел. Ник. была бодра и здорова, насколько это можно, что с марта питание в городе значительно улучшилось, ходят некоторые трамваи, пошла вода. Такие улучшения подтверждают и более поздние сведения, и под их влиянием начинаешь мечтать о возврате домой. Уж очень не хочется проводить здесь вторую зиму в полубивачных условиях, без твердой уверенности в топливе и свете (керосине). У меня даже часто бродят мысли о том, чтобы просить начальство осенью вызвать меня в Москву.

Ваша телеграмма пришла 4.V, а письмо Антоши (от 3.V) — 19.V; от Наташи — два письма, одно без даты получено 9.V, а другое от 10.V пришло 29.V; от Д.П. я получил 8.V письмо от 22.IV. Вчера в письме Криштофович из Ташкента сообщил о смерти Полканова²⁹. Как нам хочется всех вас увидать, расцеловать! Как нам всех вас не хватает, как вспоминаются и разговоры, и приход не позже 9 ч. 31 м., как все это далеко, но будем думать, что все вернется. Будьте здоровы; Наташа, не теряй бодрости, не сдавай, будь благополучна. Ваш (подпись).

ПАМЯТИ А.П. ГЕРАСИМОВА

В газете «Уральский рабочий» от 12 ноября 1942 г. (Памяти..., 1942) было опубликовано траурное извещение от Всероссийского минералогического общества, Уральского геологического управления, Отделения геолого-географических наук, Института геологических наук и Уральской комплексной экспедиции АН СССР, а также некролог, подписанный президентом АН СССР В.Л. Комаровым, геологами — членами АН СССР и другими крупными учеными, бывшими в эвакуации в Свердловске.

«Скончался один из старейших и виднейших геологов нашей страны, заслуженный деятель науки профессор Александр Павлович Герасимов. Вся долгая жизнь от студенческой скамьи до последних дней была наполнена непрерывной и неутомимой научно-исследовательской работой по изучению недр и полезных ископаемых нашей великой родины. Начав еще в юношеские годы с академиком В.А. Обручевым геологические исследования в Забайкалье и в Ленском золотоносном районе, он дал

²⁹Полканов Александр Алексеевич (1888–1963) – окончил Петербургский ун-т (1909), оставлен при ун-те (1911–1915), открыл железистые кварциты на Кольском п-ове (1911–1913), стажировался в Горном ин-те у Е.С. Федорова (1912–1913), зав. Минералогическим кабинетом, декан лесного ф-та Пермского ун-та (1916–1919), проф. и проректор Пермского ун-та (1919–1921), сотрудник Геолкома (1921–1939), читал лекции в ЛГУ и Горном ин-те (1921–1941), д.г.-м.н., проф. (1930), дир. Ин-та земной коры при ЛГУ (1939–1945), акад. АН СССР (1943), основатель и 1-й дир. Лаб. геологии до-кембрия (1949), впоследствии ИГГД АН СССР (1950–1963), инициатор создания Карельского филиала АН СССР, автор 1-й геохронологической шкалы Балтийского щита, соавтор (с Э.К. Герлингом) К-Аг изотопного метода; в августе 1942 г. был эвакуирован в Саратов в крайнем истощении, что и породило слух о его смерти.

ряд научных работ и геологических карт, впервые детально осветивших строение и минеральные богатства этих трудно доступных и мало исследованных до него районов. Впоследствии А.П. Герасимов был избран членом Геологического комитета, преобразованного во Всесоюзный геологический институт, и здесь он сразу отдал все свои недюжинные силы на разрешение задач нового строительства. Он возглавлял крупнейшие работы по геологическому изучению Кавказа, по редактированию геологических карт Союза, по редактированию многочисленных изданий и, наконец, на него было возложено руководство всей научной деятельностью этого центрального геологического учреждения.

Ученый огромной эрудиции и широкого научного кругозора, А.П. Герасимов в процессе этой деятельности воспитал многочисленные кадры молодых советских геологов, при всей своей занятости уделял время педагогической работе в Ленинградском университете и Горном институте, в течение многих лет руководил деятельностью Минералогического общества, возглавлял работу отделения физической географии Государственного географического общества, принимал участие в работе Сейсмологического института Академии наук и т.п.

Глубокий след оставил А.П. Герасимов своими работами в научном познании недр нашей страны и ее минеральных богатств. Советское правительство высоко оценило плодотворную деятельность А.П. Герасимова, наградив его почетным званием заслуженного деятеля науки.

В.Л. Комаров, В.А. Обручев, Я.С. Эдельштейн, П.И. Степанов, П.И. Преображенский, Д.В. Наливкин, В.П. Ренгартен, Д.П. Григорьев, Д.С. Белянкин, Б.К. Лихарев, И.И. Горский, Е.О. Погребицкий, П.А. Шильников, Б.П. Кротов, Г.А. Соколов, И.И. Катушонок, Ф.Н. Сорокин, К.П. Коршунов, В.А. Ершов».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всего четыре документа и некролог показывают, сколь многими служебными и личными нитями А.П. Герасимов был связан с производственной (через Геолком), научной (через АН СССР) и общественной (через Минералогическое общество) составляющими геологического сообщества России. Быть 21 год секретарем Минералогического общества — это характеризует его как предельно организованного человека. Это видно из письма по его заботе о полноте научной библиотеки Геолкома. Он также заботился и о библиотеке Минералогического общества. Всего 6 лет на посту его председателя, из которых 2 пришлись на войну. Судьба не позволила проявить себя в этой роли в полной мере. Но и сделанного достаточно, чтобы остаться в благодарной памяти следующих поколений российских геологов. Имена, упоминаемые в письмах А.П. Герасимова и поясненные в примечаниях, напоминают о роковых событиях, пережитых сотрудниками Геолкома в 1920-х и Горного института в 1940-х. Профессор Д.П. Григорьев сохранил не только письма, но и редкие фото. Возможно, этим он хотел сказать, сколь важно, чтобы история не была безличной, чтобы из прошлого на нас смотрели люди, создававшие наше настоящее...

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит Д.А. Петрова за предоставление анкеты А.П. Герасимова из архива Российского минералогического общества и рецензента за редакционные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алихова Т.Н., Дронов А.В., Рожнов С.В. и др. Б. П. Асаткин: к 100-летию со дня рождения // Вестник Санкт-Петербургского университета. **2003**. Сер. 7. Вып. 3. № 23. С. 137–139.

Бельчич Ю.В. Эдуард Анерт. Страницы биографии. По материалам личного архива ученого // Россия и современный мир. **2004**. № 3 (44). С. 162–170.

- *В память* 150-летнего юбилея Горного института в Петрограде // Горный журнал. **1923**. № 11. С. 651–764.
- *Герасимов А.П.* Андрей Дионисиевич Стопневич // Изв. Геол. комитета. **1919**. Т. 38. № 4/7. С. 409–427.

Герасимов А.П. (Ред.) Международный геологический конгресс. XVII сессия. Экскурсия по Кавказу. Черноморское побережье. Л.; М.: Госгеолиздат, **1937**. 96 с.

Григорьев Д.П. Памяти Александра Павловича Герасимова // ЗВМО. 1943. № 2. С. 80-84.

Григорьев Д.П. Наше Минералогическое общество в 1942 году // ЗВМО. **1985**. № 2. С. 150–154.

Ерохин Ю.В., Поленов Ю.А., Шорин А.Г. Павел Иванович Преображенский и преображенскит // Изв. УГГУ. **2020**. № 1 (57). С. 223–232.

Константин Николаевич Паффенгольц. К 70-летию со дня рождения. Ереван: Изд. АН АрмССР, **1963**. 23 с.

Краткий протокол годового собрания ВМО 30 января 1940 года. Чествование А.П. Герасимова по случаю 25-летия руководства деятельностью Общества, 45-летия состояния членом Общества и 45-летия научной деятельности // ЗВМО. **1940**. № 2–3. С. 157–166.

Памяти А.П. Герасимова // Газета «Уральский рабочий». Свердловск. 12.11.1942. № 267 (8189).

Паффенгольц К.Н., Соловьев С.П. Александр Павлович Герасимов. К 100-летию со дня рождения // ЗВМО. **1969**. № 4. С. 377–385.

Соловьев С.П. Всесоюзное минералогическое общество и его роль в развитии геологических наук. Л.: Наука, **1967**. 232 с.

Хисамутдинов А.А. Геолог Эдуард Анерт: «держаться возможно ближе к истине» // Вестник ДВО РАН. 2020. № 3. С. 153–161.

Хисамутдинов А.А. В.К. Арсеньев и близкие ему люди: портрет эпохи. К 150-летию со дня рождения ученого и путешественника. Владивосток: Дальнаука, **2021**. 436 с.

Эдельштейн Я.С.А.П. Герасимов и геологическая служба СССР // ЗВМО. **1943**. № 2. С. 91–92.

To Keep the History from Being Impersonal: to the 155th Anniversary of the Birth of Professor A. P. Gerasimov

Yu. L. Voytekhovsky

A. I. Herzen Russian State Pedagogical University, Russian Mineralogical Society Saint Petersburg, Moika River Embankment, 48 vojtehovskijj@herzen.spb.ru

The article is devoted to the 155th anniversary of the birth of Professor A. P. Gerasimov (1869–1942), Secretary (1914–1935), Honorary Member (1940) and Chairman (1936–1942) of the All-Russian Mineralogical Society, who died in evacuation in Sverdlovsk. His letters, found in the archive of Professor D. P. Grigoriev, kept in the Russian Mineralogical Society, are published: to A.N. Krishtafovich from Petrograd to Vladivostok (05.05.1921), to D.P. Grigoriev from Essentuki to Sverdlovsk (26.03.1942), to relatives from Essentuki (07.06.1942), as well as an autobiography (01.06.1942), and obituaries from the newspaper «The Ural Worker» (12.11.1942). The letters show the living and working conditions of the Geological Committee in Petrograd during the Civil War and of the Leningrad Mining Institute in evacuation during the World War II. The aim of the article is to restore the history of domestic science as fully as possible. The article is aimed at historians of science, as well as teachers, graduate students and students of geological faculties of universities.

Keywords: D.P. Grigoriev, A.P. Gerasimov, Russian Mineralogical Society, Leningrad Mining Institute, private archives, history of mineralogy

REFERENCES

Alikhova T.N., Dronov A.V., Rozhnov S.V. et al. B.P. Asatkin: 100th anniversary of the birth. Vestnik (Bull.) of St. Petersburg University. **2003**. Ser. 7. Iss. 3. N 23. P. 137–139 (in Russian).

Belchich Yu.V. Eduard Anert. Pages of biography. Based on the materials of the scientist's personal archive. Russia and modern world. 2004. N 3(44). P. 162–170 (in Russian).

Edelstein Ya.S. A.P. Gerasimov and the Geological Service of the USSR. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1943. N 2. P. 91–92 (in Russian).

Erokhin Yu.V., Polenov Yu.A., Shorin A.G. Pavel Ivanovich Preobrazhensky and preobrazhenskite. Izvestiya (Proc.) of the Ural State Mining University. 2020. N 1(57). P. 223–232 (in Russian).

Gerasimov A.P. Andrey Dionisievich Stopnevich. Izvestiva (Proc.) of the Geol. Committee. 1919. Vol. 38. N 4/7. P. 409-427 (in Russian).

Gerasimov A.P. (Ed.) International Geological Congress. XVII session. Excursion to the Caucasus. Black Sea coast. Leningrad, Moscow: Gosgeolizdat, 1937. 96 p. (in Russian).

Grigoriev D.P. In memory of Alexander Pavlovich Gerasimov. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.) 1943. N 2. P. 80-84 (in Russian).

Grigoriev D.P. Our Mineralogical Society in 1942. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1985. N 2. P. 150–154 (in Russian).

In memory of A.P. Gerasimov. «Ural Worker» newspaper. Sverdlovsk. 12.11.1942. N 267 (8189). (in Russian).

In memory of the 150th anniversary of the Mining Institute in Petrograd. Mining J. 1923. N 11. P. 651–764 (in Russian).

Khisamutdinov A.A. Geologist Eduard Anert: «stay as close to the truth as possible». Bull. of Far East Branch of RAS. 2020. N 3. P. 153–161 (in Russian). Khisamutdinov A.A. V.K. Arseniev and people close to him: a portrait of the era. To the 150th

anniversary of the birth of the scientist and traveller. Vladivostok: Dalnauka, 2021. 436 p. (in Russian).

Konstantin Nikolaevich Paffenholtz. 70th anniversary of the birth. Yerevan: Armenian Acad. Sci., 1963. 23 p. (in Russian).

Paffenholtz K.N., Solov'ev S.P. Alexander Pavlovich Gerasimov. To the 100th anniversary of the birth. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1969. N 4. P. 377–385 (in Russian).

Short minutes of the All-Russian Mineralogical Society annual meeting 30 January 1940. Honouring A.P. Gerasimov on the occasion of 25 years of leadership of the Society, 45 years of membership in the Society and 45 years of scientific activity. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 1940. N 2-3. P. 157-166 (in Russian).

Soloviev S.P. All-Union Mineralogical Society and its role in the development of geological sciences. Leningrad: Nauka, 1967. 232 p. (in Russian).

ПОТЕРИ НАУКИ =



ПАМЯТИ ГЕННАДИЯ НИКОЛАЕВИЧА ГАМЯНИНА (1936-2023)

9 декабря 2023 года на 88 году ушел из жизни выдающийся исследователь рудных месторождений Северо-Востока России, Заслуженный деятель науки РФ, Почетный член Минералогического общества, профессор, доктор геолого-минералогических наук, Гамянин Геннадий Николаевич.

Он был лучшим знатоком минералогии рудных месторождений и одним из самых ярких, авторитетных и компетентных ученых-геологов, работающих на Северо-Востоке России – в крае, которому он посвятил более 65 лет своей жизни. Геннадий Николаевич очень много сделал для развития минералогической науки на Востоке России. Он был одним из организаторов в 1976 году Якутского отделения Всесоюзного минералогического общества (ныне Российского минералогического общества), которым впоследствии руководил почти 20 лет, и много сделал для становления Северо-Восточного отделения в Магадане. Известный минералог России, он соавтор открытия новых минералов: мангазеита (2005), фторокронита (2010), арангасита (2012).

Посвятив себя науке, Геннадий Николаевич, после окончания геологического факультета (кафедра минералогии) МГУ им. М.В.Ломоносова, с 1958 года прошел путь от лаборанта до заведующего лабораторией Института геологии Якутского филиала СО АН СССР (ныне Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН), где проработал почти 50 лет, создав дружный и плодотворно работающий коллектив. Последние годы своей активной научной жизни он провел в Москве в ИГЕМ РАН.

Геннадий Николаевич Гамянин, на примере месторождений Северо-Востока Азии, внес существенный вклад в разработку теории рудообразования, в изучение эволюции рудно-магматических систем, минералогии, зональности, и генезиса золото- и сереброрудных месторождений Северо-Востока России, в т.ч. таких крупных как Нежданинское (Au), Сентачан (Au-Sb), Прогноз (Ag-Pb-Zn); обосновал тезис о полихронности и полиформационности крупных и уникальных золотых и серебряных месторождений, создал геолого-генетические модели золотых и сереброоловянных месторождений. Им впервые в регионе разработаны количественные минералогические критерии и показана роль изучения типоморфизма минералов для металлогенического анализа и оценки перспектив золотого оруденения Северо-Востока России; охарактеризованы минералогические признаки крупномасштабных месторождений. Эти результаты внедрены в практику геолого-поисковых работ и служат укреплению минерально-сырьевой базы Дальнего Востока России. Автор и соавтор более 300 научных публикаций, в т.ч. 13 монографий, многие из которых стали настольными книгами и учебными пособиями не только для минералогов, но и для всех, кто занимается исследованиями геологии и генезиса рудных месторождений. Широкий кругозор, пытливый ум снискали ему большое уважение, как в ученом мире геологов России, так и зарубежных коллег. Награжден памятным знаком «300 лет горно-геологической службе России» Министерства природных ресурсов РФ, знаком отличия РС (Я) «Гражданская доблесть», памятной медалью им. ак. М.А. Лаврентьева Президиума СО РАН.

Помимо активной научной деятельности Г.Н. Гамянин принимал большое участие в развитии кадрового потенциала Республики Саха (Якутия). В должности профессора на протяжении многих лет он читал два курса лекций на геологическом факультете ЯГУ (СВФУ им. М.К. Аммосова), им подготовлены три методических пособия. Он был председателем диссертационного совета при ИГАБМ СО РАН (2002–2007 гг.), членом диссертационого совета при СВКНИИ ДВО РАН. Под его руководством защищено 5 кандидатских диссертаций и одна докторская диссертации. Среди его учеников есть и академик РАН.

Г.Н. Гамянин был многогранным, талантливым ученым и чрезвычайно энергичным и жизнерадостным человеком, был очень прост в общении, отличался душевной теплотой, щедро передавал свои знания и мудрое отношение к жизни, у него было много друзей. Он был Учителем! Нам посчастливилось работать с ним, таким он останется в наших сердцах!!! Светлая память!

Президиум РМО, Якутское и Северо-Восточное отделения РМО, друзья, ученики и коллеги