

ЗАПИСКИ
РОССИЙСКОГО
МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО
ОБЩЕСТВА



№ 4 · 2024

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Морфологические особенности и химический состав киновари и метациннабарита из различных россыпей Среднего Урала и их возможные коренные источники <i>А. К. Козин, С. Ю. Степанов, Р. С. Паламарчук, А. В. Корнеев, В. С. Жданова</i>	3
Содержание Bi, Ag, Se и Sb в галените как индикатор зональности золотых проявлений Нижне-Мякитского рудного узла (Магаданская область) <i>И. С. Литвиненко, О. Т. Соцкая</i>	21
Минералы группы чевкинита в дифференцированных интрузиях базит-гипербазитового состава (западный склон Южного Урала) <i>С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, А. А. Шарипова</i>	34
Сантабарбарит из Камыш-Бурунского железорудного месторождения, Крым <i>Ю. Д. Гриценко, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Д. А. Ксенофонов, С. К. Дедушенко, Л. В. Мельчакова, И. П. Большинов</i>	45

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Нейит из Юго-Коневского месторождения (Южный Урал) и его кристаллическая структура <i>И. В. Корняков, А. В. Касаткин, В. В. Гуржий, Р. Шкода, А. М. Кузнецов</i>	63
Модель кристаллической структуры низконатриевого сакрофанита. Проблема идентификации сакрофанита <i>Н. В. Чуканов, Н. В. Зубкова, И. В. Пеков, Д. А. Ксенофонов, Д. Ю. Пуцаровский</i>	90
Рамановская спектроскопия минералов группы бурбанкита <i>М. Ю. Сидоров, А. А. Компанченко, П. Ю. Плечов, Е. Н. Фомина, Е. Н. Козлов</i>	100

ИСТОРИЯ НАУКИ

О кобальтовой минерализации в серебряных рудах Русской Лапландии (Мурманская область) — к 250-летию открытия <i>М. Н. Петровский</i>	117
---	-----

ДИСКУССИЯ, БИБЛИОГРАФИЯ, ОБЗОРЫ

Рецензия на книгу Г. А. Юргенсона «Изумруд, аквамарин, гелиодор...» <i>А. И. Трубачев</i>	134
--	-----





Учредители:
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО

ЖУРНАЛ “ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА”

2024, выпуск 4

Журнал издается под руководством Отделения наук о Земле РАН

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
Ю. Б. МАРИН

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

А. М. Асхабов, Н. С. Бортников, А. И. Брусницын,
А. Б. Вревский, В. К. Гаранин, Н. А. Горячев,
Ю. Л. Гульбин (зам. главного редактора), А. Э. Изох, В. Г. Кривовичев,
С. В. Кривовичев, И. В. Пеков (зам. главного редактора),
П. Ю. Плечов, Д. Ю. Пушаровский, С. З. Смирнов, В. С. Шацкий,
Д. А. Петров (отв. секретарь)

Журнал выходит шесть раз в год
Год издания 157-й

ИСТОРИЯ ЖУРНАЛА В НАЗВАНИЯХ
(THE HISTORY OF THE EDITION IN ITS NAMES)

Первая серия — 1830—1863 гг.:

“Труды Минералогического общества” (т. 1 и 2, 1830 и 1842);
“Schriften der St. Petersburg gestifteten Russisch-Kaiserlichen Gesellschaft für die gesammte Mineralogie”
(Bd 1, Abt. 1 und 2, 1842);
“Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg” (Jahrgangen, 1843—1853);
“Verhandlungen der Kaiserlichen Gesellschaft für die gesammte Mineralogie zu St. Petersburg” (Jahrgangen,
1859—1863).

Вторая серия (“Записки”) — с 1866 г.:

“Записки Императорского Санкт-Петербургского минералогического общества (вторая серия)” (ч. 1—50,
1866—1915);
“Записки Минералогического общества” (ч. 51/1, 1918);
“Записки Российского минералогического общества” (ч. 51/2—61, 1923—1932);
“Записки Всероссийского минералогического общества” (ч. 62—76, 1933—1947);
“Записки Всесоюзного минералогического общества” (ч. 77—120, 1948—1991);
“Записки Всероссийского минералогического общества” (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)
(ч. 121—133, 1992—2004);
“Записки Российского минералогического общества” (ч. 134—..., 2005—...).

**Выборочные статьи журнала “Записки Российского минералогического общества”
по соглашению авторов с компанией Pleiades Publishing, Ltd. публикуются
на английском языке в журнале “Geology of Ore Deposits” Issn 0869-6055,
©Pleiades Publishing, Ltd.**

**Указатели статей в “Записках...” и других периодических изданиях
Минералогического общества (Paper indices in the “Proceedings”
and other periodic editions of the Mineralogical Society):**

1867 (1830—1863), 1885 (1866—1884), 1898 (1885—1895), 1911 (1895—1909), 1960 (1912—1957),
1967 (1958—1966), 1974 (1967—1971), 1977 (1972—1976), 1983 (1977—1981), 1988 (1982—1986),
1999 (1987—1996), 2002 (1997—2001), 2007 (2002—2006), 2012 (2007—2011)

Москва

ООО «Объединённая редакция»

Оригинал-макет подготовлен ООО «ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Морфологические особенности и химический состав киновари и метациннабарита из различных россыпей Среднего Урала и их возможные коренные источники

А. К. Козин, С. Ю. Степанов, Р. С. Паламарчук, А. В. Корнеев, В. С. Жданова 3

Содержание Bi, Ag, Se и Sb в галените как индикатор зональности золотых проявлений Нижне-Мякитского рудного узла (Магаданская область)

И. С. Литвиненко, О. Т. Соцкая 21

Минералы группы чевкинита в дифференцированных интрузиях базит-гипербазитового состава (западный склон Южного Урала)

С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, А. А. Шарипова 34

Сантабарбарит из Камыш-Бурунского железорудного месторождения, Крым

Ю. Д. Гриценко, Л. П. Огородова, М. Ф. Вигасина, Д. А. Ксенофонов, С. К. Дедушенко, Л. В. Мельчакова, И. П. Большиханов 45

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Нейит из Юго-Коневского месторождения (Южный Урал) и его кристаллическая структура

И. В. Корняков, А. В. Касаткин, В. В. Гуржий, Р. Шкода, А. М. Кузнецов 63

Модель кристаллической структуры низконатриевого сакрофанита. Проблема идентификации сакрофанита

Н. В. Чуканов, Н. В. Зубкова, И. В. Пеков, Д. А. Ксенофонов, Д. Ю. Пушаровский 90

Рамановская спектроскопия минералов группы бурбанкита

М. Ю. Сидоров, А. А. Компанченко, П. Ю. Плечов, Е. Н. Фомина, Е. Н. Козлов 100

ИСТОРИЯ НАУКИ

О кобальтовой минерализации в серебряных рудах Русской Лапландии (Мурманская область) — к 250-летию открытия

М. Н. Петровский 117

ДИСКУССИЯ, БИБЛИОГРАФИЯ, ОБЗОРЫ

Рецензия на книгу Г. А. Юргенсона «Изумруд, аквамарин, гелиодор...»

А. И. Трубачев 134

MINERALS AND MINERAL PARAGENESES

Morphological Features and Chemical Composition of Cinnabar and Metacinnabar from Placers of the Middle Urals and Their Possible Lode Sources <i>A. K. Kozin, S. Yu. Stepanov, R. S. Palamarchuk, A. V. Korneev, V. S. Zhdanova</i>	3
Content of Bi, Ag, Se and Sb in Galenite as an Indicator of Zonality of Gold Manifestations of the Nizhne-Myakitsky Ore Cluster (Magadan Region) <i>I. S. Litvinenko, O. T. Sotskaya</i>	21
Minerals of the Chevkinite Group in Differentiated Basic-Ultrabasic Intrusions from Western Slope of the Southern Urals <i>S. G. Kovalev, S. S. Kovalev, A. A. Sharipova</i>	34
Santabarbaraite from the Kamysh-Burunsky Iron Ore Deposit, Crimea <i>Yu. D. Gritsenko, L. P. Ogorodova, M. F. Vigasina, D. A. Ksenofontov, S. K. Dedushenko, L. V. Melchakova, I. P. Bolshiyarov</i>	45

MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY

Neyite from the Yugo-Konevo Deposit (Southern Urals, Russia) and Its Crystal Structure <i>I. V. Korniyakov, A. V. Kasatkin, V. V. Gurzhiy, R. Škoda, A. M. Kuznetsov</i>	63
Crystal Structure Model of Sodium-Depleted Sacrofanite. Problem of the Sacrofanite Identification <i>N. V. Chukanov, N. V. Zubkova, I. V. Pekov, D. A. Ksenofontov, D. Yu. Pushcharovsky</i>	90
Raman Spectroscopy of Burbankite Group Minerals <i>M. Yu. Sidorov, A. A. Kompanchenko, P. Yu. Plechov, E. N. Fomina, E. N. Kozlov</i>	100

HISTORY OF THE SCIENCE

On the Cobalt Mineralization in Silver Ores of the Russian Lapland (Murmansk Region): To the 250th Anniversary of the Discovery <i>M. N. Petrovskiy</i>	117
--	-----

DISCUSSIONS, BIBLIOGRAPHY, REVIEWS

Review on the Book by G. A. Yurgenson “Emerald, Aquamarine, Heliodor...” <i>A. I. Trubachev</i>	134
--	-----

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КИНОВАРИ И МЕТАЦИННАБАРИТА ИЗ РОССЫПЕЙ СРЕДНЕГО УРАЛА И ИХ ВОЗМОЖНЫЕ КОРЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ

© 2024 г. А. К. Козин*, д. чл. С. Ю. Степанов, Р. С. Паламарчук, А. В. Корнеев,
В. С. Жданова

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
территория Ильменский заповедник, Миасс, 456317 Россия
e-mail: kozin@mineralogy.ru

Поступила в редакцию: 21.03.2024 г.

После доработки: 06.05.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

В статье приведены результаты исследования состава и внутреннего строения киновари из отложений трех золотоносных россыпей и делювия коренного рудопоявления ртути на Среднем Урале. Установлены различия в размере и степени окатанности зерен киновари. Киноварь россыпи реки Извёстка отличается от других изученных объектов крупным размером зерен (до 2.5 мм) и высокой степенью окатанности, что в сочетании с низкой механической устойчивостью указывает на расположение коренного источника на небольшом удалении. Выявлены значительные различия в наборе минералов, образующих включения в киновари. Повсеместно распространены включения кварца и кальцита. Самой контрастной относительно других объектов является ассоциация включений в киновари золотоплатиновой россыпи реки Извёстка. Она отличается широким распространением редких минералов системы Zn-Hg-Cd-S , среди которых Cd -содержащий метациннабарит, Zn-Cd -содержащий метациннабарит, Hg -содержащий сфалерит. Впервые обнаружен Cd -содержащий метациннабарит с содержанием кадмия до 19.45 мас. % (0.34 к. ф.), который близок по составу синтезированным фазам (Hg, Cd) S . Совокупность данных о строении и составе киновари не позволяет предположить генетическую принадлежность коренных источников большинства россыпей. Однако типоморфные характеристики и, в особенности, включения редких сульфидов Hg , Cd и Zn в киновари из отложений реки Извёстка указывают на расположение вблизи россыпи коренного источника с золото-ртутным оруденением, схожего с Воронцовским золоторудным месторождением.

Ключевые слова: россыпи, киноварь, метациннабарит, Hg -содержащий сфалерит, система Zn-Hg-Cd-S , золото, коренные источники

DOI: 10.31857/S0869605524040018, **EDN:** PDPMHC

ВВЕДЕНИЕ

Киноварь является одним из распространенных минералов шлиховых ассоциаций россыпных месторождений и проявлений. В пределах Уральского региона этот минерал отмечен в шлихах из множества золотоносных россыпей, расположенных в различных структурно-тектонических зонах.

Киноварь обладает уникальным набором физико-химических характеристик, значительно отличающих ее от прочих типичных минералов шлиховой ассоциации.

С одной стороны, химическая устойчивость киновари и повышенный относительно породообразующих минералов удельный вес обуславливают ее накопление в делювиальных, делювиально-аллювиальных и аллювиальных отложениях совместно с другими минералами тяжелой фракции. С другой стороны, при транспортировке киноварь довольно легко разрушается из-за ее низкой абразивной прочности (Кухаренко, 1961).

Вследствие этого киноварь, в отличие от большинства минералов, распространенных в россыпях и устойчивых в условиях дальней транспортировки, сохраняется лишь на незначительных расстояниях от коренных источников, а следовательно, характеризует области сноса, расположенные в непосредственной близости.

Другой важной особенностью киновари является ее частая генетическая и пространственная связь с золотым оруденением. Киноварь отмечена в составе руд многих месторождений коренного золота Урала (Сазонов и др., 2001), при этом ее собственные месторождения отсутствуют. Такое сочетание физико-химических свойств киновари и часто наблюдаемой парагенетической связи с самородным золотом обуславливают высокое прогнозно-поисковое значение этого минерала для коренных месторождений золота.

Единственным крупным золоторудным месторождением на Урале, на котором доказана пространственная и генетическая связь самородного золота с киноварной минерализацией, является Воронцовское месторождение, залегающее в восточной части Тагильской вулканогенной зоны во флексуре на контакте вулканогенно-осадочных пород и известняков.

Учитывая пространственную и возможную генетическую связь ртутной (киноварной) и золоторудной минерализации, была поставлена цель изучить киноварь из россыпей, формирующихся на структурно-вещественных комплексах, аналогичных по строению Ауэрбаховскому рудному узлу, в структурах которого располагается Воронцовское месторождение. Для сопоставления и выделения типоморфных признаков киновари были изучены шлиховые ассоциации минералов из россыпей, дренирующих области с развитием золото кварцевого и медно-порфирового типов рудной минерализации.

Полученные результаты расширяют представления об использовании киновари в поисковых целях и позволяют прогнозировать обнаружение новых месторождений золота на основании типоморфизма киновари и минералов ртути из россыпных ассоциаций.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РОССЫПЕЙ И РАЙОНОВ ИХ ПИТАНИЯ

Формирование ртутной и золото-ртутной минерализации контролируется литологическими, структурными и тектоническими факторами. На примере месторождений Альмаден (Palero-Fernández et al., 2015), Хайдарканское (Никифоров, 1969), Никитовское (Багатаев, Роговой, 2011), Гал-Хая (Парфенов, Кузьмин, 2001) отчетливо заметны черты геологического строения, определяющие локализацию ртутных и золото-ртутных руд: развитие антиклинальных складок, наличие контактов карбонатных пород с терригенными и вулканогенно-осадочными толщами, высокая степень тектонической нарушенности региона. В пределах Уральской складчатой зоны примером объекта, сочетающего эти факторы, является Воронцовское месторождение, на котором отмечается тесная связь самородного золота с киноварью и другими минералами ртути (Kasatkin et al., 2022). Установлено, что в формировании Воронцовского месторождения важную роль сыграли флюиды, отделившиеся от Ауэрбаховского габбродиорит-гранитового интрузива (Викентьев и др., 2016), следовательно, развитие магматизма среднего и кислого состава также является предпосылкой образования коренных объектов с ртутной минерализацией.

Для минералогического изучения и анализа были выбраны объекты в Тагильской и Восточно-Уральской тектонических зонах (рис. 1, а), в отложениях которых

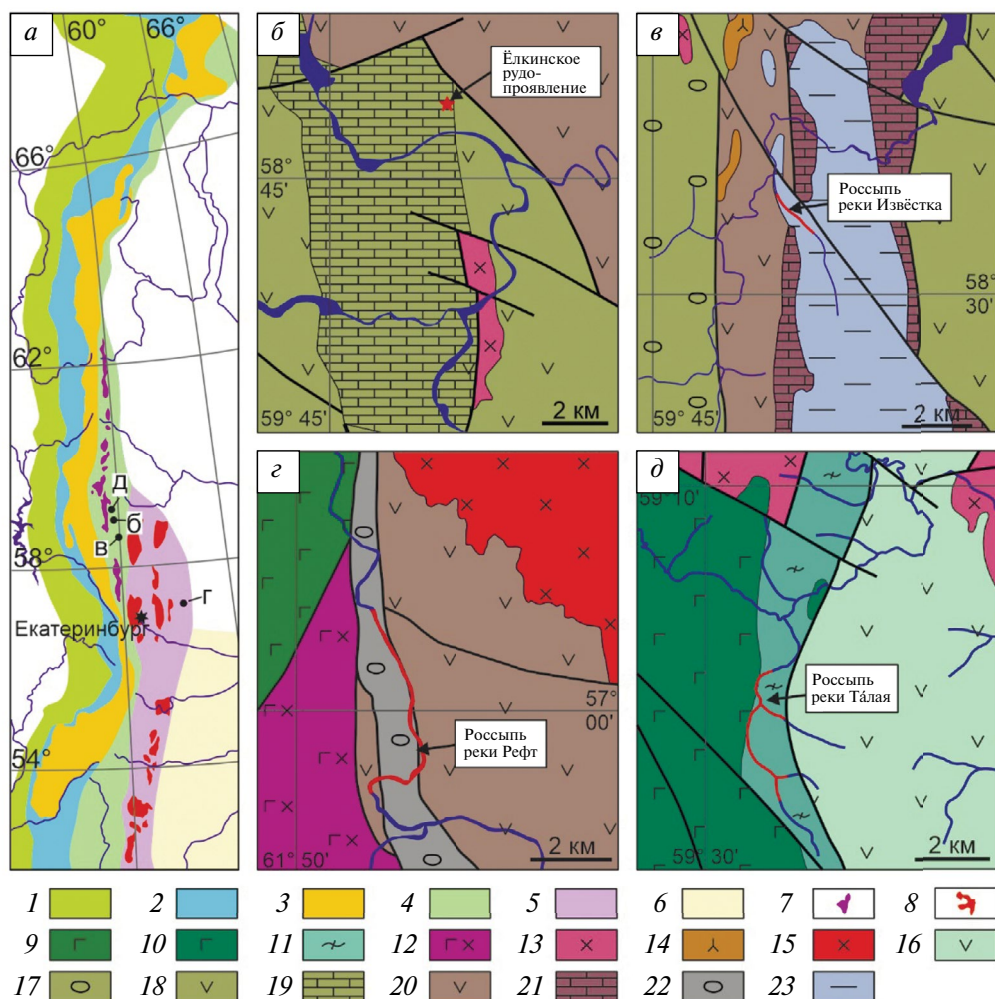


Рис. 1. Тектоническая позиция и геологическое строение районов исследования.

a — схема тектонического районирования Урала по (Пучков, 2010), *б–д* — геологическое строение районов исследования. 1 — Предуральский краевой прогиб, 2 — Западно-Уральская зона, 3 — Центрально-Уральская зона, 4 — Тагило-Магнитогорская зона, 5 — Восточно-Уральская зона, 6 — Зауральская зона, 7 — массивы Платиноносного Пояса, 8 — массивы Главной Гранитной Оси, 9 — вендские габбро дунит-гарцбургит-габбровой формации, 10 — ордовикские габбро дунит-клинопироксенит-габбровой формации, 11 — ордовикские амфиболитизированные долериты и габбро, 12 — силурийские габбродиориты, 13 — силурийские диориты и гранодиориты, 14 — силурийско-девонские сиениты, 15 — девонские диориты и граниты, 16 — ордовикские вулканогенно-осадочные толщи основного состава, 17 — силурийские терригенные породы, 18 — силурийские вулканогенно-осадочные толщи основного состава, 19 — силурийские известняки, 20 — девонские вулканогенно-осадочные толщи основного состава, 21 — девонские известняки, 22 — каменноугольные терригенные породы, 23 — юрские глины.

Fig. 1. Tectonic position and geological structure of the study areas.

a — tectonic zones of the Urals according to (Puchkov, 2010), *б–д* — geological structure of the study areas. 1 — Preuralian foredeep, 2 — West Uralian zone, 3 — Central Uralian zone, 4 — Tagilo-Magnitogorskian zone, 5 — East Uralian zone, 6 — Transuralian zone, 7 — Platinum-bearing Belt massifs, 8 — Main Granitic Axis massifs, 9 — Vendian gabbro of dunite-harzburgerite-gabbro formation, 10 — Ordovician gabbro of dunite-clinopyroxenite-gabbro formation, 11 — Ordovician amphibolized dolerites and gabbro, 12 — Silurian gabbrodiories, 13 — Silurian diorites and granodiorites, 14 — Silurian-Devonian syenites, 15 — Devonian diorites and granites, 16 — Ordovician mafic volcanic and sedimentary rocks, 17 — Silurian terrigenous rocks, 18 — Silurian mafic volcanic rocks, 19 — Silurian limestones, 20 — Devonian mafic volcanic and sedimentary rocks, 21 — Devonian limestones, 22 — Carboniferous terrigenous rocks, 23 — Jurassic clays.

присутствует киноварь: россыпи рек Извёстка и Рефт, делювиальная россыпь вблизи Ёлкинского рудопроявления. Данные водотоки дренируют структурно-вещественные комплексы, сочетающие перечисленные выше черты геологического строения, благоприятные для расположения коренных ртутных и золото-ртутных месторождений. В качестве объекта для сравнения, характеризующего отличающуюся геологическую обстановку, была выбрана россыпь реки Талая.

Ёлкинское проявление киновари располагается в западной части Тагильской островодужной зоны на восточном контакте силурийского Исовского карбонатного массива с вулканогенными толщами именовской свиты (рис. 1, б). В тектоническом отношении рудопроявление расположено на восточном крыле Ёлкинской антиклинали. К югу от рудопроявления расположен Ёлкинский граносиенитовый массив. Строение данной территории весьма схоже с геологической позицией Воронцовского месторождения. Киноварь образует прожилково-вкрапленную минерализацию в брекчированных известняках, сопровождающуюся гематитизацией пород (Корнеев и др., 2023). В ходе работ были опробованы элювиально-делювиальные глинистые отложения с многочисленными валунами известняков (рис. 2, а), перекрывающие рудопроявление.

Россыпь реки Извёстка относится к Мостовской группе россыпей и находится в Тагильской мегазоне в западной части Мостовской депрессии. Территория сложена ранне-средне девонскими известняками, граничащими с силурийско-девонскими вулканогенно-осадочными породами туринской свиты. Вулканиды туринской свиты прорываются штоками сиенитов силурийско-девонского возраста. Палеозойские породы частично перекрыты юрскими глинами лангурской свиты (рис. 1, в). Контакт девонских известняков с вулканогенно-осадочной толщей, а также развитие интрузивов среднего состава определяют сходство геологического строения этой территории с Ауэрбаховским рудным узлом. Россыпь является комплексной золото-платиновой и характеризуется сложным многоуровневым строением. Киноварь сопутствует промышленной благороднометалльной шлиховой минерализации, приуроченной к неогеновым и современным аллювиальным отложениям русловой части (рис. 2, б). Источником платиноидов в россыпи являлось в существенной части хромит-платиновое оруденение Светлоборского массива (Паламарчук, 2023), коренные источники самородного золота и киновари не установлены.

Россыпь реки Рефт расположена в Алапаевско-Сухоложском тектоническом блоке в центральной части Восточно-Уральской мегазоны (Пучков, 2010). Долина реки протягивается с севера на юг вблизи западного контакта ранне-средне девонского Алтынайского гранитоидного массива, прорывающего вулканогенные и осадочные (в том числе карбонатные) породы девона и раннего карбона (рис. 1, г). В породах массива известны проявления меди и молибдена, относимые к порфиоровому типу (Грабежев, Смирнов, 2012). Совокупность этих проявлений объединена в Артёмо-Алтынайский рудный узел, имеющий многочисленные сходные черты со структурно-вещественными комплексами, вмещающими Воронцовское месторождение. В нескольких километрах выше по течению реки Рефт располагается субмеридиональная полоса мелких жильных и прожилково-вкрапленных золото-кварцевых месторождений. Коренные объекты с ртутной минерализацией в районе не известны. Россыпь относится к долинному типу, в приплотиковой части разреза современных аллювиальных отложений выявлено присутствие шлихового золота и киновари (рис. 2, в), однако промышленные содержания на данный момент не установлены.

Россыпь реки Талая входит в состав золотоносных россыпей Мурзинской группы. В тектоническом отношении она расположена в Тагильской вулканической зоне, ее геологическая позиция отлична от остальных исследуемых объектов (рис. 1, д). Россыпь находится в пределах протяженной полосы позднеордовикских амфиболитов мариинского метаморфического комплекса и раннесилурийских вулканидов кабанской

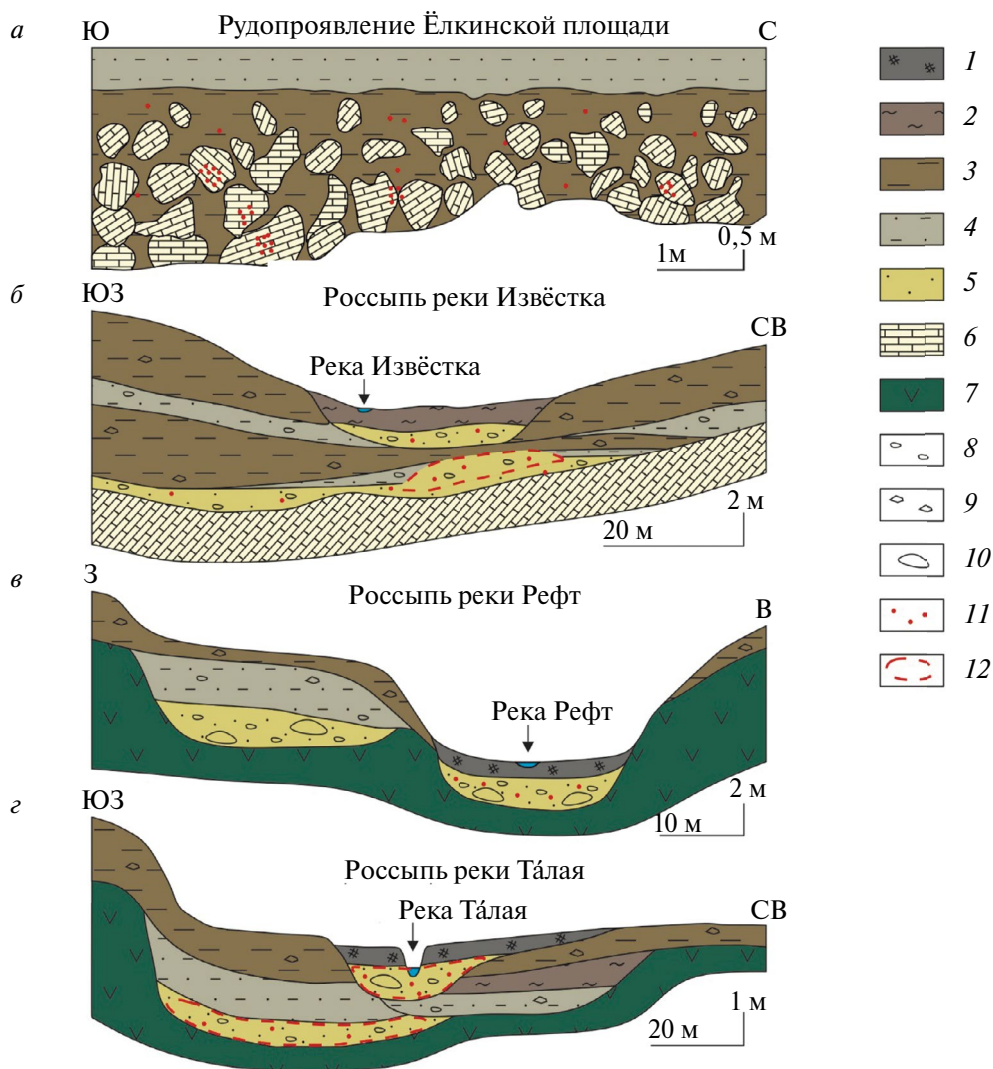


Рис. 2. Геолого-литологические разрезы россыпей.

а — Ёлкинское рудопоявление ртути, *б* — россыпь реки Извёстка, *в* — россыпь реки Рефт, *г* — россыпь реки Талая, 1 — торфа, 2 — илы, 3 — глины, 4 — суглинки, 5 — супеси и пески, 6 — известняки, 7 — вулканогенно-осадочные породы, 8 — галька, 9 — щебень, 10 — валуны, 11 — киноварь, 12 — отложения с промышленными содержаниями золота и платиноидов.

Fig. 2. Geological sections of placers.

a — Yolkinskoe mercury occurrence, *б* — Izvyostka River placer, *в* — Reft River placer, *г* — Talaya River placer, 1 — peat, 2 — silt, 3 — clay, 4 — loam, 5 — sandy loam and sand, 6 — limestone, 7 — volcanic rocks, 8 — pebbles, 9 — breakstone, 10 — boulders, 11 — cinnabar, 12 — commercial content of gold and platinum group metals.

свиты. Вулканыты вмещают множество комагматичных субвулканических образований риодацитов и долеритов. С востока территория ограничена Павдинским базитовым массивом, а с севера — Каменским диоритовым интрузивом. Киноварь обнаружена в золотоносных четвертичных и неогеновых аллювиальных отложениях в долине реки Талая, представленных супесями и песками с небольшим количеством гальки (рис. 2, г).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Промытые до черного шлиха пробы высушивались, после чего из них были извлечены зерна киновари. Киноварь была изучена с помощью бинокулярного микроскопа, после чего зерна были смонтированы в шайбы, а их поверхность отшлифована. Плоские срезы были изучены с применением поляризационного микроскопа и сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 (РЦ «Геомодель» СПбГУ, аналитик В. В. Шиловских). Состав минералов проанализирован с помощью микроанализатора Cameca SX100 (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, аналитик В. А. Булатов) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе зонда 10 и 40 нА с использованием кристалл-анализаторов TAP, LPET, PET, LLIF, LIF. В качестве стандартов использовались: пирит (для анализа содержания Fe и S), HgTe (Hg, Te), ZnS (Zn), CdS (Cd), PbS (Pb), InAs (As). Время накопления импульсов в максимуме пика — 10 с, время накопления фонового сигнала слева и справа от анализируемой линии — 5 с. Всего изучено более 150 зерен киновари.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Размер и морфологические особенности киновари. Изученные зерна киновари значительно различаются по размеру и форме. В шлихах из россыпей рек Рефт и Талая, а также Ёлкинского рудопоявления широко распространены мелкие зерна размером 100—150 мкм, максимальный размер индивидов достигает 200 мкм. Форма зерен сложная, угловатая с многочисленными сколами, редко наблюдаются элементы кристаллографической огранки, при этом индивиды окатаны очень слабо (рис. 3, а–в). Существенно отличается киноварь из отложений россыпи реки Извёстка. Размер зерен варьирует от 0.5 до 2.5 мм с преобладанием класса крупности 1—2 мм. Характерной чертой является высокая степень окатанности киновари, реже встречаются средние и слабо окатанные индивиды (рис. 3, г). Форма зерен преимущественно слабо удлиненная, овальная. На поверхности часто отмечаются пленки и примазки черного и темно-коричневого цветов, сложенные метациннабаритом.

Химический состав киновари всех изученных объектов весьма схож (табл. 1). Характерной чертой является выдержанность состава во всех проанализированных зернах, вариации содержания серы и ртути не превышают 0.7 мас. %. Важно отметить значительное отклонение состава от теоретического, повсеместно в киновари наблюдается недостаток ртути на уровне 0.05—0.08 к. ф. Примеси в составе киновари обнаружены не были.

Таблица 1. Химический состав киновари, мас. %

Table 1. Chemical composition of cinnabar, wt %

Объект	S	Hg	Формула
река Рефт	$\frac{14.63 - 15.07}{14.80}$	$\frac{84.93 - 85.37}{85.20}$	$\text{Hg}_{0.92}\text{S}_{1.00}$
река Извёстка	$\frac{14.42 - 15.15}{14.75}$	$\frac{84.85 - 85.58}{85.25}$	$\text{Hg}_{0.92}\text{S}_{1.00}$
Ёлкинское рудопоявление	$\frac{14.55 - 14.92}{14.76}$	$\frac{85.08 - 85.45}{85.24}$	$\text{Hg}_{0.92}\text{S}_{1.00}$
река Талая	$\frac{14.32 - 14.56}{14.46}$	$\frac{84.93 - 85.68}{85.54}$	$\text{Hg}_{0.95}\text{S}_{1.00}$

Примечание. Формулы рассчитаны на 1 атом серы. В знаменателе указаны границы изменения содержания элемента, в знаменателе — среднее содержание.

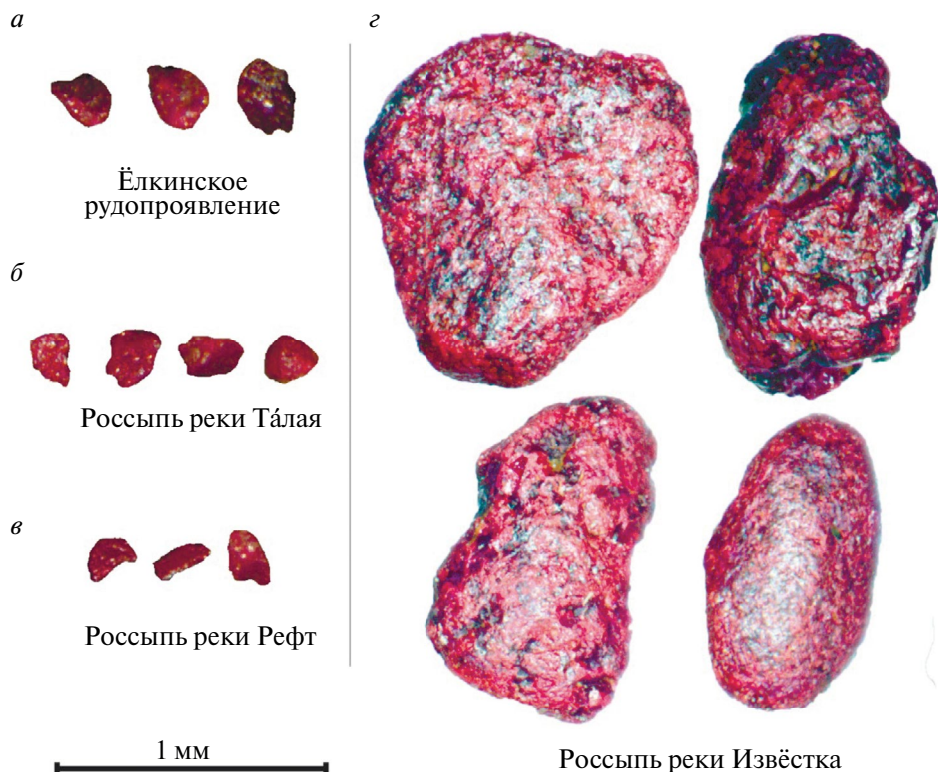


Рис. 3. Фотографии зерен киновари из отложений: *а* — элювиально-делювиальных Ёлкинского рудопроявления, *б* — аллювиальных реки Талая, *в* — аллювиальных реки Рефт, *з* — аллювиальных реки Извёстка.

Fig. 3. Photographs of cinnabar grains from various deposits: *a* — eluvium and diluvium of Yolkinskoye mercury occurrence, *б* — Talaya River alluvium, *в* — Reft River alluvium, *з* — Izvyostka River alluvium.

Ассоциации минералов, образующих микровключения в киновари, в исследованных объектах отличаются (табл. 2). Общим для всех изученных ассоциаций являются кварц, образующий округлые, реже огранные включения (рис. 4, *в*). Широко распространены кальцит и гематит (рис. 4, *в*), среди сульфидов наиболее часто встречается пирит (рис. 4, *а*). Характерной особенностью киновари из россыпи реки Рефт являются включения хлорита, пирита и халькопирита. Отличительной чертой ассоциации включений киновари из отложений реки Талая является отсутствие сульфидов и относительно большое разнообразие силикатных минералов, представленных диопсидом, эпидотом, альбитом и титанитом (рис. 4, *з*). Киноварь из делювия Ёлкинского рудопроявления выделяется малым количеством включений ограниченного набора минералов.

Самой контрастной относительно других объектов является ассоциация включений в киновари золотоплатиновой россыпи реки Извёстка. Она отличается широким распространением редких минералов системы Zn-Hg-Cd-S , среди которых выделяются Zn-Cd -содержащий метациннабарит, Cd -содержащий метациннабарит и Hg -содержащий сфалерит. Данный парагенезис минералов был изучен наиболее детально.

Zn-Cd -содержащий метациннабарит образует многочисленные удлинённые включения размером от 5 до 100 мкм, обладающие сложным ограничением с отчётливыми неровными границами со вмещающей киноварью (рис. 5, *а*). Реже встречаются овальные вытянутые зерна со сглаженными краями размером 10–20 мкм, вокруг которых

Таблица 2. Ассоциации минералов-включений в киновари**Table 2.** Assemblages of mineral inclusions in cinnabar

Объект	Минералы включений			
	Оксиды	Силикаты	Сульфиды	Другие
Река Талая	Кварц Гематит	Диопсид Эпидот Альбит Титанит	—	Кальцит
Ёлкинское рудопроявление	Кварц	—	Пирит	Кальцит
Река Извёстка	Кварц Гематит	Мусковит	Пирит Халькопирит Zn-Cd-содержащий метациннабарит Cd-содержащий метациннабарит Hg-содержащий сфалерит	Кальцит Апатит
Река Рефт	Кварц Гематит	Хлорит	Пирит Халькопирит	Кальцит

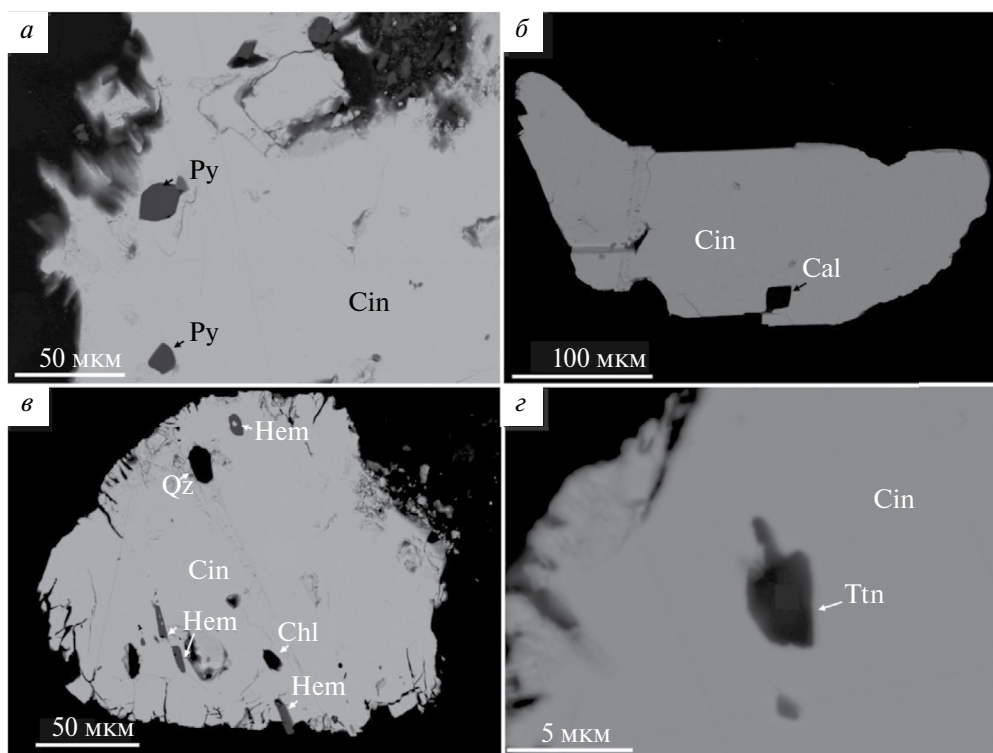


Рис. 4. Включения минералов в киновари. *a, б* — делювиальные отложения Ёлкинского рудопроявление, *в* — россыпь реки Рефт, *г* — россыпь реки Талая. Qz — кварц, Cal — кальцит, Ttn — титанит, Cin — киноварь, Py — пирит, Hem — гематит.

Fig. 4. Mineral inclusions in cinnabar. *a, б* — eluvium and diluvium of Yolkinskoe mercury occurrence, *в* — Reft River alluvium, *г* — Talaya River alluvium placer. Qz — quartz, Cal — calcite, Ttn — titanite, Cin — cinnabar, Py — pyrite, Hem — hematite.

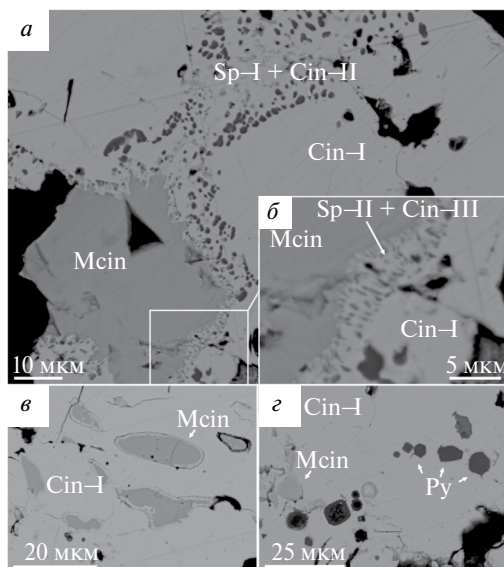


Рис. 5. Включения минералов в киновари из россыпи реки Извёстка. Cin — киноварь, Mcin — метациннабарит, Sp — сфалерит, Py — пирит.

Fig. 5. Mineral inclusions in cinnabar from Izvyostka River placer. Cin — cinnabar, Mcin — metacinnabar, Sp — sphalerite, Py — pyrite.

образуется кайма шириной в первые мкм (рис. 5, в), сложенная киноварью с примесью Zn (до 2.21 мас. %) или Cd (до 1.5 мас. %). Zn-Cd-содержащий метациннабарит характеризуется значительными вариациями состава (табл. 3) и высокими содержаниями Cd (0.11—0.23, среднее 0.17 к. ф.) и Zn (0.17—0.32, среднее 0.25 к. ф.). В нескольких зернах обнаружена примесь Fe (0.22—0.44 мас. %, 0.01 к. ф.). На сумму Zn+Cd приходится от 0.32 до 0.50 к. ф., среднее значение 0.42 к. ф.

Включения Cd-содержащего метациннабарита представлены угловатыми индивидами размером 40—100 мкм, рассеянными в матрице киновари. Вариации химического состава незначительны (табл. 3). Основной примесью является Cd (18.56—19.45 мас. %, 0.32—0.34 к. ф.), в меньших количествах установлен Zn (1.69—1.83 мас. %, 0.05—0.06 к. ф.).

Для включений ртутистого сфалерита установлены две морфологические разновидности. К первой разновидности отнесены округлые и слабо удлиненные зерна размером 2—10 мкм, редко имеющие частичное кристаллографическое ограничение, образующие скопления в матрице киновари (рис. 5, а). Химический состав ртутистого сфалерита первого типа характеризуется высоким содержанием Hg (13.14—25.77 мас. %, 0.07—0.15 к. ф.) и небольшой примесью Cd (0.59—2.06 мас. %, 0.1—0.2 к. ф.). В одном зерне выявлено присутствие Fe в количестве 0.19 мас. % (табл. 3).

Вторая разновидность ртутистого сфалерита представлена мелкими 1—2 мкм удлиненными зернами, слагающими вместе с киноварью каймы средней шириной 5 мкм вокруг зерен Zn-Cd-содержащего метациннабарита. Эти индивиды растут перпендикулярно границе киновари и метациннабарита внутрь последнего (рис. 5, б). Ввиду малого размера включений ртутистого сфалерита второго типа получить достоверные составы данного минерала не удалось, однако можно отметить присутствие в составе Hg и примеси Cd.

Таблица 3. Химический состав минералов системы Zn–Hg–Cd–S, образующих включения в киновари из золотоплатиновой россыпи реки Извѣстка, мас. %
Table 3. Chemical composition of mineral inclusions of the Zn–Hg–Cd–S system in cinnabar from the gold-platinum Izvyostka River placer, wt %

№ п/п	S	Fe	Zn	Cd	Hg	Сумма	Формула
1	16.44	–	1.79	18.71	62.95	99.89	$(\text{Hg}_{0.61}\text{Cd}_{0.35}\text{Zn}_{0.05})_{0.98}\text{S}_{1.00}$
2	16.27		1.83	18.61	63.27	99.97	$(\text{Hg}_{0.62}\text{Cd}_{0.33}\text{Zn}_{0.06})_{1.01}\text{S}_{1.00}$
3	16.15		1.71	19.45	62.68	100.00	$(\text{Hg}_{0.62}\text{Cd}_{0.34}\text{Zn}_{0.05})_{1.01}\text{S}_{1.00}$
4	15.95		1.69	18.77	63.49	99.92	$(\text{Hg}_{0.64}\text{Cd}_{0.34}\text{Zn}_{0.05})_{1.03}\text{S}_{1.00}$
5	16.08		1.70	18.56	63.63	99.97	$(\text{Hg}_{0.59}\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.20})_{0.99}\text{S}_{1.00}$
6	17.21		7.14	12.09	63.56	100.00	$(\text{Hg}_{0.58}\text{Cd}_{0.23}\text{Zn}_{0.19})_{1.00}\text{S}_{1.00}$
7	17.18		6.56	13.69	62.56	99.99	$(\text{Hg}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.19})_{1.09}\text{S}_{1.00}$
8	16.00		8.03	10.54	65.41	99.98	$(\text{Hg}_{0.63}\text{Zn}_{0.28}\text{Cd}_{0.15})_{1.06}\text{S}_{1.00}$
9	16.50		9.56	8.94	64.91	99.90	$(\text{Hg}_{0.59}\text{Zn}_{0.32}\text{Cd}_{0.16})_{1.07}\text{S}_{1.00}$
10	16.93		11.18	9.37	62.57	100.05	$(\text{Hg}_{0.56}\text{Zn}_{0.27}\text{Cd}_{0.15})_{0.98}\text{S}_{1.00}$
11	17.85		9.93	9.66	62.51	99.93	$(\text{Hg}_{0.58}\text{Zn}_{0.31}\text{Cd}_{0.14})_{1.03}\text{S}_{1.00}$
12	17.26		10.82	8.76	63.10	99.94	$(\text{Hg}_{0.61}\text{Zn}_{0.31}\text{Cd}_{0.14})_{1.06}\text{S}_{1.00}$
13	16.75		10.50	8.49	64.14	99.88	$(\text{Hg}_{0.61}\text{Zn}_{0.31}\text{Cd}_{0.14})_{1.06}\text{S}_{1.00}$
14	16.31		8.23	10.97	64.46	99.97	$(\text{Hg}_{0.63}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.19})_{1.07}\text{S}_{1.00}$
15	17.28	0.44	8.94	6.54	66.85	100.04	$(\text{Hg}_{0.62}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.11}\text{Fe}_{0.01})_{0.99}\text{S}_{1.00}$
16	16.64	0.22	9.69	7.90	65.51	99.97	$(\text{Hg}_{0.62}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.11}\text{Fe}_{0.01})_{1.07}\text{S}_{1.00}$
17	15.47	0.29	6.57	5.85	71.76	99.94	$(\text{Hg}_{0.63}\text{Zn}_{0.29}\text{Cd}_{0.14}\text{Fe}_{0.01})_{1.07}\text{S}_{1.00}$
18	18.72	–	9.53	11.03	60.72	100.00	$(\text{Hg}_{0.74}\text{Zn}_{0.21}\text{Cd}_{0.11}\text{Fe}_{0.01})_{0.99}\text{S}_{1.00}$
19	18.08		9.05	9.85	63.02		$(\text{Hg}_{0.52}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.17})_{0.94}\text{S}_{1.00}$
20	18.50		8.40	10.31	62.79		$(\text{Hg}_{0.56}\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.16})_{0.97}\text{S}_{1.00}$
21	17.42		11.11	11.39	60.08		$(\text{Hg}_{0.54}\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.16})_{0.92}\text{S}_{1.00}$
22	18.26		8.25	12.17	61.33	100.01	$(\text{Hg}_{0.55}\text{Zn}_{0.31}\text{Cd}_{0.19})_{1.05}\text{S}_{1.00}$
23	17.49		8.23	9.94	64.33	99.99	$(\text{Hg}_{0.54}\text{Zn}_{0.22}\text{Cd}_{0.19})_{0.95}\text{S}_{1.00}$
24	17.85		8.70	10.09	61.65	98.29	$(\text{Hg}_{0.59}\text{Zn}_{0.23}\text{Cd}_{0.16})_{0.98}\text{S}_{1.00}$
25	18.51		11.00	8.45	62.03	99.99	$(\text{Hg}_{0.55}\text{Zn}_{0.24}\text{Cd}_{0.16})_{0.95}\text{S}_{1.00}$
26	17.82		6.10	12.17	63.92	100.01	$(\text{Hg}_{0.54}\text{Zn}_{0.29}\text{Cd}_{0.13})_{0.96}\text{S}_{1.00}$
27	18.01		7.09	12.67	62.24		$(\text{Hg}_{0.57}\text{Cd}_{0.19}\text{Zn}_{0.17})_{0.93}\text{S}_{1.00}$
28	18.27		8.23	12.89	60.61	100.00	$(\text{Hg}_{0.55}\text{Cd}_{0.20}\text{Zn}_{0.19})_{0.94}\text{S}_{1.00}$
29	18.65		9.89	10.56	60.90		$(\text{Hg}_{0.53}\text{Cd}_{0.22}\text{Zn}_{0.20})_{0.95}\text{S}_{1.00}$
30	28.43	0.19	52.29	1.40	17.67	99.98	$(\text{Hg}_{0.52}\text{Cd}_{0.26}\text{Zn}_{0.16})_{0.94}\text{S}_{1.00}$
31	28.19	–	52.32	1.33	17.92	99.76	$(\text{Zn}_{0.90}\text{Hg}_{0.10}\text{Cd}_{0.01})_{1.01}\text{S}_{1.00}$
32	29.33		50.76	1.90	18.02	100.01	$(\text{Zn}_{0.91}\text{Hg}_{0.10}\text{Cd}_{0.01})_{1.02}\text{S}_{1.00}$
33	28.54		48.35	2.06	18.98	97.93	$(\text{Zn}_{0.85}\text{Hg}_{0.10}\text{Cd}_{0.02})_{0.97}\text{S}_{1.00}$
34	28.26		49.05	0.59	21.61	99.51	$(\text{Zn}_{0.83}\text{Hg}_{0.11}\text{Cd}_{0.02})_{0.96}\text{S}_{1.00}$
35	29.38		50.67	1.09	18.85	99.99	$(\text{Zn}_{0.85}\text{Hg}_{0.12}\text{Cd}_{0.01})_{0.97}\text{S}_{1.00}$
36	29.68		55.31	1.87	13.14	100.00	$(\text{Zn}_{0.85}\text{Hg}_{0.10}\text{Cd}_{0.01})_{0.96}\text{S}_{1.00}$
37	26.91		46.46	0.86	25.77		$(\text{Zn}_{0.91}\text{Hg}_{0.07}\text{Cd}_{0.02})_{1.00}\text{S}_{1.00}$

Примечание. 1–5 – Cd-содержащий метациннабарит, 6–29 – Zn-Cd-содержащий метациннабарит, 30–37 – Hg-содержащий сфалерит. Формулы рассчитаны на 1 атом серы. Анализы 1–17, 30, 31 выполнены на микрозондовом анализаторе Samex SX100 (ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН); 18–29, 32–37 – на СЭМ Hitachi S-3400N с ЭДС спектрометром Oxford Instruments X–Max 20 (РЦ «Геоомодель» СПбГУ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование особенностей формы и внутреннего строения киновари из четырех россыпей позволило выделить сходства и различия киновари различных районов. При этом наибольшие отличия установлены для киновари из россыпи реки Извёстка. Анализ установленных типоморфных характеристик киновари позволяет сделать предположения о генетической принадлежности ее коренных источников.

Первой особенностью, которая отчетливо выделяет киноварь из россыпи реки Извёстка, является относительно крупный размер зерен. Индивиды из других изученных объектов на порядок меньше. При этом зерна из россыпей рек Та́лая и Рефт, а также делювиальных отложений Ёлкинского рудопоявления характеризуется слабой степенью окатанности, что указывает на расположение коренных источников в непосредственной близости и минимальный перенос. Напротив, киноварь реки Извёстка окатана средне или хорошо. Как указывалось выше, одной из главных характеристик, определяющих поведение киновари при перемещении в рыхлых склоновых отложениях и водных потоках, является ее низкая абразивная устойчивость. Легкость разрушения индивидов в результате механического воздействия частиц более твердых минералов делает невозможной транспортировку киновари на большие расстояния. Скорость механического разрушения этого минерала в поверхностных обстановках наглядно видна на примере золотых россыпей в Новой Зеландии (Youngson et al., 2002), в которых при переносе зерен водотоками менее чем на 3 км их средний размер уменьшается от 1 см до 0.25 мм. Сочетание крупного размера и высокой степени окатанности киновари из отложений реки Извёстка позволяет предполагать расположение коренного источника киновари на незначительном удалении от россыпи, вероятно, на расстоянии первых километров. В россыпи реки Извёстка преобладают хорошо окатанные сильно уплощенные золотины, однако встречаются и слабо окатанные индивиды, срастающиеся с кварцем. Такие различия могут быть объяснены существованием нескольких коренных источников золота, расположенных как вблизи россыпи, так и на значительном удалении. Данный факт позволяет предположить пространственное совмещение ртутной и золотой минерализации на небольшом расстоянии от россыпи реки Извёстка.

Химический состав киновари всех изученных объектов схож и лишен примесных компонентов, следовательно, он не может быть использован в качестве типоморфного признака. Намного более информативными являются минералы, находящиеся во включениях. Ассоциации включений в киновари из россыпей рек Та́лая, Рефт и Ёлкинского рудопоявления различны и, вероятно, отражают особенности минералообразующей среды. Однако они состоят из распространенных гидротермальных минералов, образующихся в широких пределах составов, температур и других физических характеристик растворов, что затрудняет их интерпретацию.

Отдельного внимания заслуживает ассоциация включений в киновари россыпи реки Извёстка, представленная сульфидами Hg, Cd и Zn. В системе Zn–Hg–Cd–S установлены сложные изоморфные взаимоотношения крайних членов и сосуществование нескольких полиморфных фаз (Васильев, 2011). Метациннабарит является высокотемпературной кубической полиморфной модификацией киновари, входящей в состав рудных ассоциаций ртутных и золото-ртутных месторождений. Особенности структуры кристаллической решетки метациннабарита позволяют ему, в отличие от киновари, вмещать большое количество изоморфных примесей Zn, Cd и Fe. Эксперименты в системе Hg–S (Potter, Barnes, 1970; Sharma et al., 1993) показали, что при давлении 1 бар метациннабарит стабилен при температурах выше 315–345 °C, а вариации нижней границы температуры стабильности зависят от множества физико-химических параметров. Повышение фугитивности серы вызывает понижение температуры полиморфного превращения, при этом с ростом давления температура превращения повышается (Таусон, Абрамович, 1980). Вхождение изоморфных примесей

Zn, Fe и других элементов в структуру метациннабарита делает его стабильным при более низких температурах (200–250 °C) (Таусон и др., 1983). Зависимость от стольких параметров затрудняет использование метациннабарита в качестве надежного геотермометра (Biagoni et al., 2017). Для метациннабарита, обнаруженного в отложениях реки Извёстка, определение условий формирования осложняется изоморфизмом в четырехкомпонентной системе Zn–Hg–Cd–S, для которой практически отсутствуют экспериментальные исследования и невозможно оценить влияние одновременного присутствия примесей Cd и Zn. Тем не менее набор минералов-включений в кинувари, в первую очередь — метациннабарита и ртутистого сфалерита, указывает на то, что ртутная минерализация коренного источника россыпи реки Извёстка образовалась при температурах, повышенных относительно температур флюидов, формирующих классические объекты ртутной формации (Металлогения... 1976).

В литературе относительно часто встречаются упоминания Zn-содержащего метациннабарита (Груздев, 1975; Dini et al., 1995; Biagoni et al., 2017; Xiao Wang et al., 2023). Намного реже встречается Cd-содержащая его разновидность, для которой известно всего шесть местонахождений на Рудном Алтае, в Таджикистане и Киргизии (Васильев, 1966; Безуглый, 1975; Васильев, Гречищева, 1997; Гаськов и др., 2006). При этом метациннабарит, одновременно содержащий большое количество Zn и Cd, суммарно сопоставимое с содержанием Hg по количеству атомов, обнаружен только в рудах Мурзинского золотоносного месторождения на Алтае. Из шести известных местонахождений Zn-Cd-содержащего метациннабарита золоторудная минерализация выявлена только на этом объекте, остальные месторождения и рудопроявления являются собственно ртутными. Обнаруженный в ходе данного исследования Zn-Cd-содержащий метациннабарит наиболее близок к составу метациннабарита Мурзинского месторождения и является второй находкой этого минерала с таким большим одновременным содержанием Cd и Zn. Это месторождение относится к золото-медно-ртутной рудной формации, примеры которой известны и в пределах Тагильской островодужной зоны. К ним относятся месторождения Лялинское, Травянское и несколько других, располагающиеся вдоль Серовского-Маукского разлома близ городов Североуральск и Красноуральск, связанные с небольшими девонскими интрузивами верхнелобвинского габбро-диорит-гранодиоритового комплекса и залегающие в силурийских вулканогенных толщах (Мурзин, Сазонов, 1995). Сравнение ряда месторождений позволило установить в пределах комплекса вертикальную геохимическую зональность, проявленную в снижении количества кинувари в рудах, увеличении примеси Cd и уменьшению примеси Hg в сульфидах от верхних частей рудно-метасоматической колонны к нижним. В рудах Травянского месторождения, относимого к средней части, отмечено присутствие сфалерита, содержащего примеси Cd (1.4–4.6 мас. %) и Hg (1.0–1.3 мас. %), для Лялинского месторождения, расположенного в верхней части рудно-метасоматической колонны, эти значения меняются на 0.2–0.3 мас. % Cd и 17.1–20.5 мас. % Hg (Огородников и др., 2001). Ассоциация редких сульфидов Zn, Cd, Hg и геологическая обстановка позволяют предположить, что источником кинувари и, возможно, самородного золота в россыпи реки Извёстка послужил объект золото-медно-ртутной рудной формации. Особенности химического состава ртутистого сфалерита наиболее близки к выявленным в сфалерите Лялинского месторождения. Данный факт указывает на то, что предполагаемое оруденение может быть схоже с рудами Лялинского месторождения и формировалось в верхней части рудно-метасоматической колонны, а следовательно, должно сопровождаться кварц-альбит-серицитовыми околорудными изменениями (Огородников и др., 2001).

Другим объектом для сравнения может послужить Воронцовское месторождение, которое является самым крупным в Тагильской зоне золоторудным объектом с широко проявленной ртутной минерализацией. Характерной чертой рудных парагенезисов Воронцовского месторождения является разнообразие ртутных и ртутьсодержащих

минералов, среди которых установлены: киноварь, метациннабарит с повышенным содержанием Zn (до 15.0 мас. %) и небольшой примесью Mn, сфалерит с примесью Hg (до 23.1 мас. %), Mn (до 5.2 мас. %) и Cd (до 1.3 мас. %) и другие минералы (Степанов и др., 2017; Kasatkin et al., 2022). Данная ассоциация минералов в значительной мере схожа с ассоциацией микровключений в киновари из отложений россыпи реки Извёстка, в частности близко содержание Zn в метациннабарите и Cd и Hg в сфалерите. При этом Воронцовское месторождение отличается примесью Mn в минералах системы Zn–Hg–Cd–S, источником Mn в рудах, вероятно, являлись вмещающие вулканогенные породы (Викентьев и др., 2016). Важно отметить сходство геологического строения района Воронцовского месторождения и области питания россыпи реки Извёстка. В обоих случаях наблюдается контакт известковых и вулканогенно-осадочных толщ девонского возраста, большая степень тектонической нарушенности, развитие вулканизма среднего состава. Близость минеральных парагенезисов ртутных и ртуть-содержащих минералов, установленных в россыпи реки Извёстка и на Воронцовском золоторудном месторождении, в совокупности со схожей геологической позицией этих объектов может свидетельствовать о формировании россыпи реки Извёстка за счет коренного объекта аналогичного Воронцовскому месторождению.

Еще одним редким минералом ассоциации включений в киновари отложений реки Извёстка является Cd-содержащий метациннабарит, в котором содержание кадмия намного превышает содержание цинка. Максимальное содержание Cd в метациннабарите, установленное при изучении минерализации рудопрооявления Уланду (Горный Алтай), составляло 15.80 мас. % (Васильев, 2011). В результате экспериментальных работ был синтезирован метациннабарит с большим содержанием Cd: 16.72, 18.22, 22.78 мас. % (Rittner, Schulman, 1943; Kremheller et al., 1960; Charbonnier, Murat, 1974). Столь значительная разница составов синтезированного и природного метациннабарита была объяснена несовпадением физико-химических условий проведения экспериментами с реальными условиями формирования руд. Найденный в киновари реки Извёстка метациннабарит содержит Cd в концентрации до 19.45 мас. %, что является максимальным установленным значением на данный момент. Эти содержания довольно близки к полученным в результате синтеза минералов, что расширяет представления об условиях формирования ртутной минерализации и границах изоморфизма в природных системах Zn–Hg–Cd–S.

Коронарные структуры вокруг индивидов метациннабарита и участки, сложенные киноварью с рассеянными в ней включениями ртутистого сфалерита, имеют важное генетическое значение. Схожие структуры описаны на многих месторождениях мира (Груздев, 1975; Vostor et al., 1987; Dini et al., 1995). Существует различные точки зрения на природу подобных образований. Для агрегатов метациннабарита, киновари и ртутистого сфалерита месторождения Нью-Идрия был предложен механизм полиморфного превращения метациннабарита в агрегат практически чистой киновари и сфалерита в результате диффузии в твердой фазе (Vostor, 1976). Эта точка зрения подтверждается экспериментальной фазовой диаграммой системы Hg–Zn–S (Таусон и др., 1983). Альтернативное объяснение предполагает образование описанных структур в результате одновременного растворения кристаллизовавшегося метациннабарита и отложения смеси киновари и ртутистого сфалерита под действием растворов пониженной температуры (Xiao Wang et al., 2023). Присутствие двух морфологических разновидностей сфалерита и образование как кайм, так и крупных участков, полностью сложенных агрегатом киновари и Hg-содержащего сфалерита, позволяет предположить участие обоих процессов преобразования метациннабарита. Возможность сочетания двух описанных механизмов допускается и другими исследователями (Dini et al., 1995). В таком случае, для описанных ассоциаций и структур можно предположить следующие этапы формирования. В начале минералообразования из растворов повышенных температур кристаллизовался Zn–Cd-содержащий метациннабарит и киноварь—I (рис. 6, а).

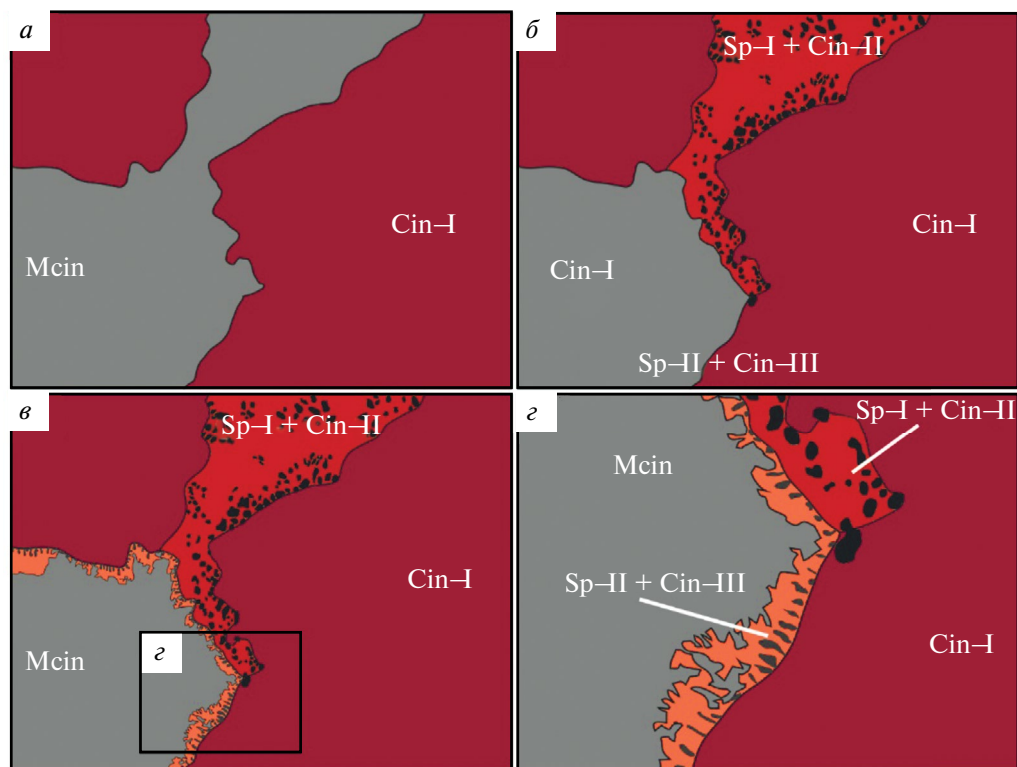


Рис. 6. Последовательность формирования структур внутреннего строения киновари из россыпи реки Извѣстка. Cin — киноварь, Mcin — метациннабарит, Sp — сфалерит, Py — пирит.

Fig. 6. Stages of the internal structure formation of cinnabar from Izvyostka River placer. Cin — cinnabar, Mcin — metacinnabar, Sp — sphalerite, Py — pyrite.

В дальнейшем, по мере остывания растворов, они при взаимодействии с метациннабаритом вызвали его замещение агрегатом киновари—II и ртутистого сфалерита—I, образовавших крупные участки (рис. 6, б). Позже в результате твердофазной диффузии на контактах сохранившегося метациннабарита с киноварью—I и киноварью—II происходило его полиморфное преобразование и формирование коронарных структур киновари—III и сфалерита—II, ориентированного внутрь метациннабарита перпендикулярно границам фаз (рис. 6, в, з). Метастабильное состояние метациннабарита, наблюдаемое в киновари из россыпи реки Извѣстка, может быть объяснено большим количеством изоморфных примесей, что наблюдается как в экспериментальных исследованиях (Ohmiya, 1974; Таусон, Абрамович 1980), так и в природных образцах (Xiao Wang et al., 2023).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальные минералогические исследования киновари из рыхлых отложений различных объектов Среднего Урала выявили различия ее типоморфных признаков. Киноварь россыпей рек Талая и Рефт, а также делювия Ёлкинского рудопроявления лишена информативных признаков, позволяющих определить связь коренной ртутной минерализации с благороднометалльным и другими типами оруденения.

Принципиальные отличия обнаружены в киновари россыпи реки Извёстка. Крупный размер индивидов и высокая степень окатанности свидетельствуют о расположении коренного источника киновари на небольшом удалении.

Ассоциация редких минералов системы $Zn-Hg-Cd-S$ указывает на более высокие температуры гидротермальных процессов образования коренной минерализации, послужившей источником киновари в отложениях реки Извёстка по сравнению с другими объектами. Особенности химического состава сульфидов Zn , Cd , Hg свидетельствуют о принадлежности потенциального коренного источника к золото-медно-ртутной формации. С учетом геологического строения района можно предположить нахождение вблизи россыпи реки Извёстка коренного оруденения схожего с известными золоторудными объектами Тагильской вулканической зоны такими как Лялинское и Травянское кварцевожильные месторождения, либо Воронцовское золоторудное месторождение.

Метациннабарит, образующий включения в киновари реки Извёстка, обладает уникальным химическим составом. Цинк-кадмиевая его разновидность сопоставима с метациннабаритом только одного объекта — Мурзинского золоторудного месторождения (Горный Алтай) и является второй находкой этого минерала в мире с одновременным высоким содержанием Zn и Cd . Впервые обнаружен Cd -содержащий метациннабарит с содержанием кадмия до 19.45 мас. %, который близок по составу синтезированным фазам (Hg , Cd)S.

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040600006-1 «Структурно-вещественная эволюция полиметаморфических и магматических комплексов Южного Урала: петрология, геохимия, минералогия (FUUR-2022-0004)».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багатаев Р.М., Роговой В.М. Геологическое изучение и освоение Никитовских ртутных месторождений Донбасса. М.: Научный мир, **2011**. 182 с.
- Безуглый М.М. Находка кадмий-цинксодержащего сульфида ртути на Памире // Доклады АН ТаджССР. **1975**. Т. XVIII. № 2. С. 51—52.
- Борисенко А.С., Наумов Е.А., Оболенский А.А. Типы золото-ртутных месторождений и условия их образования // Геология и геофизика. **2006**. Т. 47. № 3. С. 342—354.
- Васильев В.И. Новые данные о составе метациннабарита и ртутистого сфалерита с изоморфной примесью кадмия // Геология и геофизика. **2011**. Т. 52. № 7. С. 896—905.
- Васильев В.И., Гречищева В.Н. Кадырэльское ртутное рудопроявление в Туве: геологическое строение и минеральный состав руд // Геология и геофизика. **1997**. Т. 38. № 10. С. 1594—1603.
- Викентьев И.В., Тюкова Е.В., Мурзин В.В., Викентьева О.В., Павлов Л.Г. Воронцовское золоторудное месторождение. Геология, формы золота, генезис. Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, **2016**. 204 с.
- Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И. Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика. **2006**. Т. 47. № 9. С. 996—1004.
- Грабежьев А.И., Смирнов В.Н. Артемовско-Алтынайский рудно-магматический ареал медно-порфиорового типа (Средний Урал): U-Pb SHRIMP-II возраст, петрогеохимия гранитоидов и генетическая специфика // Литосфера. **2012**. № 6. С. 78—89.
- Груздев В.С. Изоморфизм цинка и ртути в природных сфалеритах и метациннабаритах // Доклады АН СССР. **1975**. Т. 225. № 3. С. 661—664.
- Корнеев А.В., Степанов С.Ю., Паламарчук Р.С. Структурные предпосылки выявления золоторудной минерализации на Елкинском участке, Средний Урал / Металлогения древних и современных океанов-2022. От вещественного состава к моделям и прогнозированию месторождений. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, **2022**. С. 108—112.
- Кухаренко А.А. Минералогия россыпей. М.: Госгеолтехиздат, **1961**. 318 с.

- Металлогения ртути* / Ред. Смирнов В.И., Кузнецов В.А., Федорчук В.П. М.: Недра, **1976**. 255 с.
- Мурзин В.В., Сазонов В.Н. Типоморфизм минеральных ассоциаций кварцевожильных золоторудных месторождений восточной части Тагильской зоны / Труды института геологии и геохимии им. Академика А.Н. Заварицкого. Выпуск 143. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **1995**. С. 148—151.
- Никифоров Н.А. Ртутно-сурьмяное оруденение Южного Тянь-Шаня: Условия размещения и вопросы методики прогнозирования. Фрунзе: Илим, **1969**. 239 с.
- Паламарчук Р.С. Условия формирования россыпеобразующих систем, связанных с клинопироксенит-дунитовыми массивами Среднего Урала: Дис. ... канд. г.-м. н. СПб, **2023**. 110 с.
- Пучков В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, **2010**. 280 с.
- Сазонов В.Н., Огородников В.Н., Коротеев В.А., Поленов Ю.А. Месторождения золота Урала: Научное издание (второе, исправленное и дополненное). Екатеринбург: УГТГА, **2001**. 622 с.
- Степанов С.Ю., Шарпенюк Л.Н., Антонов А.В. Флюидо-эксплозивные брекчии Воронцовского золоторудного месторождения (Северный Урал) // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 1. С. 29—43.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. Исследование системы ZnS—HgS гидротермальным методом // Геохимия. **1980**. № 6. С. 808—820.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г., Парадина Л.Ф. Стехиометрия и факторы относительной устойчивости а- и б- модификаций сульфида ртути // Геохимия. **1983**. № 12. С. 1706—1719.
- Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия) / Ред. Парфенов Л.М., Кузьмин М.И. М.: МАИК Наука/Интерпериодика, **2001**. 571 с.

Morphological Features and Chemical Composition of Cinnabar and Metacinnabar from Placers of the Middle Urals and Their Possible Lode Sources

A. K. Kozin*, S. Yu. Stepanov, R. S. Palamarchuk, A. V. Korneev, V. S. Zhdanova

*South Ural Federal Scientific Center of Mineralogy and Environmental Geology, Ural Branch
RAS, Miass, Russia*

**e-mail: kozin@mineralogy.ru*

The article presents data on the composition and internal structure of cinnabar from sediments of three gold-bearing placers and diluvium of a mercury occurrence in the Middle Urals. Differences in the size and degree of roundness of cinnabar have been established. Cinnabar from Izvyostka River differs from other studied objects in its large grain size (up to 2.5 mm) and high degree of roundness, which indicates the location of the lode source at a short distance. Significant differences were revealed in the set of mineral inclusions in cinnabar. Inclusions of quartz and calcite are widespread. The most contrasting relative to other objects is the association of inclusions in the cinnabar from Izvyostka River. It is distinguished by the wide distribution of rare minerals of the Zn—Hg—Cd—S system, including Cd-rich metacinnabar, Zn—Cd-rich metacinnabar, and Hg-rich sphalerite. Cd-rich metacinnabar with a cadmium content of up to 19.45 wt.% was discovered for the first time. This mineral is close in composition to the synthesized phases (Hg, Cd)S. The totality of data on the inner structure and composition of cinnabar does not allow us to assume the type of the lode sources of most placers. However, typomorphic characteristics and especially the inclusion of rare sulfides Hg, Cd and Zn in cinnabar from sediments of the Izvyostka River indicates the location of a primary source with gold-mercury mineralization near the placer, similar to the Vorontsovskoe gold deposit.

Keywords: placers, cinnabar, metacinnabar, Hg-rich sphalerite, Zn—Hg—Cd—S system, gold, lode sources

REFERENCES

- Bagataev R.M., Rogovoi V.M. Geological study and development of Nikitov mercury deposit in Donbass. Moscow: Nauchnyi mir, **2011**. 182 p. (in Russian).
- Bezuglyi M.M. The finding of Cd-Zn-bearing mercury sulfide in the Pamirs. *Dokl. Akad. Nauk Tadzhikskoi SSR*. **1975**. Vol. XVIII. N 2. P. 51–52. (in Russian).
- Biagioni C., Silvia M., Pasero M. New data on metacinnabar from Tuscany (Italy). New data on metacinnabar from Tuscany (Italy). *Atti della Soc. Toscana di Sci. Nat.* **2017**. Vol. 124. P. 13–18.
- Boctor N.Z. The Mercury-Selenium-Sulfur System and Its Geological Implications. Part 1: Phase Relations in the Mercury-Selenium-Sulfur System. Part 2: The Sulfoselenides and Sulfides of Mercury: Mineralogy and Geochemistry. *Ph. D. thesis syn.* West Lafayette: Purdue University, **1976**.
- Boctor N.Z., Shieh Y.N., Kullerud G. Mercury ores from the New Idria Mining District, California: geochemical and stable isotope studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1987**. Vol. 51. N 6. P. 1705–1715.
- Borisenko A.S., Naumov E.A., Obolensky A.A. Types of gold-mercury deposits and their formation conditions. *Russian Geol. Geophys.* **2006**. Vol. 47. N 3. P. 342–354.
- Charbonnier N., Murat M. Sur la détermination des diagrammes de phases a temperature ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systemes Zn–Cd–S, Zn–Hg–S, Cd–Hg–S. *Compt. Rend. Akad. Sc. Paris*. **1974**. Vol. 278. N 4. P. 259–261.
- Dini A., Benvenuti M., Lattanzi P., Tanelli G. Mineral assemblages in the Hg-Zn-(Fe)-S system at Levigliani, Tuscany, Italy. *Eur. J. Miner.* **1995**. Vol. 7. N 2. P. 417–428.
- Gas'kov I.V., Akimtsev V.A., Kovalev K.R., Sotnikov V.I. Gold-bearing mineral assemblages of Cu-ore deposits in the Altai-Sayan folded area. *Russian Geol. Geophys.* **2006**. Vol. 47. N 9. P. 996–1004.
- Grabezhev A.I., Smirnov V.N. Artyomovsk-Altynai ore-magmatic porphyry-copper areal (the Middle Urals): U-Pb SHRIMP-II age, petrogeochemistry of granitoids and genetic peculiarity. *Litosfera*. **2012**. N 6. P. 78–89 (in Russian).
- Gruzdev V.S. Zinc and mercury isomorphism in natural sphalerites and metacinnabars. **1975**. Vol. 225. N 3. P. 661–664 (in Russian).
- Kasatkin A.V., Stepanov S. Yu., Tsyganko M.V., Škoda R., Nestola F., Plášil J., Makovicky E., Agakhanov A.A., Palamarchuk R.S. Mineralogy of the Vorontsovskoe gold deposit (Northern Urals). *Mineralogy*. **2022**. Vol. 8. N 1. P. 5–93.
- Korneev A.V., Stepanov S. Yu., Palamarchuk R.S. Structural features for identification of gold mineralization at the Elkinsky area, Central Urals. In: *Metallogeny of ancient and modern oceans-2022. From composition to models and prediction of deposits*. Miass: SU FRC MG UB RAS, **2022**. P. 108–112 (in Russian).
- Kremheller A., Levine A.K., Gashurov G. Hydrothermal preparation of two-component solid solutions from II–VI compounds. *J. Electrochem. Soc.* **1960**. Vol. 107. N 1. P. 12–15.
- Kukhareenko A.A. Mineralogy of placers. Moscow: Gosgeoltekhizdat, **1961**. 318 p. (in Russian).
- Metallogeny of mercury. Ed. by Smirnov V.I., Kuznetsov V.A., Fedorchuk V.P. Moscow: Nedra, **1976**. 255 p. (in Russian).
- Murzín V.V., Sazonov V.N. Typomorphism of mineral associations of quartz vein gold deposits in the eastern part of the Tagil zone. In: *Proc. Inst. Geol. Geochem. UB RAS*. Vol. 143. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **1995**. P. 148–151 (in Russian).
- Nikiforov N.A. The Hg–Sb Mineralization of the South Tien Shan: Distribution and Methods of Prediction. Frunze: Ilim, **1969**. 239 p. (in Russian).
- Ohmiya T. Thermal expansion and the phase transformation in mercury sulphide. *J. Appl. Crystallogr.* **1974**. Vol. 7. N 3. P. 396–397.
- Palamarchuk R.S. Conditions of formation of placer-forming systems associated with clinopyroxenite-dunite massifs of the Middle Urals. *Ph. D. thesis*. Saint Petersburg: Saint Petersburg mining university, **2023**. 110 p. (in Russian).
- Palero-Fernández F.J., Martín-Izard A., Prieto M.Z., Mansilla-Plaza L. Geological context and plutobotectonic evolution of the giant Almadén Mercury Deposit. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 64. P. 71–88.
- Potter R.W., Barnes H.L. Phase relations in the binary Hg-S. *Amer. Miner.* **1978**. Vol. 63. N 11–12. P. 1143–1152.
- Puchkov V.N. Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny). Ufa: DesignPoligraphService, **2010**. 280 p. (in Russian).

Rittner E.S., Schulman J.H. Studies on the coprecipitation of cadmium and mercuric sulfides. *J. Phys. Chem.* **1943**. Vol. 47. N 8. P. 537—543.

Sazonov V.N., Ogorodnikov V.N., Koroteev V.A., Polenov Yu.A. Deposits of gold in the Urals. Ekaterinburg: UGGA, **2001**. 622 p. (in Russian).

Sharma R.C., Chang Y.J.L., Guminski C. The Hg-S (mercury-sulfur) system. *J. Phase Equilib.* **1993**. Vol. 14. P. 100—109.

Stepanov S. Yu., Sharpenok L.N., Antonov A.V. Fluid-explosive breccias of the Vorontsovskoe gold deposit (the North Urals). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 1. P. 1—17. (in Russian).

Tauson V.L., Abramovich M.G. Hydrothermal study of the ZnS-HgS system. *Geochem. Int.* **1980**. N 17. P. 117—128.

Tauson V.L., Abramovich M.G., Paradina L.F. Stoichiometry and relative stability of the α and β modification of mercury sulfide. *Geochem. Int.*, **1984**. N 21. P. 1—13.

Tectonics, geodynamics and metallogeny of the Sakha Republic (Yakutia). Ed. by Parfenov L.M., Kuzmin M.I. Moscow: MAIK "Nauka-Interperiodica", **2001**. 571 p. (in Russian).

Vasil'ev V.I. New data on the composition of metacinnabar and Hg-sphalerite with an isomorphous Cd admixture. *Russian Geol. Geophys.* **2011**. Vol. 52. N 7. P. 701—708.

Vasil'ev V.I., Grechishcheva V.N. Kadyrel mercury occurrence in Tuva: geological structure and mineral composition. *Geol. Geophys.* **1997**. Vol. 38. N 10. P. 1594—1603 (in Russian).

Vikentyev I.V., Tyukova E.E., Murzin V.V., Vikent'eva O.V., Pavlov L.G. Vorontsovsk gold deposit. Geology, gold modes, genesis. Ekaterinburg: Fort Dialog-Iset, **2016**. 204 p. (in Russian).

Wang X., Liu J., Carranza E.J.M., Zhai D., Zhao Q., Weng G., Zhang B. Characteristics and formation conditions of Se-bearing metacinnabar in the Wanshan mercury ore field, Eastern Guizhou. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 2. Paper 173.

Youngson J.H., Wopereis P., Kerr L.C., CrawD. Au-Ag-Hg and Au-Ag alloys in Nokomai and Nevis valley placers, northern Southland and Central Otago, New Zealand, and their implications for placer-source relationships. *N.Z.J. Geol. Geophys.* **2002**. Vol. 45. N 1. P. 53—69.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ Bi, Ag, Se и Sb В ГАЛЕНИТЕ КАК ИНДИКАТОР ЗОНАЛЬНОСТИ ЗОЛОТЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ НИЖНЕ-МЯКИТСКОГО РУДНОГО УЗЛА (МАГАДАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

© 2024 г. Д. чл. И. С. Литвиненко*, д. чл. О. Т. Соцкая**

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт
им. Н.А. Шило ДВО РАН, ул. Портовая, 16, Магадан, 685000 Россия*

**e-mail: litvinenko@neisri.ru*

***e-mail: sotskaya@neisri.ru*

Поступила в редакцию: 27.12.2023 г.

После доработки: 29.05.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Представлены результаты изучения галенита Берентальской золоторудной системы типа RIRGD (Reduced Intrusive Related Gold Deposit), связанной с одноименным гранитным штоком в юго-восточной части Яно-Колымского золотоносного пояса. По мере удаления от выхода на поверхность Берентальского интрузивного массива отмечается тенденция смены оруденения висмут-сульфотеллуридного минерального типа апикальной (внутриинтрузивной) зоны сульфидно-сульфоарсенидным проксимальной зоны и далее серебро-полисульфидным дистальной зоны. Галенит в висмут-сульфотеллуридном типе руд характеризуется висмутовой геохимической специализацией из-за микровключений висмута (Bi_2S_3). В сульфидно-сульфоарсенидном типе, помимо висмута, отмечается присутствие серебра. Оно обусловливается твердым раствором в галените матильдита (AgBiS_2), реже микровключениями акантита (Ag_2S). На отдельных участках в нем присутствует золото (из-за микровключений ютенбогаардтита (Ag_3AuS_2) или самородного золота). Галенит в серебро-полисульфидном минеральном типе оруденения отличается повышенными концентрациями селена (твердый раствор с клаусталитом PbSe) и (или) сурьмы и серебра (за счет микровключений миаргирита AgSbS_2).

Ключевые слова: Северо-Восток России, золотое оруденение, RIRGD-система, зональность, типы руд, галенит

DOI: 10.31857/S0869605524040026, **EDN:** PDMUMS

ВВЕДЕНИЕ

Золоторудные проявления, сосредоточенные в пределах Нижне-Мякитского (Левое-Мякитского) рудного узла, связаны с Берентальской гранитной интрузией в центральной части Магаданской области (рис. 1).

В советский период большинство отечественных геологов причисляли проявления золота, сопряженные с гранитоидными интрузивами, к золото-редкометалльной формации.

В настоящее время исследователи данный вид объектов относят к золото-порфировому (Фогельман и др., 1995; Сидоров, 2000; и др.), золото-полисульфидно-кварцевому (Константинов и др., 2000), золото-висмутовому (Горячев, Гамянин, 2006) типам.

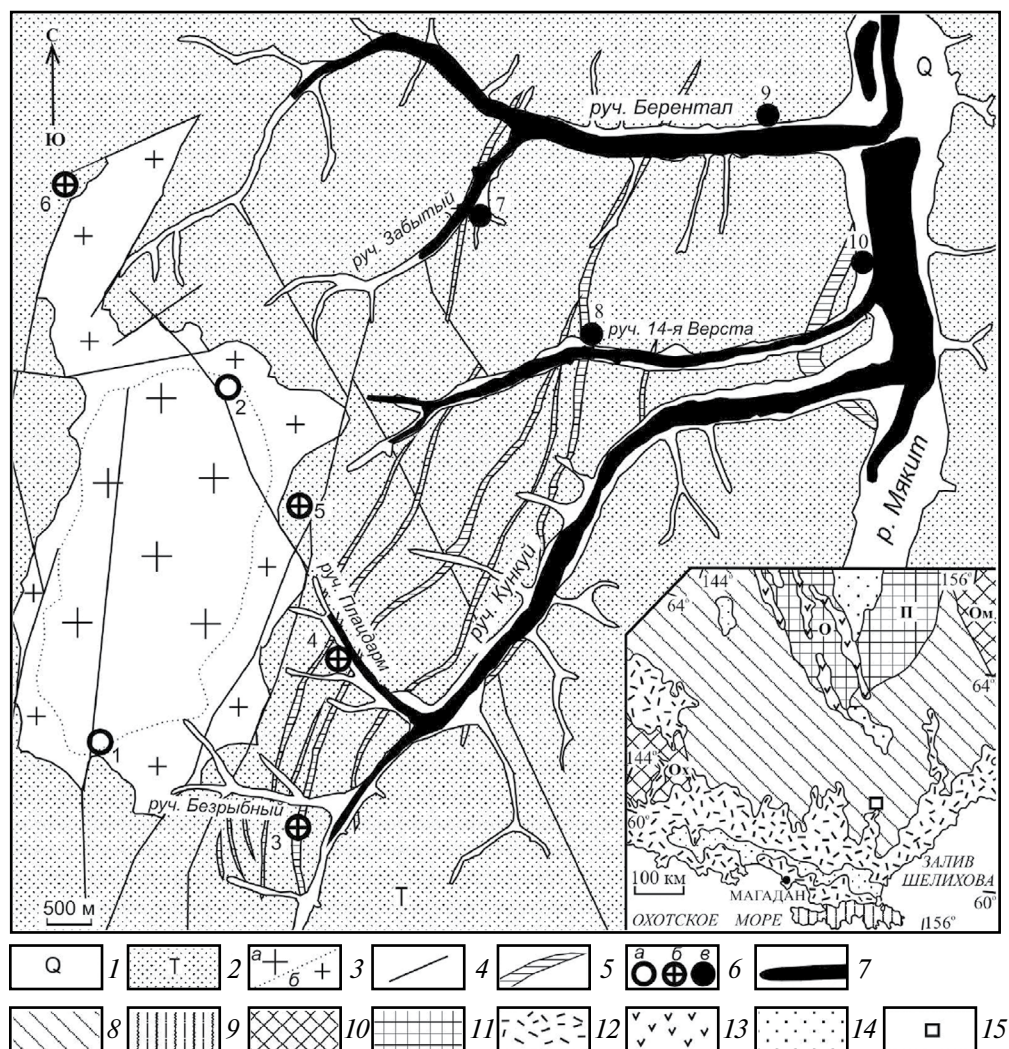


Рис. 1. Геологическая схема Нижне-Мякитского рудного узла. Схема составлена на геологической основе (В. В. Бурзайкин, 1995 г.), с дополнениями и упрощениями.

1 — четвертичные аллювиальные отложения речных долин; 2 — триасовые терригенные и вул.-каногенно-терригенные отложения Бальгичанского поднятия Яно-Колымской складчатой системы; 3 — позднеюрско-раннемеловые среднезернистые (а) и мелкозернистые (б) биотитовые граниты Берентальского штока; 4 — разрывные нарушения; 5 — минерализованные зоны дробления с прожилково-жильным окварцеванием и вкрапленно-прожилковой рудной минерализацией; 6 — золоторудные проявления, связанные с Берентальским гранитным интрузивом: а — с висмут-сульфотеллуридным (1 — Фронт, 2 — Берентал), б — сульфидно-сульфоарсенидным (3 — Зона Южная, 4 — Пладарм, 5 — Палатка, 6 — Зона Тревога), в — серебро-полисульфидным (7 — Забытый, 8 — 14-я Верста, 9 — Нижне-Берентальское; 10 — Террасовое) минеральными типами оруденения; 7 — россыпи золота; 8 — 15 — обозначения геологических структур на врезке: 8, 9 — Верхояно-Чукотская (8) и Корьякско-Камчатская (9) складчатые области; 10 — Охотский (Ох) и Омолонский (Ом) срединные массивы; 11 — Омудевское (О) и Приколымское (П) поднятия; 12, 13 — Охотско-Чукотский (12) и Уяндино-Ясаченский (13) вулканогенные пояса; 14 — наложенные кайнозойские впадины; 15 — местоположение Нижне-Мякитского рудного узла

Fig. 1. Geological diagram of the Nizhne-Myakitsky ore cluster. The diagram is drawn up on a geological basis (V. V. Burzai, 1995 year), with additions and simplifications.

1 — Quaternary alluvial deposits of river valleys; 2 — Triassic terrigenous and volcanic-terrigenous deposits of the Balygychan uplift of the Yana-Kolyma fold system; 3 — Late Jurassic-Early Cretaceous medium-grained (a) and

В англоязычной геологической литературе (Thompson, Newberry, 2000; Lang, Baker, 2001; Hart, 2007; и др.) подобные объекты относят к классу месторождений золота, формирующихся в восстановительной обстановке и связанных с интрузивами, и обозначаются аббревиатурой RIRGD (Reduced Intrusive Related Gold Deposit).

Рудные проявления, связанные с гранитоидами, на Северо-Востоке России с экономической точки зрения долгое время считались неинтересными или с неясными перспективами. Это определило низкую интенсивность поисковых работ на данный вид проявлений и относительно слабую их изученность. Вполне очевидно, что всестороннее изучение новых объектов RIRGD-систем представляет научный интерес и может способствовать совершенствованию методики поисково-оценочных работ на месторождениях данного типа.

Ранее проведенные исследования на рудных проявлениях, связанных с Берентальской гранитной интрузией, касались изучения их минерального состава и типоморфных свойств самородного золота (Горячев, Колесниченко, 1990; Савва и др., 2003; Кузнецов и др., 2011; А. П. Шерстобитов, 2018 г.; Позднякова и др., 2019; Ивасенко и др., 2020; Литвиненко, Шилина, 2020, 2022). Цель настоящей работы — выявление типохимических особенностей галенита в минеральных разностях оруденения Берентальской RIRGD-системы.

Из многочисленных публикаций, содержащих сведения о химическом составе галенита, следует, что он нередко содержит повышенные содержания элементов-примесей, входящих в него как в изоморфной форме, так и в составе субмикроскопических (невидимых под оптическим микроскопом) минеральных микровключений. Качественный состав и уровень концентрации примесей могут широко варьировать как в зависимости от типа оруденения, так и в пределах рудного тела одного месторождения. Таким образом, примесный состав галенита может использоваться как дополнительный критерий при определении условий образования оруденения и как важный элемент прогнозной оценки его пространственного распространения. Отправным моментом для проведения работы по детальному изучению типохимических особенностей галенита в золоторудных проявлениях Нижне-Мякитского рудного узла послужил факт выявления в зернах галенита повышенных концентраций серебра, висмута и селена.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Состав галенита изучен в шести протоколных пробах, отобранных в ходе полевых работ 2008—2012 гг. из оруденелых зон тектонической проработки на рудных проявлениях Берентал, Забытый, 14-я Верста, Нижне-Берентальское и Террасовое (рис. 1). Кроме того, две протоколные пробы из рудопоявления Плацдарм и одна из рудопоявления Берентал любезно предоставлены геологической службой ООО «Золоторудная корпорация». Протоколные пробы обогащались на лотке. Из полученных концентратов зерна исследуемых рудных минералов извлекались под биноклем. В дальнейшем

fine-grained (6) biotite granites of the Berental stock; 4 — discontinuities; 5 — mineralized crushing zones with veinlet-vein silicification and disseminated-veinlet ore mineralization; 6 — gold ore manifestations associated with the Berental granite intrusion: a — with bismuth-sulfotelluride (1 — Front, 2 — Berental), 6 — sulfide-sulfoarsenide (3 — Zone Yuzhnaya, 4 — Platzdarm, 4 — Palatkat, 6 — Zone Trevoga), b — silver-polysulfide (7 — Zabytyy, 8 — 14th Versta, 9 — Nizhne-Berentalskoe; 10 — Terrasovoe) mineral types of mineralization; 7 — gold placers; 8 — 15 — designations of geological structures in the inset: 8, 9 — Verkhoysk-Chukotka (8) and Koryak-Kamchatka (9) folded areas; 10 — Okhotsk (Okh) and Omolon (Om) middle massifs; 11 — Omulevskoe (O) and Prikolymyskoe (P) uplifts; 12, 13 — Okhotsk-Chukotka (12) and Uyandino-Yasachnensky (13) volcanogenic belts; 14 — superimposed Cenozoic depressions; 15 — location of the Nizhne-Myakitsky ore cluster

они направлялись на изготовление монтированных аншлифов (приполированных шашек из эпоксидной смолы с зернами исследуемых минералов).

Химический состав галенита и ассоциирующих с ним рудных минералов изучался в монтированных аншлифах на микроанализаторе Camebax № 304 с использованием ЭДС-детектора Xmax-50 фирмы Oxford Instruments, программное обеспечение AZtec, режим Point ID (Северо-Восточный центр коллективного пользования СВКНИИ ДВО РАН, г. Магадан, аналитик О. Т. Соцкая). Условия проведения измерений: ускоряющее напряжение — 20 кВ, увеличение 200—2000 $\times$. Время накопления спектров — 30 секунд. Оптимизация для количественных вычислений проводилась по химически чистой меди каждые 1.5—2 часа. В качестве стандартов использовались аттестованные природные и синтетические материалы. Аналитические линии: *K-серия* для S, Fe, Cu и As; *L-серия* для Bi, Cd, Se, Te, Sb и Ag; *M-серия* для Pb и Au. Эталоны: FeS₂ для Fe и S, CuFeS₂ для Cu, FeAsS для As, Bi₂S₃ для Bi, PbS для Pb, Sb₂S₃ для Sb, Au₈₀Ag₂₀ для Au и Ag, а также химически чистые Se и Cd. Предел обнаружения элементов составляет 0.3 мас. %, диаметр электронного луча 3—4 мкм. Корректность проводимых анализов периодически проверялась на галениновом стандарте.

Всего в ходе выполненных исследований в монтированных аншлифах изучен состав 53 зерен галенита (566 анализов) и 10 зерен ассоциирующих с ним рудных минералов (53 анализа).

ГЕОЛОГО-СТРУКТУРНАЯ ПОЗИЦИЯ И РУДНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТЫХ ПРОЯВЛЕНИЙ НИЖНЕ-МЯКИТСКОГО РУДНОГО УЗЛА

Нижне-Мякитский рудный узел находится в северо-западной части Хурчано-Мякитской золотоносной зоны на юго-восточном фланге Яно-Колымского золотоносного пояса. В тектоническом отношении узел расположен в зоне юго-восточного замыкания Яно-Колымской складчатой системы Верхояно-Чукотской складчатой области вблизи ее границы с Охотско-Чукотским вулканогенным поясом (рис. 1) на участке пересечения зон Умарского и Хурчан-Оротуканского глубинных разломов.

Рудные проявления узла приурочены к Берентальской интрузивно-купольной структуре. В ее центральной части располагается одноименный шток, сложенный лейкократовыми гранитами. По последним данным (Зименко и др., 2018), они относятся к гранитам S-типа коллизионной природы и включены в позднеюрско-раннемеловой гранитный плутонический Каньонский комплекс. На крыльях структуры развиты раннетриасовые отложения, представленные глинистыми и песчано-глинистыми сланцами, алевролитами и аргиллитами с маломощными горизонтами песчаников. В приконтактной зоне по ним развиты кордиерит-андалузитовые, андалузит-кордиерит-кварцевые (пятнистые) и кварц-хлорит-серицитовые (серые) роговики (А. П. Шерстобитов, 2018 г.). Участками они интенсивно сульфидизированы.

Изучение минерального состава рудных проявлений и россыпных месторождений Нижне-Мякитского рудного узла (Литвиненко, Шилина, 2020, 2022; и др.) показало, что золоторудная система, сопряженная с Берентальским гранитным массивом, представлена висмут-сульфотеллуридным, сульфидно-сульфоарсенидным и серебро-полисульфидным минеральными типами золотого оруденения. Латеральная зональность распределения минеральных типов руд отражает пространственно-временную последовательность развития оруденения от висмут-сульфотеллуридного типа апикальной (внутриинтрузивной) зоны к сульфидно-сульфоарсенидному проксимальной зоны и далее серебро-полисульфидному дистальной зоны. Это хорошо согласуется с установленной на золоторудных месторождениях Аляски зональностью рудных систем, связанных с интрузивами гранитоидов (Hart, 2007). По модели RIRGD-систем К. Дж. Р. Харта (Hart, 2007) установленные минеральные разновидности оруденения

отвечают зонам соответственно с Au-Bi-Te, As-Au и Ag-Pb-Zn типом минерализации их центральной, средней и периферийной частей.

Выявленные потенциальные рудные тела представляют собой зоны смятия и дробления в осадочных и магматических породах, сопровождающиеся прожилково-жильным окварцеванием. Местами в них отмечаются участки развития тонкой вкрапленности сульфидов, системы сульфидно-кварцевых прожилков, гнезд и прожилков сульфидов. Особенности рудной минерализации в минеральных типах оруденения отражены в табл. 1.

Таблица 1. Состав рудной минерализации Берентальской RIRGD-системы

Table 1. Composition of ore mineralization of the Berental RIRGD-system

Минерал	Минеральный тип оруденения		
	Висмут-сульфо-теллуридный	Сульфидно-сульфоарсенидный	Серебро-полисульфидный
Пирит	■	■	■
Арсенопирит	■	■	■
Леллингит	■	■	Н.о.
Сфалерит	■	■	■
Галенит	■	■	■
Пирротин	■	■	■
Халькопирит	■	■	■
Самородный висмут	■	■	■
Висмутин	■	■	----
Теллуриды висмута	■	■	----
Галеновисмутит	■	----	Н.о.
Сульфотеллуриды висмута	■	Н.о.	Н.о.
Мальдонит	■	Н.о.	Н.о.
Кобеллит	■	Н.о.	Н.о.
Самородное золото (900–1000 ‰)	■	Н.о.	Н.о.
Самородное золото (800–900 ‰)	----	----	Н.о.
Самородное золото (700–800 ‰)	Н.о.	■	----
Самородное золото (400–700 ‰)	Н.о.	----	■
Молибденит	----	Н.о.	Н.о.
Вольфрамит	----	Н.о.	Н.о.
Антимонит	----	■	----
Шеелит	Н.о.	----	Н.о.
Сульфотеллуриды серебра	Н.о.	■	■
Висмутовые сульфосоли свинца и серебра	Н.о.	■	■
Пираргирит	Н.о.	----	■
Сульфоарсениды серебра	Н.о.	----	■
Акантит	Н.о.	----	■
Ютенбогаардит	Н.о.	----	■
Стефанит	Н.о.	----	■
Самородное серебро	Н.о.	Н.о.	■
Марказит	Н.о.	Н.о.	■
Иорданит	Н.о.	----	----
Зоубекит	Н.о.	Н.о.	----
Миаргирит	Н.о.	Н.о.	----

■ Главные ■ Второстепенные ■ Редкие ---- Очень редкие

Примечание. Н.о. — минерал не обнаружен. Таблица составлена с использованием материалов В. М. Кузнецова и др. (2011), Р. Н. Ивасенко и др. (2020), А. П. Шерстобитова (2018). Минералы перечислены в порядке от главных к второстепенным.

Галенит присутствует во всех минеральных типах оруденения. Наибольшим распространением он пользуется в рудах серебро-полисульфидного минерального типа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Галенит висмут-сульфотеллуридного минерального типа оруденения

Исследовано 35 образцов (зерен) галенита на участке развития висмут-сульфотеллуридного минерального типа оруденения рудопроявления Берентал. В сростках с галенитом установлены пирит, арсенопирит и халькопирит. Микрорентгеноспектральный анализ показал присутствие в галените висмута. В целом наличие висмута выявлено в 57 % исследованных зерен. Распределение его в зернах носит дискретный характер (в 1—2 анализах из 4—11 на зерно), содержания в точках опробования не превышают 1.5 мас. %.

Дискретный характер распределения висмута в зернах галенита указывает на то, что, вероятнее всего, его присутствие в галените обусловлено субмикроскопическими включениями висмутовых минералов. Согласно имеющимся данным о минеральном составе руд висмут-сульфотеллуридного типа (см. табл. 1), это может быть либо самородный висмут, либо висмутин. Положительная корреляционная связь между висмутом и серой (коэффициент корреляции равен 0.5) позволяет предполагать сульфидную форму микровключений. Об этом же свидетельствует и систематически наблюдаемое возрастание содержания серы в анализах галенита с наличием висмута (табл. 2). Вероятнее всего, оно определяется микровключениями в галените висмутин (теоретическое содержание серы в нем составляет 18.7 мас. % против 13.4 мас. % в галените).

Таблица 2. Средний химический состав галенита (мас. %) в рудах висмут-сульфотеллуридного минерального типа

Table 2. Average chemical composition of galena (wt %) in ores of the bismuth-sulfotelluride mineral type

Элемент	Аншлиф 176		Аншлиф 177		Аншлиф 198	
	Зерна без примеси Bi	Зерна с примесью Bi	Зерна без примеси Bi	Зерна с примесью Bi	Зерна без примеси Bi	Зерна с примесью Bi
S	12.9	13.6	12.8	13.4	12.9	13.5
Pb	87.1	85.4	87.2	85.8	87.1	85.9
Bi	—	1.0	—	0.8	—	0.6
Количество анализов, шт.	78	9	35	6	61	17

Примечание. Содержания элементов пересчитаны на сумму 100 %. Прочерк — элемент не обнаружен.

Присутствие в галените примеси висмута за счет микровключений сульфовисмутитов свинца, вследствие их очень ограниченного распространения, представляется маловероятным. На это указывает и отрицательная корреляционная связь между висмутом и свинцом (коэффициент корреляции равен -0.9). Кроме того, сульфовисмутиты свинца могут образовывать с галенитом твердый раствор (Онтеев и др., 1960; Simanenkov, 2007; и др.).

Галенит сульфидно-сульфоарсенидного минерального типа оруденения

Галенит в сульфидно-сульфоарсенидном минеральном типе руд исследован на рудопроявлении Плацдарм в экзоконтактовой зоне Берентальского интрузива. В сростках с галенитом выявлены пирит, арсенопирит, халькопирит, самородное золото, ютенбогаардит и акантит.

По данным микрорентгеноспектрального анализа на одном из участков в небольшом количестве исследованных зерен галенита отмечается дискретная примесь висмута, характерная для галенита апикальной (внутриинтрузивной) зоны с висмут-сульфотеллуридным типом оруденения (табл. 3, зерна 170-1-170-20). Содержания его не превышают 2.8 мас. % (табл. 3). Положительная корреляционная связь висмута с серой (коэффициент корреляции до 0.56) может указывать на сульфидную (висмутин) форму его нахождения в микровключениях.

Таблица 3. Химический состав галенита (мас.%) сульфидно-сульфоарсенидного минерального типа оруденения

Table 3. The chemical composition of the galena (wt %) of the sulfide-sulfoarsenide type of mineralization

Номер зерна	Количество анализов, шт.	Элемент					
		Pb	S	Se	Bi	Ag	Au
170-1	6	<u>86.4—87.5</u>	<u>12.3—12.9</u>	<u>0.0—0.7</u>	<u>0.0—0.6</u>	—	—
		86.8	12.6	0.5 (83)	0.1(17)		
170-12	3	<u>86.7—86.8</u>	<u>12.4—12.8</u>	<u>0.0—0.7</u>	<u>0.0—0.5</u>	—	—
		86.8	12.6	0.4 (67)	0.2 (33)		
170-16	63	<u>83.2—87.5</u>	<u>12.2—14.3</u>	<u>0.0—0.8</u>	<u>0.0—2.8</u>	—	<u>0.0—3.5</u>
		85.7	13.1	0.5 (89)	0.5 (51)		0.1 (9)
170-20	23	<u>78.8—87.4</u>	<u>12.0—13.7</u>	<u>0.0—0.8</u>	<u>0.0—1.0</u>	<u>0.0—4.1</u>	<u>0.0—3.8</u>
		86.1	12.8	0.5 (83)	0.2 (30)	0.2 (4)	0.2 (4)
171-1	7	<u>69.7—79.0</u>	<u>12.5—13.9</u>	—	<u>2.6—6.0</u>	<u>3.0—6.4</u>	<u>1.2—6.0</u>
		75.5	13.1		4.8 (100)	4.0 (100)	2.6 (100)
171-12	3	<u>81.9—86.8</u>	<u>13.1—13.4</u>	—	<u>0.0—2.3</u>	<u>0.0—2.9</u>	—
		83.6	13.2		1.4 (67)	1.8 (67)	
171-19	24	<u>68.0—75.3</u>	<u>11.9—14.2</u>	—	<u>5.6—9.5</u>	<u>4.7—10.5</u>	<u>0.0—5.0</u>
		72.1	13.3		7.7 (100)	5.9 (100)	1.0 (58)

Примечание. Содержания элементов пересчитаны на сумму 100 %. Над чертой — пределы колебаний, под чертой жирным шрифтом — среднее. В скобках — доля анализов, в которых присутствует данный примесный элемент. Прочерк — элемент не обнаружен.

На этом же участке в зернах галенита отмечена примесь селена, содержание которого не превышает 0.8 мас. % (табл. 3). Близкий к постоянному характер ее проявления позволяет предполагать, что она обусловлена твердым раствором в галените клаусталита (1.55—1.94 мол. %). Существование природного ряда твердых растворов этих минералов выявлено Р. Г. Коулманом (Coleman, 1959). Его промежуточные члены описаны на ряде объектов (Czamanske, Hall, 1976; Юшкин, Павлов, 1983; и др.).

На другом участке в галените в качестве постоянной примеси отмечаются одновременно висмут и серебро. Содержания их достигают 10.0 мас. % (табл. 3, зерно 171—19). Они присутствуют в эквивалентных количествах, отвечающих соотношению этих элементов в матильдите. В пересчетах проведенных анализов на матильдит в одном из анализов (S — 49.99, Ag — 5.57, Bi — 4.56, Pb — 39.88 ат. %) получена наиболее близкая к теоретической его формула — $\text{Ag}_{1.10}\text{Bi}_{0.90}\text{S}_{2.00}$ (к. ф. рассчитаны на 4 атома).

Матильдитовый тип является наиболее распространенным типом природных твердых растворов галенита (Онтоев и др., 1960; Van Hook, 1960; Wernick, 1960; Craig, 1967; Foord, Shawe, 1989; Dobrev, 2002; и др.). Экспериментальные исследования системы

Pb–Ag–Bi–S показали, что одновременно значительные концентрации висмута и серебра в галените обусловлены твердым раствором в нем кубической модификации матильдита $\alpha\text{-AgBiS}_2$ (Van Hook, 1960; Wernick, 1960). По представлениям Л. Ф. Симаненко (Simanenکو, 2007) в данном случае имеет место гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Bi}^{3+}$.

Иногда в зернах галенита спорадически отмечаются повышенные концентрации золота и серебра, а также отдельно серебра и золота (табл. 3). О возможных формах вхождения золота в галенит нет данных. Что касается самостоятельных повышенных содержаний в нем серебра, то исследования галенита из многих месторождений мира показали, что его сереброносность связана с минеральными включениями серебряных и серебросодержащих минералов в матрице галенита (Свешникова, 2004; Simanenکو, 2007; и др.). Наличие сростков исследованных образцов галенита с ютенбогаардитом, акантитом и самородным золотом, позволяют предполагать, что совместные повышенные концентрации серебра и золота в галените обусловлены микровключениями ютенбогаардита или самородного золота, а отдельные — акантита и самородного золота.

Галенит серебро-полисульфидного минерального типа оруденения

Галенит в серебро-полисульфидном минеральном типе оруденения изучен в рудных проявлениях Забытый, 14-я Верста, Нижне-Берентальское и Террасовое. В сростках с галенитом выявлены акантит и очень редкий минерал зоубекит с усредненной кристаллохимической формулой по 11 микрозондовым анализам $\text{Ag}_{1.05}\text{Pb}_{4.10}\text{Sb}_{3.87}\text{S}_{9.98}$ (к. ф. рассчитаны на 19 атомов).

Характерной типохимической особенностью галенита в серебро-полисульфидном типе руд является наличие в нем повышенных концентраций селена (табл. 4). Их постоянное присутствие позволяет предполагать, что они обусловлены твердым раствором в галените клаусталита (9.97—25.0 мол. %).

На отдельных участках галенит характеризуется повышенными содержаниями серебра и сурьмы (до 15.5 и 14.4 мас. % соответственно). Дискретный характер их проявления свидетельствует о том, что они связаны с микровключениями серебряно-сурьмяных минералов. Положительные значения (от 0.8 до 1.0) коэффициента корреляции между серебром, сурьмой и серой и отрицательные (от –0.9 до –1.0) между этими элементами и свинцом указывают на то, что повышенные концентрации серебра и сурьмы в галените обусловлены микровключениями серебряно-сурьмяного сульфида, а не более сложных (со свинцом) образований.

Сводные расчеты состава предполагаемого в микровключениях в галените серебряно-сурьмяного сульфида на различных рудных проявлениях показали близкие результаты, указывающие на его принадлежность к миаргириту. В пересчетах полученных анализов на миаргирит наиболее близка к теоретической его кристаллохимическая формула $\text{Ag}_{1.08}\text{Sb}_{1.00}\text{S}_{1.92}$ (анализ: S — 49.09, Ag — 11.52, Sb — 10.64, Pb — 28.76 ат.%; к. ф. рассчитаны на 4 атома). В большинстве случаев он характеризуется несколько завышенным содержанием серебра. Его расчетная сводная кристаллохимическая формула $\text{Ag}_{1.17}\text{Sb}_{1.02}\text{S}_{1.81}$ (к. ф. рассчитаны на 4 атома).

В обеих охарактеризованных геохимических разновидностях галенита, как и в галените висмут-сульфотеллуридного и сульфидно-сульфоарсенидного минеральных типов руд, спорадически отмечаются невысокие концентрации висмута (табл. 4). Положительная корреляционная связь висмута с серой (коэффициент корреляции равен 0.5—0.7) позволяет предполагать, что, как и в галените висмут-сульфотеллуридного и сульфидно-арсенидного типов оруденения, они обусловлены микровключениями висмута.

Таблица 4. Химический состав галенита (мас. %) серебро-полисульфидного минерального типа оруденения

Table 4. The chemical composition of the galena (wt %) of he silver-polysulfide type of mineralization

Рудное проявление	Номер зерна	Количество анализов, шт	Элемент					
			Pb	S	Se	Bi	Ag	Sb
14-я Верста	139-24	17	<u>85.2—86.3</u> 85.7	<u>10.4—11.6</u> 11.0	<u>2.6—3.6</u> 3.2 (100)	—	—	—
	139-25	23	<u>82.0—84.9</u> 83.7	<u>7.8—10.3</u> 9.2	<u>6.6—7.3</u> 6.9 (100)	<u>0.00—1.8</u> 0.2 (22)	—	—
	181-10	11	<u>85.1—86.1</u> 85.8	<u>10.4—11.8</u> 11.1	<u>2.8—3.4</u> 3.1 (100)	—	—	—
Террасовое	143-17	24	<u>83.6—86.4</u> 85.3	<u>10.8—12.5</u> 11.6	<u>2.5—3.0</u> 2.8 (100)	<u>0.0—1.1</u> 0.3 (33)	—	—
	143-18	17	<u>84.1—86.2</u> 85.4	<u>10.9—12.6</u> 11.6	<u>2.4—3.0</u> 2.7 (100)	<u>0.0—1.0</u> 0.3 (41)	—	—
	143-20	24	<u>83.7—85.9</u> 85.0	<u>10.1—11.6</u> 10.8	<u>3.7—4.2</u> 4.0 (100)	<u>0.0—1.7</u> 0.2 (21)	—	—
Нижне-Берентальское	143-33	26	<u>54.6—87.5</u> 82.5	<u>12.8—15.9</u> 13,5	—	<u>0.0—1.0</u> 0.1 (23)	<u>0.0—15.5</u> 2.0 (15)	<u>0.0—14.4</u> 1.9 (15)
Забывтый	181-15	33	<u>58.3—87.5</u> 83.8	<u>12.5—15.6</u> 13.3	—	—	<u>0.0—13.0</u> 1.4 (18)	<u>0.0—13.8</u> 1.5 (18)

Примечание. Содержания элементов пересчитаны на сумму 100 %. Над чертой — предел колебаний, под чертой жирным шрифтом — среднее содержание. В скобках — доля анализов, в которых присутствует данный примесный элемент. Прочерк — элемент не обнаружен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Нижне-Мякитском рудном узле развитие в золоторудной системе, связанной с Берентальской гранитной интрузией, различных минеральных типов оруденения определило своеобразие геохимической специализации распространенного в них галенита. К типоморфным примесям в галените можно отнести висмут, серебро, селен и сурьму.

В галените висмут-сульфотеллуридного типа оруденения ведущую положительную индикаторную роль играет висмут. Его присутствие обусловлено микровключениями висмута. В сульфидно-сульфоарсенидном типе руд в образованиях галенита, помимо висмута, появляются селен (твердый раствор клаусталита в галените), серебро и золото (за счет твердого раствора в галените матильдита, микровключений ютенбогаардтита, акантита и самородного золота). Галенит серебро-полисульфидного минерального типа характеризуется повышенными концентрациями селена (твердый раствор клаусталита в галените), серебра и сурьмы (из-за микровключений миаргирита).

Таким образом, так же как для самородного золота (Литвиненко, Шилина, 2022), в Берентальской RIRGD-системе галениту свойственна латеральная зональность его геохимической специализации. В целом, при переходе от висмут-сульфотеллуридного через сульфидно-сульфоарсенидный к серебро-полисульфидному типу оруденения, то есть по мере удаления от выхода на поверхность Берентальского

рудогенерирующего интрузивного массива, отмечается тенденция уменьшения висмутистости и возрастания серебристости, селенистости и сурьмянистости галенита в рудах. Формирование всех типов золотого оруденения Нижне-Мякитского рудного узла в RIRGD-системе подчеркивается сквозным характером распространения в галените примеси висмута.

Примесный состав галенита может использоваться как дополнительный критерий при характеристике зональности развития оруденения, связанного с гранитными интрузиями, и как важный элемент прогнозной оценки латерального распространения различных минеральных типов оруденения на конкретных рудных месторождениях и узлах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н. Золото-висмутовые (золото-редкометалльные) месторождения Северо-Востока России: типы и перспективы промышленного освоения / Золоторудные месторождения Востока России: Труды III Всерос. симпозиума «Золото Сибири и Дальнего Востока: геология, геохимия, технология, экономика, экология» (Улан-Удэ, 21–25 сент. 2004 г.). Магадан: СВНЦ ДВО РАН, **2006**. С. 50–61.

Горячев Н.А., Колесниченко П.П. Граниты и грейзены Мякитского интрузива как пример локальной рудно-магматической системы / Рудно-магматические системы Северо-Востока СССР: сб. науч. тр. / под ред. Н.А. Шилов, В.И. Гончарова. Хабаровск: Хабар. политехн. ин-т, **1990**. С. 41–53.

Зименко М.И., Карелин Ю.П., Зименко Е.А., Жигулина А.С., Воронаев В.С. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000: изд. 2-е. Сер. Сугойская. Лист Р-56-XXI (Мякит). Объяснительная записка. Санкт-Петербург: Картограф. фабрика ВСЕГЕИ, **2018**. 192 с.

Ивасенко Р.Н., Попов Ю.В., Фомина М.И., Михалицына Т.И., Скильская Е.Д. Минеральные ассоциации золоторудных проявлений Берентальского рудного поля (Северо-Восток России) // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. **2020**. № 1. С. 53–61.

Константинов М.М., Некрасов Н.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и мира. Москва: Научный мир, **2000**. 272 с.

Кузнецов В.М., Горячев Н.А., Жигалов С.В., Савва Н.Е. Структура и рудоносность Мякит-Хурчанского рудно-россыпного узла // Вестник СВНЦ ДВО РАН. **2011**. № 4. С. 37–51.

Литвиненко И.С., Шилина Л.А. Реконструкция коренных источников россыпных месторождений Нижне-Мякитского рудно-россыпного узла (Северо-Восток России) на основе изучения типоморфных признаков россыпного золота // Вестник СВНЦ ДВО РАН. **2020**. № 1. С. 30–46.

Литвиненко И.С., Шилина Л.А. Геохимические особенности самородного золота Нижне-Мякитского рудно-россыпного узла (Северо-Восток России) // Вестник ДВО РАН. **2022**. № 1. С. 21–33.

Онтюев Д.О., Ниссенбаум П.Н., Органова Н.И. Природа высоких содержаний висмута и серебра в галенитах Букуинского месторождения и некоторые вопросы изоморфизма в системе $PbS-Ag_2S-Bi_2S_3$ // Геохимия. **1960**. № 5. С. 414–426.

Позднякова Н.Н., Ивасенко Р.Н., Роднов Ю.Н., Попов Ю.В. Типоморфизм самородного золота рудопроявлений Берентальского рудного поля, Магаданская область // Руды и металлы. **2019**. № 3. С. 61–70.

Савва Н.Е., Парфенов М.И., Комина В.И. Генетическая природа бимодального распределения пробыности шлихового золота россыпи руч. Плацдарм (южные отроги Мякитского интрузива) / Геодинамика, магматизм и минерагения континентальных окраин Севера Пацифики: в 3-х т.: Материалы Всерос. совещ., посвящ. 90-летию акад. Н.А. Шилов (XII годичное собрание Сев.-Вост. отделения ВМО). Магадан, 3–6 июня 2003 г. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, **2003**. Т. 3. С. 132–135.

Свешникова О.Л. О формах вхождения серебра в галенит некоторых свинцово-цинковых месторождений Дальнегорского района Приморья // Новые данные о минералах. **2004**. Вып. 39. С. 110—116.

Сидоров А.А. Золото-порфировые месторождения Северо-Востока России / Золотое ору-денение и гранитоидный магматизм Северной Пацифики: в 2 т. Т. 2. Рудная минерализация и петрогенезис: труды Всерос. совещ. Магадан, 4—6 сент. 1997 г. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, **2000**. С. 106—109.

Фогельман Н.А., Константинов М.М., Курбанов Н.К. Принципы систематики золоторудных месторождений для прогноза и поисков // Отечественная геология. **1995**. № 3. С. 31—41.

Юшкин Н.П., Павлов Л.Г. Изоморфный ряд галенит-клаусталит: первая находка промежу-точных членов на Новой Земле / Минералы и минеральные комплексы Европейского Северо-Востока СССР: Труды Института геологии Коми филиала Академии наук СССР. Сыктывкар: Институт геологии Коми филиала АН СССР, **1983**. Вып. 40. С. 38—44.

Content OF Bi, Ag, Se and Sb in Galenite as an Indicator of Zonality of Gold Manifestations of the Nizhne-Myakitsky Ore Cluster (Magadan Region)

I. S. Litvinenko * and O. T. Sotskaya **

*North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute n. a. N.A. Shilo,
Far East Branch RAS, Magadan, Russia*

**e-mail: litvinenko@neisri.ru*

***e-mail: sotskaya@neisri.ru*

Results of the study of galena from the Berental gold ore system of the RIRGD (Reduced Intrusive Related Gold Deposit) type, associated with the granite stock in the southeastern part of the Yana-Kolyma gold belt, are presented. There is a tendency to change from (1) the mineralization of the bismuth-sulfotelluride type of the apical (intra-intrusive) zone to (2) the mineralization of the sulfide-sulfoarsenide type of the proximal zone and (3) the mineralization of the silver-polysulfide type of the distal zone as one moves away from the Berental intrusive massif outcrop. Galena in the bismuth-sulfotelluride type of ores is characterized by its bismuth geochemical specialization due to bismuthine (Bi_2S_3) microinclusions. In the sulfide-sulfoarsenide type, in addition to bismuth, the presence of silver is noted. It is caused by a solid solution in galena of matildite (AgBiS_2), less often by microinclusions of acanthite (Ag_2S). In some areas it contains gold (due to microinclusions of uytenbogaardtite (Ag_3AuS_7) or native gold). Galena in the silver-polysulfide mineral type of mineralization is characterized by increased concentrations of selenium (solid solution with clausthalite (PbSe)) and (or) antimony and silver (due to miargyrite (AgSbS_2) microinclusions).

Keywords: North-East of Russia, gold mineralization, RIRGD system, zoning, ore types, galena

REFERENCES

Goryachev N.A., Gamyranin G.N. Au-Bismuth (Au-Rare-Metal) Deposits of Russian North-East: Mineral Types and Industrial Prospects. In: *Gold Lodes of East Russia, Proc. of the 3rd Symposium "Gold Reserves of Siberia and Far East: Geology, Geochemistry, Technologies, Economics and Ecology" (Ulan-Ude, September 21—25, 2004)*. Magadan: NESCFEB RAS, **2006**. P. 50—61 (*in Russian*).

Goryachev N.A., Kolesnichenko P.P. Granites and Greisens of the Myakit Intrusion as an Example of a Local Ore-Magmatic System. In: *Ore-Magmatic Systems of the North-East USSR* / Eds. by Shilo N.A., Goncharov V.I. Khabarovsk: Khabar. Polytechn. Inst. Publ., **1990**. P. 41—53 (*in Russian*).

Coleman R.G. The natural occurrence of galena — clausthalite solid solution series. *Amer. Miner.* **1959**. Vol. 44. N 1-2. P. 166—175.

Craig J.R. Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Miner. Deposita*. **1967**. Vol. 1. N 4. P. 278—306.

Czamanske G.K., Hall W.E. The Ag-Bi-Pb-Sb-S-Se-Te mineralogy of the Darwin lead-silver-zinc deposit, southern California. *Econ. Geol.* **1976**. Vol. 70. P. 1092—1110.

Dobrev S. Peculiarities of Pb-Zn mineralisation in deposits from Yugovo ore field. *Annual of the University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski"*. *Geology*. **2002**. Vol. 45. N 1. P. 65—69.

Foord E.E., Shawe D.R. The Pb-Bi-Ag-Cu (Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: a review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. *Canad. Miner.* **1989**. N 27. P. 363—382.

Hart C.J.R. Reduced Intrusion-Related Gold Systems. In: *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Ed. by Goodfellow W.D. Geol. Assoc. of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication, **2007**. N 5. P. 95—112.

Ivasenko R.N., Popov Yu.V., Fomina M.I., Mikhailsyna T.I., Skilskaya E.D. Mineral Associations of Gold-Ore Occurrences, Berental Ore Cluster (North-East of Russia). *Bull. Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Nat. Sci.* **2020**. N 1. P. 53—61 (in Russian).

Konstantinov M.M., Nekrasov E.M., Sidorov A.A., Strujkov S.F. Gold Giants of Russia and World. Moscow: Nauchniy mir, **2000**. 272 p. (in Russian).

Kuznetsov V.M., Goryachev N.A., Zhigalov S.V., Savva N.E. Structural Setting and Ore Minerals of the Myakit-Khurchan Mineral District. *Bull. NESC FEB RAS*. **2011**. N 4. P. 37—51 (in Russian).

Lang J.R., Baker T. Intrusion-Related Gold Systems: the Present Level of Understanding. *Miner. Deposita*. **2001**. N 6. P. 477—489.

Litvinenko I.S., Shilina L.A. Reconstruction of Placer Hard Rock Sources in the Lower Myakit Ore-Placer Knot (Russia's North-East) Based on Studies of Native Gold. *Bull. NESC FEB RAS*. **2020**. N 1. P. 30—46 (in Russian).

Litvinenko I.S., Shilina L.A. Geochemical features of native gold of the Nizhne-Myakitsky ore-placer cluster (North-East of Russia). *Bull. Far Eastern Branch of RAS*. **2022**. N 1. P. 21—33 (in Russian).

Ontoev D.O., Nissenbaum P.N., Organova N.I. Origin of the High Bismuth and Silver Contents in Galena from the Bukukin Deposit and Some Problems of Isomorphism in the RbS-Ag₂S-Bi₂S₃ System. *Geochemistry*. **1960**. N 5. P. 414—426 (in Russian).

Pozdnyakova N.N., Ivasenko R.N., Rodnov Yu.N., Popov Yu.V. Native Gold Typomorphism at Berental-skoie Ore Field Mineral Occurrences, Magadan Region. *Ores and Metals*. **2019**. N 3. P. 61—70 (in Russian).

Savva N.E., Parfyonov M.I., Komina V.I. Genetic Character of Gold Fineness Bimodal Distribution in Heavy Concentrations from Platsdarm Creek Placer (Southern Spurs of Myakitsky Intrusion). In: *Geodynamics, Magmatism and Mineralogy of Continental Edges of the Northern Pacific; Acad. N.A. Shilo Conference Proc. in 3 Volumes. Magadan, June 3—6, 2003*. Magadan: NEISRI FEB RAS, **2003**. Vol. 3. P. 132—135 (in Russian).

Sidorov A.A. Gold-porphyry Deposits of the North-East of Russia. In: *Gold Mineralization and Granitoid Magmatism of the North Pacific: 2 vols. Vol. 2. Ore Mineralization and Petrogenesis; Proc. of the All-Russian Meeting. Magadan, September 4—6, 1997*. Magadan: NEISRI FEB RAS, **2000**. P. 106—109 (in Russian).

Simanenko L.F. Modes of trace element occurrence in galena from the Partizansky base metal-skarn deposit, Primorye. *Russian J. Pacific Geol.* **2007**. Vol. 1. N 2. P. 144—152.

Sveshnikova O.L. On the modes of silver occurrence in galena from some Pb-Zn Deposits of the Dal'negorsk region in Primorye. *New Data on Minerals*. **2004**. N 39. P. 110—116 (in Russian).

Thompson J.F.H., Newberry R.J. Gold Deposits Related to Reduced Granitic Intrusions. *Soc. Econ. Geol., Rev. Econ. Geol.* **2000**. N 13. P. 377—400.

Van Hook H.J. The ternary system Ag₂S-Bi₂S₃-PbS. *Econ. Geol.* **1960**. Vol. 55. N 4. P. 759—788.

Vogelman N.A., Konstantinov M.M., Kurbanov N.K. Principles of Systematics of Gold Lode Deposits for Their Prospecting and Exploration. *Native Geology*. **1995**. N 3. P. 31—41 (in Russian).

Wernick J.H. Constitution of the AgSbS_2 — PbS , AgBiS_2 — PbS and AgBiS_2 — AgBiSe_2 systems. *Amer. Miner.* **1960**. N 45. P. 591—598.

Yushkin N.P., Pavlov L.G. Galena-clausthalite isomorphic series: the first discovery of intermediate members on Novaya Zemlya. In: *Minerals and mineral complexes of the European North-East of the USSR: Proc. of the Institute of Geology of the Komi Branch of the USSR Acad. Sci.* Syktyvkar, **1983**. Iss. 40. P. 38—44 (*in Russian*).

Zimenko M.I., Karelin Yu.P., Zimenko E.A., Zhigulina A.S., Voropaev V.S. State Geological Map of the Russian Federation at a Scale of 1:200000 (second edition). Sugoiskaya Series. Sheet P-56-XXI (Myakit). Explanatory Letter. Saint Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, **2018**. 192 p. (*in Russian*).

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ЧЕВКИНИТА В ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ ИНТРУЗИЯХ БАЗИТ-ГИПЕРБАЗИТОВОГО СОСТАВА (ЗАПАДНЫЙ СКЛОН ЮЖНОГО УРАЛА)

© 2024 г. Д. члены С. Г. Ковалев*, С. С. Ковалев, А. А. Шарипова

Институт геологии УФИЦ РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077, Россия

**e-mail: kovalev@ufaras.ru*

Поступила в редакцию: 03.07.2023 г.

После доработки: 10.04.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

При детальном изучении дифференцированных интрузий мисаелгинского комплекса, расположенного в тараташском метаморфическом блоке, впервые на Урале обнаружена редкоземельная минерализация, представленная минералами группы чевкинита. Установлено, что в процессе кристаллизационной дифференциации на заключительных этапах становления массива происходит увеличение щелочности и глиноземистости последних порций расплава, при которых становится возможной формирование редкоземельной минерализации в температурном интервале от ~800 °С до ~1050 °С и парциальном давлении кислорода $\lg fO_2 = -12.7$.

Ключевые слова: Южный Урал, базит-ультрабазитовая интрузия, редкоземельная минерализация, минералы группы чевкинита

DOI: 10.31857/S0869605524040036, **EDN:** PDFUYS

Минералы группы чевкинита представляют собой моноклинные орто-диортосиликаты редкоземельных элементов, титана и железа с содержанием REE_2O_3 до ~50 мас. %. Кроме того, известны минералы с преобладанием Mg, Al, Mn, Cr, Sr или Zr в одной из катионных позиций. Минералы группы обнаружены в различных магматических (Macdonald, Belkin, 2002; Troll et al., 2003; Vlach, Gualda, 2007; Bagiński, Macdonald, 2013; Macdonald et al., 2019; Спиридонов и др., 2019; Domańska-Siuda et al., 2022) и метаморфических (Belkin et al., 2009; Macdonald et al., 2015) породах, включая лунные базальты (Muhling et al., 2014). По данным Р. Макдональда с соавторами минералы группы чевкинита могут образовываться в диапазоне давлений от 50 до 10 и менее кбар, в широком диапазоне температур (Macdonald et al., 2019).

В статье сообщается о находке минералов группы чевкинита, впервые обнаруженных в дифференцированных интрузиях базит-гипербазитового состава западного склона Южного Урала.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералы были изучены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega Compact с энерго-дисперсионным анализатором Xplorer Oxford Instruments (ИГ УФИЦ РАН, Уфа). Обработка спектров производилась автоматически при помощи

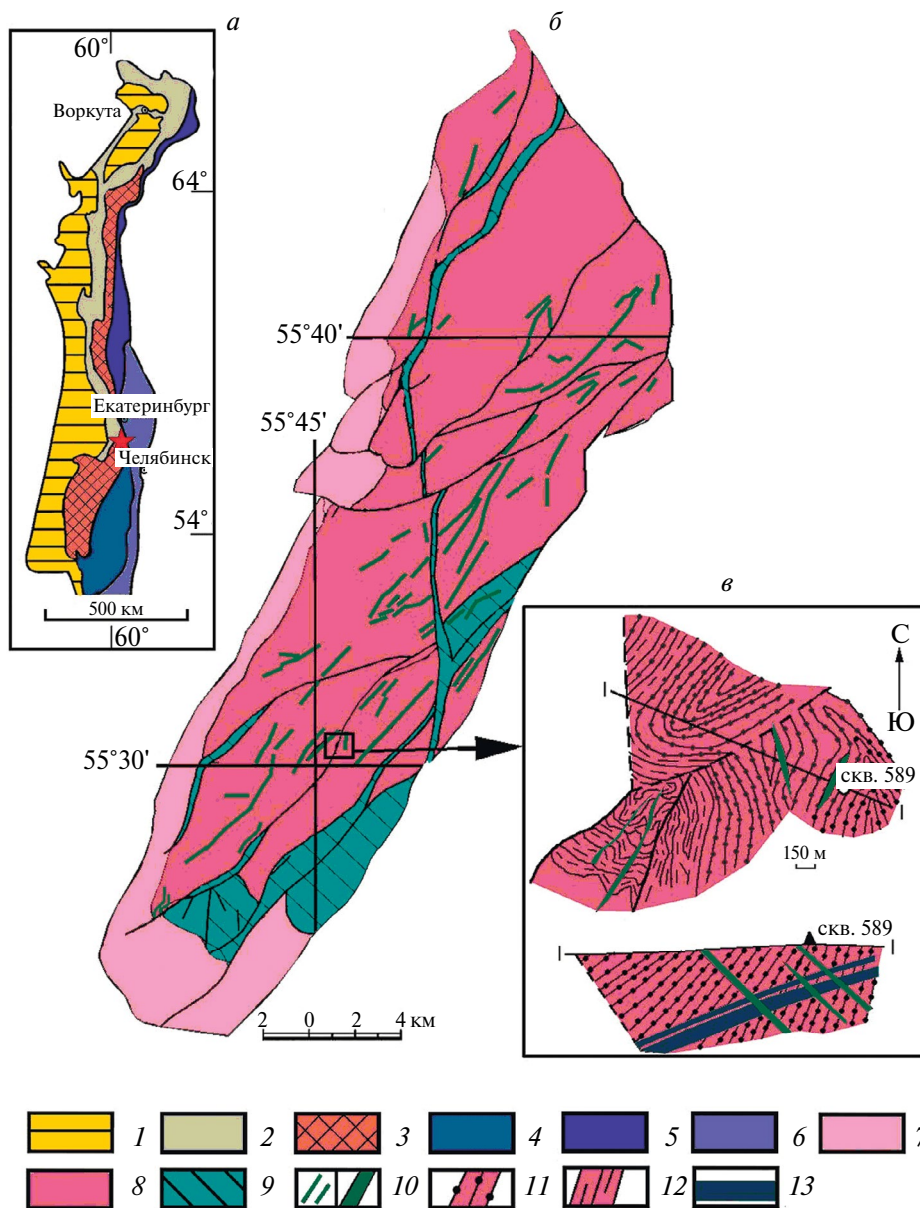


Рис. 1. Структурная схема Урала (а), геологические схемы тараташского комплекса (б) и участка «Магнитный» с телами пород мисаелгинского комплекса (в).

Мегазоны Урала: 1 — Предуральская; 2 — Западно-Уральская; 3 — Центрально-Уральская; 4 — Тагильская; 5 — Магнитогорская; 6 — Восточно-Уральская; 7 — отложения айской свиты (RF₁); 8 — архей-протерозойские отложения нерасчлененные; 9 — тектонические зоны с бластомилонитами; 10 — разновозрастные дайки базитов; 11 — мигматиты; 12 — гранат-биотитовые гнейсы; 13 — расслоенные тела мисаелгинского комплекса.

Fig. 1. Structural scheme of the Urals (a), geological schemes of the Taratash complex (b) and the «Magnitnyy» site with rock bodies of the Misaelga complex (v).

Megazones of the Urals: 1 — Cis-Urals; 2 — West Ural; 3 — Central Ural; 4 — Tagil; 5 — Magnitogorsk; 6 — East Ural; 7 — deposits of the Ai Formation (RF₁); 8 — undivided Archean-Proterozoic deposits; 9 — tectonic zones with blastomylonites; 10 — uneven-aged mafic dikes; 11 — migmatites; 12 — garnet-biotite gneisses; 13 — layered bodies of the Misaelga.

программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 4 нА, время накопления спектра в точке 60 с в режиме Point&ID, диаметр пучка составлял ~3 мкм. При анализе использовался встроенный комплект эталонов Oxford Instruments Standards, представленный природными и синтетическими соединениями.

Концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) определены методом ICP-MS в ЦИИ Института Карпинского (г. Санкт-Петербург). Методика анализа обеспечивает с надежностью 95 % получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в ОСТ 41-08-214-04 для III категории точности. Анализ подготовленных растворов проводили на приборах ELAN-6100 DRC и Agilent 7700 с использованием компьютерной программы обработки данных TOTALQUANT. Формулы минералов рассчитывались по методике (Булах, 1967; Кривовичев, Гульбин, 2022). Расчет выполнен на 22 атомах кислорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Мисаелгинский комплекс является одним из представителей дифференцированных интрузий западного склона Южного Урала (Алексеев, 1984; Ковалев, 2011; Сазонова и др., 2011; Носова и др., 2012). В его состав входят два тела мощностью 45 и более 216 м, расположенных в юго-западной части тараташского метаморфического комплекса (рис. 1). В сложении тел участвуют: порфировидные оливиновые долериты (в эндоконтактных зонах), среднезернистые оливиновые пироксениты, габбро-долериты и феррогаббро-долериты. В интрузиве выделены следующие горизонты (снизу вверх): нижняя эндоконтактная зона мощностью около 2 м, ультраосновной горизонт (110—112 м) и габбровый горизонт (100—110 м).

Нижняя эндоконтактная зона сложена порфировидными оливиновыми долеритами со среднезернистой порфировидной структурой и массивной текстурой. В состав пород входят оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, бурая роговая обманка, биотит, магнетит, титаномagnetит, ильменит, сульфиды, апатит, титанит.

Ультраосновной горизонт представлен среднезернистыми оливиновыми пироксенитами и вебстеритами, микроструктурные особенности и минеральный состав которых изменяются (постепенно) в зависимости от местоположения в разрезе. В составе пород установлены оливин, ортопироксен, клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, биотит, апатит, магнетит, ильменит (пикроильменит), хромшпинелид (хроммагнетит), сульфиды (халькопирит, пирротин, пентландит, зигенит). Ассоциация вторичных минералов включает актинолит, серпентин, тальк, хлорит, серицит, карбонат и тонкодисперсный магнетит. Для нижней части горизонта характерны породы с пойкилитовой структурой, в них часто присутствуют скопления оливина, образующие гломоропорфировые выделения (рис. 2). Далее вверх по разрезу преобладают породы с гипидиоморфнозернистой структурой (с элементами порфировидной структуры). В качестве порфировидных вкрапленников выступают кристаллы ортопироксена. Изменение минерального состава снизу вверх по разрезу заключается в закономерном уменьшении количества оливина и ортопироксена.

Габбровый горизонт сложен типичными габбро, феррогаббро-долеритами, более лейкократовыми разновидностями пород (до жильных плагиогранитов). Структура пород меняется от порфировидной до офитовой, гипидиоморфнозернистой — габбровой (в прожилковых плагиогранитах — гипидиоморфнозернистой гранитовой). Минеральный состав: клинопироксен, плагиоклаз, амфибол, биотит, магнетит,

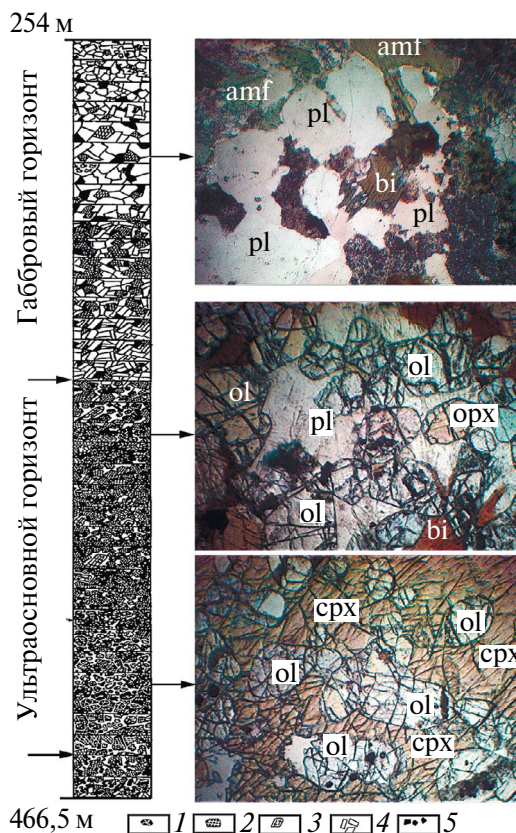


Рис. 2. Разрез и микрофотографии шлифов пород мисаелгинского комплекса.

1 — оливин, 2 — клинопироксен, 3 — ортопироксен, 4 — плагиоклаз, 5 — рудные минералы.

Fig. 2. Cross section and thin sections of rocks of the Misaelga Complex.

1 — olivine, 2 — clinopyroxene, 3 — orthopyroxene, 4 — plagioclase, 5 — ore minerals.

титаномагнетит, сульфиды (халькопирит, галенит, сфалерит, при преобладании пирита), апатит, циркон. В верхних частях тела присутствуют прожилки плагиогранитного состава мощностью 5—10 см, сложенные плагиоклазом (альбитом, олигоклазом) в количестве до 40—60 %, редким микроклином, серицитом, магнетитом, апатитом и кварцем.

Минералы группы чевкинита (табл. 1) обнаружены в породах габбрового горизонта в виде хорошо огранных кристаллов призматического или уплощенно-призматического габитуса (рис. 3, а, б), удлиненно-ксерноморфных и изометрично-ксерноморфных выделений (рис. 3, в, д) размером до 50 мкм по удлинению. Минералы образуют включения в зернах амфибола или биотита. Они наблюдаются также в интерстициальном пространстве, выполненном кварц-полевошпатовым либо кварцевым материалом. Очень часто по периферии кристаллы замещаются алланитом (рис. 3, а, в—д) и в одном случае — титанитом (рис. 3, б). Ранее, в ультраосновном горизонте этого тела были обнаружены монацит-(Ce), алланит-(Ce) и РЗЭ-содержащий эпидот (Ковалев, Ковалев, 2023). Как видно из приведенных микрофотографий, монацит-(Ce) присутствует и в породах габбрового горизонта (рис. 3, е).

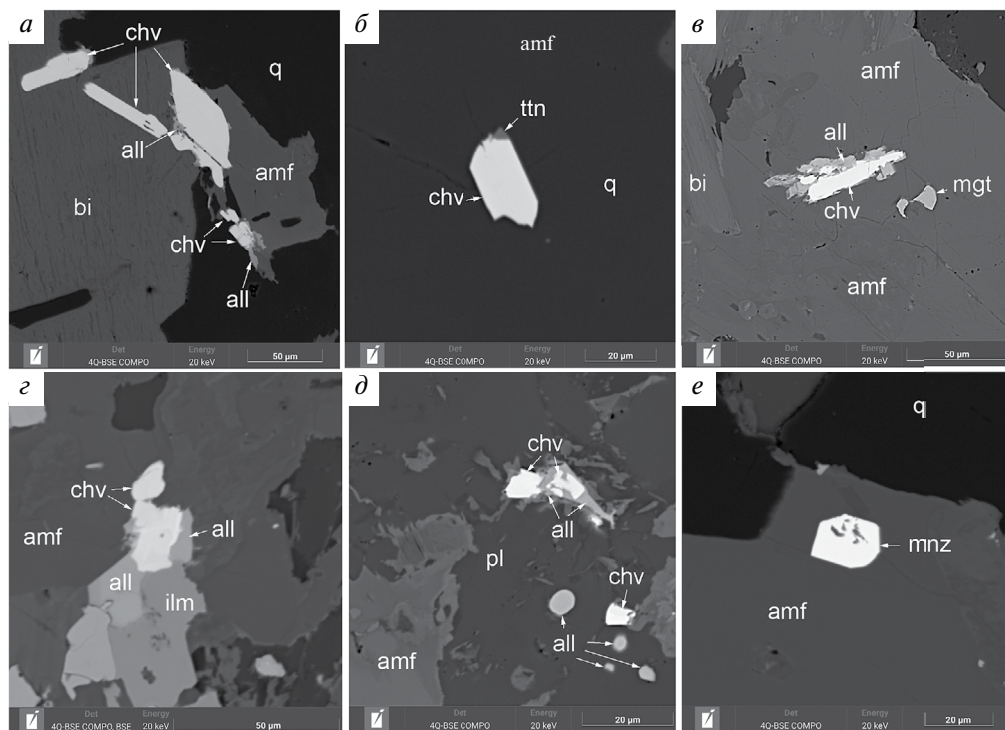


Рис. 3. Микрофотографии минералов группы чевкинита в породах мисаелгинского комплекса.

chv — минералы группы чевкинита, all — алланит, amf — амфибол, bi — биотит, ttn — титанит, mgt — магнетит, ilm — ильменит, pl — плагиоклаз (олигоклаз), q — кварц.

Fig. 3. Micrographs of chevkinite group minerals in rocks of the Misaelga complex.

chv — minerals of the chevkinite group, all — allanite, amf — amphibole, bi — biotite, ttn — titanite, mgt — magnetite, ilm — ilmenite, pl — plagioclase (oligoclase), q — quartz.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее было показано, что распределение редкоземельных элементов в породах мисаелгинского комплекса характеризуется определенным своеобразием. Так, степень фракционирования РЗЭ (среднее для габброидов: La_n/Lu_n 10.7, Ce_n/Yb_n 9.1; среднее для пироксенитов: 8.2, 7.3 соответственно), а также фракционирование легкой (La_n/Sm_n для габброидов — 2.2, пироксенитов — 2.0) и тяжелой (Gd_n/Yb_n для габброидов — 3.28, для пироксенитов — 3.06) групп, свидетельствует об «инертном» поведении РЗЭ при внутрикамерной дифференциации расплава. Лишь на заключительных этапах остаточный расплав плагиогранитного состава резко обогащается всей группой РЗЭ (Ковалев, Ковалев, 2021). Поскольку в ультраосновном горизонте большая часть РЗЭ входит в состав клинопироксена, редкоземельная минерализация в пироксенитах и вебстеритах встречается редко и представлена в основном мелкими выделениями монацита, алланита-(Ce) и РЗЭ-содержащего эпидота (Ковалев, Ковалев, 2023). В габбровом горизонте, при сопоставимом количестве РЗЭ, клинопироксен встречается гораздо реже. В этих условиях становится возможным формирование более обильной и разнообразной редкоземельной минерализации.

Согласно экспериментальным данным Т.Х. Грина и Н. Дж. Пирсона в обогащенных РЗЭ расплавах, варьирующих по основности от базальта до риолита, минералы

группы чевкинита (МГЧ) кристаллизуются в диапазоне температур от 900 °С до 1050 °С в интервале давлений 7.5—20 кбар (Green, Pearson, 1988). По данным Р. Макдональда и Х. Белкина породы, содержащие МГЧ, формировались в диапазоне от 660 до 1000 °С и давлении от 1 до 4 кбар. При этом летучесть кислорода изменялась от значений более низких, чем буфер FMQ, до значений выше буфера NNO (Macdonald, Belkin, 2002).

Таблица 1. Химический состав минералов группы чевкинита (мас. %) из пород мисаелгинского комплекса

Table 1. Chemical composition of minerals of the chevkinite group (wt %) from rocks of the Misaelga complex

[illegible]

Таблица 1 (окончание)

Компонент	Номер образца							
	11620-222	11620-223	11620-224	11620-247	11620-259	11620-260	11620-261	11620-269
SiO ₂	19.78	19.82	19.95	20.46	20.67	21.02	21.05	20.03
TiO ₂	16.99	17.3	18.42	18.39	18.6	18.49	18.57	17.91
ZrO ₂	—	—	—	1.39	0.67	—	0.73	0.48
Al ₂ O ₃	4.45	4.1	3.38	3.43	3.33	3.47	3.65	3.37
FeO	2.38	2.43	2.57	2.39	2.58	2.67	2.52	2.67
Fe ₂ O ₃	5.30	5.40	5.70	5.31	5.73	5.93	5.61	5.94
MgO	1.07	1.10	1.18	0.80	0.86	0.89	0.90	0.81
Sc ₂ O ₃	0.16	—	0.16	0.26	0.30	0.23	0.34	0.26
Y ₂ O ₃	—	—	—	—	0.74	—	—	—
La ₂ O ₃	13.35	13.40	13.00	10.65	10.49	10.54	10.6	10.75
Ce ₂ O ₃	24.14	24.29	22.49	22.05	22.7	22.39	22.10	22.29
Pr ₂ O ₃	1.92	1.86	1.75	1.77	1.74	1.76	1.68	1.73
Nd ₂ O ₃	5.65	5.52	5.28	6.96	6.81	7.02	6.59	6.92
Sm ₂ O ₃	—	—	0.58	—	—	—	—	—
ThO ₂	—	—	—	—	0.39	—	—	—
CaO	3.18	3.39	4.28	4.77	4.31	4.36	4.65	4.29
Сумма	97.84	98.07	98.17	98.1	99.35	98.18	98.43	96.86
Коэффициенты в формулах (O = 22)								
La	0.91	0.91	0.87	0.71	0.69	0.70	0.70	0.72
Ce	1.63	1.64	1.49	1.47	1.49	1.47	1.45	1.49
Pr	0.13	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12
Nd	0.37	0.36	0.34	0.45	0.44	0.45	0.42	0.45
Sm	—	—	0.04	—	—	—	—	—
Y	—	—	—	—	0.07	—	—	—
Th	—	—	—	—	0.02	—	—	—
Ca	0.63	0.67	0.83	0.93	0.83	0.84	0.89	0.84
Сумма	3.67	3.70	3.69	3.68	3.65	3.57	3.57	3.62
Sc	0.03	—	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04
Zr	—	—	—	0.12	0.06	—	0.06	0.04
Al	0.63	0.55	0.34	0.45	0.40	0.49	0.53	0.39
Mg	0.30	0.30	0.32	0.22	0.23	0.24	0.24	0.22
Fe ⁺²	0.37	0.37	0.39	0.36	0.39	0.40	0.38	0.41
Fe ⁺³	1.64	1.67	1.73	1.61	1.72	1.78	1.68	1.82
Ti	2.36	2.40	2.51	2.51	2.51	2.49	2.50	2.46
Si	3.66	3.66	3.62	3.72	3.70	3.76	3.76	3.66
Al	0.34	0.34	0.38	0.28	0.30	0.24	0.24	0.34
Сумма	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

Анализ химического состава силикатов и алюмосиликатов, слагающих дифференцированное тело мисаелгинского комплекса, позволил расчетными методами восстановить термобарические параметры кристаллизации расплава в промежуточной камере

(Ковалев, Ковалев, 2021). В частности, установлено наличие высокотемпературных (1472 °С) интрателлурических кристаллов оливина, характеризующих условия магмогенерации в мантии и оливина, кристаллизующегося в условиях промежуточной камеры (1050—1183 °С). Рассчитанная температура кристаллизации пироксенов (1071—1073 °С) свидетельствует о том, что они кристаллизовались совместно с оливином основной массы пород. Установленные вариации P – T параметров для плагиоклаз-амфиболовой ассоциации (950—1045 °С, 4.0—7.4 кбар) и биотита (>700—800 °С) завершают количественную характеристику высокотемпературных процессов кристаллизации расплава.

Как уже говорилось, обнаруженные нами минералы группы чевкинита в породах мисаелгинского комплекса встречаются в виде включений в кристаллах амфибола и биотита (рис. 3). Это позволяет говорить о его ранней кристаллизации в диапазоне температур от ~800 °С до ~1050 °С, что в целом соответствует данным Т. Х. Грина и Н. Дж. Пирсона (Green, Pearson, 1988).

По литературным данным минералы группы чевкинита кристаллизуются в щелочной среде, в то время как алланит формируется в высокоглиноземистых породах (Vlach, Gualda, 2007). С учетом сказанного, упомянутое выше замещение МГЧ алланитом хорошо согласуется с процессами внутрикамерной дифференциации расплава, сформировавшего породы мисаелгинского комплекса. В частности, повышение щелочности остаточного расплава обусловлено ранней кристаллизацией оливина, пироксенов, плагиоклаза и отчасти амфибола, а формирование прожилков плагиогранитного состава на заключительных этапах становления массива свидетельствует об увеличении глиноземистости последних порций расплава. То есть увеличение щелочности делает возможным кристаллизацию минералов группы чевкинита, а глиноземистости — приводит к его замещению алланитом.

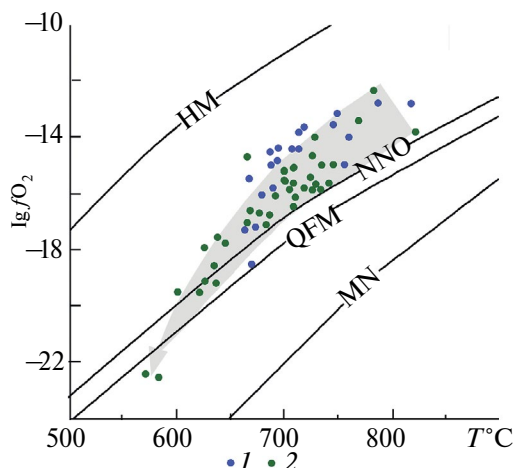


Рис. 4. Диаграмма $T - \lg fO_2$ для сростков и структур распада ильменита и титаномagnetита из пород мисаелгинского комплекса.

1 — минералы габбрового горизонта; 2 — минералы пикритового горизонта. Буферы HM и MW по (Myers, Eugster, 1983), QFM по (Berman, 1988), NNO по (Huebner, Sato, 1970).

Fig. 4. $T - \lg fO_2$ diagram for intergrowths and exsolution microstructures of ilmenite and titanomagnetite from rocks of the Misaelga Complex.

1 — minerals of the gabbro horizon; 2 — minerals of the picrite horizon. HM and MW buffers after (Myers, Eugster, 1983), QFM buffer after (Berman, 1988), NNO buffer after (Huebner, Sato, 1970).

Парциальное давление кислорода, рассчитанное¹ для сростков ильменита и титаномагнетита (821 °C, $\lg fO_2 = -12.7$) и для структур распада (572 °C, $\lg fO_2 = -22.4$) оказывается практически идентичным значениям, установленным в работе (Macdonald, Belkin, 2002). При этом снижение температуры при уменьшении фугитивности кислорода (рис. 4) свидетельствует о том, что расплав, сформировавший породы мисаелгинского комплекса, эволюционировал в закрытой по кислороду системе.

ВЫВОДЫ

1. Впервые на Урале в дифференцированной интрузии, расположенной в тара-ташском метаморфическом комплексе, обнаружена редкоземельная минерализация, представленная минералами группы чевкинита, что свидетельствует о многообразии процессов редкоземельного минералообразования при формировании дифференцированных тел базит-гипербазитового состава.

2. В процессе кристаллизационной дифференциации на заключительных этапах становления массива происходит увеличение щелочности и глиноземистости последних порций расплава, при которых становится возможной формирование обнаруженной минерализации в температурном интервале от ~800 °C до ~1050 °C и парциальном давлении кислорода $\lg fO_2 = -12.7$ и ее последующее замещение алланитом.

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-27-00023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А.А. Рифейско-вендский магматизм западного склона Южного Урала. М.: Наука, 1984. 136 с.

Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М.: Недра, 1967. 141 с.

Ковалев С.Г. Новые данные по геохимии диабаз-пикритового магматизма западного склона Южного Урала и условия его формирования // Литосфера. 2011. № 2. С. 68–83.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Условия и механизмы формирования сульфидно-оксидной минерализации при дифференциации расплава в промежуточной камере (на примере интрузии западного склона Южного Урала) // Геология рудных месторожд. 2021. Т. 63. № 6. С. 551–575.

Ковалев С.Г., Ковалев С.С. Первые данные о Th–REE минерализации в магматических породах основного-ультраосновного состава западного склона Южного Урала // Георесурсы. 2023. № 25(1). С. 95–107. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.1.10>

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

Носова А.А., Сазонова Л.В., Каргин А.В., Ларионова Ю.О., Горожанин В.М., Ковалев С.Г. Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение // Петрология. 2012. Т. 20. № 4. С. 392–428.

Сазонова Л.В., Носова А.А., Ларионова Ю.О., Каргин А.В., Ковалев С.Г. Мезопротерозойские пикриты восточной окраины Восточно-Европейской платформы и Башкирского мегантиклинория: петрогенезис и особенности составов оливина и клинопироксена // Литосфера. 2011. № 3. С. 64–83.

Спиридонов Э.М., Филимонов С.В., Семиколенных Е.С., Коротаева Н.Н., Кривицкая Н.Н. Чевкинит-(Ce) и перрьерит-(Ce) из островодужных кварцевых габбро-норит-долеритов интрузива Аю-Даг, Горный Крым // ЗРМО. 2019. Т. 148. № 4. С. 61–79.

¹ Для расчетов использовалась программа ILMAT (Lepage, 2003). За конечный результат принимались данные, рассчитанные по модели (Lindsley, Spencer, 1982).

Minerals of the Chevkinite Group in Differentiated Basic-Ultrabasic Intrusions from Western Slope of the Southern Urals

S. G. Kovalev*, S. S. Kovalev, A. A. Sharipova

Institute of Geology, Ufa Federal Research Centre RAS, Ufa, Russia

**e-mail: kovalev@ufaras.ru*

A detailed study of differentiated intrusions of the Misaelga complex located in the Taratash metamorphic block for the first time in the Urals revealed rare-earth mineralization represented by minerals of the chevkinite group. It has been established that during the process of crystallization differentiation at the final stages of the formation of the massif, the alkalinity and alumina content of the last portions of the melt increase, at which the formation of perrierite-(Ce) mineralization becomes possible in the temperature range from ~800 °C to ~1050 °C and partial pressure of oxygen $\lg fO_2 = -12.7$.

Keywords: Southern Urals, basic-ultrabasic intrusion, rare earth mineralization, chevkinite group minerals

REFERENCES

- Alekseev A.A. Ripheikso-Vendian magmatism of the western slope of the Southern Urals. Moscow: Nauka, **1984**. 136 p. (in Russian).
- Bagiński B., Macdonald R. The chevkinite group: underestimated accessory phases from a wide range of parageneses. *Mineralogia*. **2013**. Vol. 44. N 2-3. P. 3—18.
- Belkin H.E., Macdonald R., Grew E.S. Chevkinite-group minerals from granulite-facies metamorphic rocks and associated pegmatites of East Antarctica and South India. *Miner. Mag.* **2009**. Vol. 73(1). P. 149—164.
- Bulakh A.G. Guide and tables for calculating mineral formulas. Moscow: Nedra, **1967**. 141 p. (in Russian).
- Domańska-Siuda J., Nejbert K., Bagiński B., Macdonald R., Kotowski J., Stachowicz M. Chevkinite-group minerals in selected intrusions of the Mazury Complex, North-Eastern Poland: insights into the formation of a titanite-like phase by hydrothermal alteration. *Miner. Petrol.* **2022**. Vol. 116. N 2. P. 105—119.
- Green T.H. and Pearson N.J. Experimental crystallization of chevkinite/perrierite from REE enriched silicate liquids at high pressure and temperature. *Miner. Mag.* **1988**. N 52. P. 113—120.
- Huebner J.S., Sato M. The oxygen fugacity-temperature relationships of manganese oxide and nickel oxide buffers. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 934—952.
- Kovalev S.G. New data on the geochemistry of diabase-picrite magmatism of the western slope of the Southern Urals and the conditions of its formation. *Litosfera*. **2011**. N 2. P. 68—83 (in Russian).
- Kovalev S.G., Kovalev S.S. Conditions and mechanisms for the formation of sulfide-oxide mineralization during melt differentiation in an intermediate chamber (on the example of the intrusion of the western slope of the Southern Urals). *Geol. Ore Deposits*. **2021**. Vol. 63. N 6. P. 551—575 (in Russian).
- Kovalev S.G., Kovalev S.S. First data on Th—REE mineralization in mafic-ultrabasic igneous rocks of the western slope of the Southern Urals. *Georesources*. **2023**. Vol. 25. N 1. P. 95—107 (in Russian).
- Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for the calculation and presentation of mineral formulas based on chemical analysis data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 1. P. 114—124 (in Russian).
- Lepage L.D. ILMAT: an excel worksheet for ilmenite-magnetite geothermometry and geobarometry. *Comput. Geosci.* **2003**. Vol. 29. N 5. P. 673—678.
- Lindsley D.H., Spencer K.J. Fe-Ti oxide geothermometry: Reducing analyses of coexisting Ti-magnetite (Mt) and ilmenite (Ilm). *American Geophysical Union*. **1982**. Vol. 63. N 18. P. 471.

Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M. Composition, paragenesis, and alteration of the chevkinite group of minerals. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 348—369.

Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P.M., Zozulya D., Dzierżanowski P., Jokubauskas P. Hydrothermal alteration of a chevkinite-group mineral to a bastnäsite-(Ce)-ilmenite- columbite-(Fe) assemblage: interaction with a F-, CO₂-rich fluid. *Miner. Petrol.* **2015**. Vol. 109. N 6. P. 659—678.

Macdonald R., Belkin H.E. Compositional variation in minerals of the chevkinite group. *Miner. Mag.* **2002**. Vol. 66(6). P. 1075—1098.

Muhling J.R., Suvorova A.A., Rasmussen B. The occurrence and composition of chevkinite-(Ce) and perrierite-(Ce) in tholeiitic intrusive rocks and lunar mare basalt. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1911—1921.

Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Larionova Yu.O., Gorozhanin V.M., Kovalev S.G. Mesoproterozoic intraplate igneous province of the Western Urals: main petrogenetic types of rocks and their origin. *Petrology*. **2012**. Vol. 20. N 4. P. 392—428 (*in Russian*).

Sazonova L.V., Nosova A.A., Larionova Yu.O., Kargin A.V., Kovalev S.G. Mesoproterozoic picrites of the eastern margin of the East European Platform and the Bashkirian meganticlinorium: petrogenesis and compositional features of olivine and clinopyroxene. *Litosfera*. **2011**. N 3. P. 64—83 (*in Russian*).

Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennyh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. Chevkinite-(Ce) and perrierite-(Ce) from island-arc quartz gabbro-norite-dolerites of the Ayu-Dag intrusion, Mountainous Crimea. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. Vol. 148. N 4. P. 61—79 (*in Russian*).

Troll V.R., Sachs P.M., Schmincke H.U., Sumita M. The REE-Ti mineral chevkinite in comenditic magmas from Gran Canaria, Spain: a SYXRF-probe study. *Contrib. Miner. Petrol.* **2003**. Vol. 145. P. 730—741.

Vlach S.R.F., Gualda G.A.R. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*. **2007**. Vol. 97. P. 98—121.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

САНТАБАРБАРАИТ ИЗ КАМЫШ-БУРУНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, КРЫМ

© 2024 г. Д. чл. Ю. Д. Гриценко^{1, 2, *}, Л. П. Огородова^{1, **}, М. Ф. Вигасина¹,
Д. А. Ксенофонтов¹, С. К. Дедушенко³, Л. В. Мельчакова¹, И. П. Большиянов⁴

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический
факультет, Ленинские Горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, Москва, 119692 Россия

³Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

⁴Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН,
Профсоюзная, 123, Москва, 117647 Россия

* e-mail: ygritsenko@rambler.ru

** e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию: 12.03.2024 г.

После доработки: 08.04.2024 г.

Принята к публикации: 10.04.2024 г.

В образцах из Камыш-Бурунского месторождения (Керченский железорудный бассейн, Крым) изучен сантабарбарайт состава $(\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})\Sigma=3.00(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57}\times 5.02\text{H}_2\text{O}$, образующий полные и частичные псевдоморфозы по кристаллам вивианита. Комплексное физико-химическое исследование проведено методами порошковой рентгенографии, электронно-зондового и термического анализов, ИК и мёссбауэровской спектроскопии. На микрокалориметре Кальве методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ получены первые данные по энтальпии образования изученного сантабарбарайта (-4849 ± 12 кДж/моль) и сантабарбарайта идеального состава $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (-4900 ± 12 кДж/моль); для них оценены значения энтропии (489 и 494 Дж/(моль·К) и энергии Гиббса образования (-4223 ± 12 и -4257 ± 12 кДж/моль) соответственно. Расчет энергии Гиббса реакций окисления вивианита подтвердил возможность образования сантабарбарайта непосредственно по вивианиту, без образования на промежуточной стадии метавивианита.

Ключевые слова: сантабарбарайт, метавивианит, мёссбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, термический анализ, электронно-зондовый анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энергия Гиббса, Камыш-Бурунское месторождение

DOI: 10.31857/S0869605524040048, **EDN:** PDFNDL

ВВЕДЕНИЕ

Сантабарбарайт — рентгеноаморфный минерал с идеализированной формулой $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Pratesi et al., 2003). Он давно известен в окисленных железных рудах Керченского бассейна в Крыму, где псевдоморфно замещает вивианит (Чуканов, 2005). Псевдоморфозы по друзам вивианита описывались под названием «оксикерченит», а массивные и порошковатые разновидности этого минерала известны под названием «босфорит». Как самостоятельный минеральный вид сантабарбарайт был описан и утвержден Комиссией по новым минералам ММА только в 2003 году на образцах из рудников Санта Барбара, Кастельнуово де Саббиони, Каврилья, в провинции Арrezzo,

область Тоскана, Италия (Pratesi et al., 2003). Химическая формула сантабарбараита аналогична формуле алланпрингита, обнаруженного в 1999 году в Германии, изученного в работе (Kolitsch et al., 2006) и утвержденного ММА в 2004 году. По мнению исследователей, моноклинный алланпрингит может рассматриваться как полиморфная модификация аморфного сантабарбараита. Последний является фосфатным аналогом рентгено-аморфного минерала феррисимплезита $\text{Fe}_3^{3+}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. История находок сантабарбараита в России подробно описана в опубликованных работах (Чуканов, 2005; Пономарев и др., 2017). Обнаруженные в начале прошлого века на Керченском полуострове водные фосфаты двух и трехвалентного железа были названы керченитами (Попов, 1938). Конечный продукт окисления керченского вивианита — аморфный водный фосфат трехвалентного железа, называемый ранее оксикерченитом (Пономарев и др., 2017), идентичен сантабарбараиту.

Сантабарбараит образует псевдоморфозы по кристаллам вивианита $\text{Fe}_2^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в процессе его окисления. Некоторыми авторами отмечается образование промежуточных фаз, в том числе метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Попов, 1938; Чуканов, 2005; Prot et al., 2021), однако убедительных доказательств этому не приводится.

Сантабарбараиту посвящено всего несколько статей. В работе (Pratesi et al., 2003) методами термического анализа, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии XANES изучен сантабарбараит из Италии (Вальдарно, Тоскано) и Австралии (водопад Ваннон, Виктория). В работе (Frost et al., 2016) методами термогравиметрии, ИК и КР спектроскопии исследован образец из Италии. В работе (Пономарев и др., 2017) теми же методами изучен сантабарбараит из зоны окисления Меднорудянского месторождения (Средний Урал). В публикации (Fagel et al., 2005) приведены ИК спектры вивианита и сантабарбараита из донных отложений озера Байкал.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию сантабарбараита. Она продолжает серию физико-химических исследований природных водо- и гидроксилсодержащих фосфатов различного генезиса с широким катионным составом: Na, Ca, Mg, Cu, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al (Ogorodova et al., 2017; Огородова и др., 2018а, б; 2020; 2022; Гриценко и др., 2022; 2023). Подобные исследования для крымского сантабарбараита проводятся впервые.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ

В качестве объекта исследования был выбран образец сантабарбараита из Камыш-Бурунского месторождения (Керчь, Крым). История геологического изучения керченских железорудных месторождений и многочисленных минералов фосфатов железа насчитывает уже несколько столетий. В первых описаниях руд из окрестностей сел Камыш-Бурун и Яныш-Такил, сделанных К. Габлицем и П. С. Палласом в 1795 г., отмечались оолитовое («гороховое») строение железной руды, присутствие в ней «синей вохры» (т. е. вивианита) и остатков ископаемой фауны. Добыча руды на месторождениях Керченского бассейна началась в конце XIX века. В 1994 году она была полностью прекращена. Основные рудные запасы Керченского железорудного бассейна сосредоточены в шести крупных мульдах: Камыш-Бурунской, Эльтиген-Ортельской, Акманайской, Чегене-Салынской, Катерлизской и Кыз-Аульской.

Керченский железорудный бассейн объединяет несколько месторождений осадочных оолитовых железных руд, приуроченных к крупным мульдам широтного простирания протяженностью до 40 км и шириной от 1.5 до 13 км. Железные руды практически всех мульд можно наблюдать в обнажениях вдоль побережья Керченского пролива и Азовского моря (Юрк и др., 1960).

Железорудный горизонт приурочен к морским отложениям плиоцена и представлен пологозалегающими пластами песчано-глинистых киммерийских пород с оолитовыми железными рудами, которые подстилаются известняками и глинами и перекрываются песчанистыми породами. Мощность рудных залежей от 0.5 м в краевых

и до 40 м в центральных частях мульды. В составе рудного горизонта выделяются: а) первичные руды (табачные и карбонатные), б) вторичные руды (коричневые), образовавшиеся при окислении табачных руд, и конкреционные, которые образовались при окислении карбонатных руд; в) икряные руды, залегающие среди табачных и коричневых руд и являющиеся результатом их перемыва в бассейне осадконакопления (Малаховский, 1956).

Табачные руды, характерные для нижних и относительно глубоко залегающих частей рудного пласта, образовались при диагенетическом преобразовании материала, поступившего в опресненные лагуны с суши вместе с органическим веществом. Табачные руды представляют собой плотные оолитовые породы и состоят в основном из Fe-, Mn- силикатов и карбонатов, гётита, а также содержат вивианит, реже анапаит. Оолиты сложены чередующимися слоями с преобладанием силикатного и гётитового состава. Вторичные (коричневые) руды образовались за счет табачных руд при их окислении. Главную роль в составе коричневых руд играет гётит (Малаховский, 1956). Икряные руды получили свое название из-за внешнего сходства с черной икрой. Как правило, они образовывались в перемещающейся в периоды регрессий прибойной зоне киммерийских лагун путем перетолжения оолитов с их дроблением и окатыванием. По внешнему виду — это черные или буровато-черные рыхлые или слабо сцементированные массы, в составе которых оолиты по объему резко преобладают над цементом. Они залегают среди табачных или коричневых руд и связаны с ними постепенными переходами.

Среди табачных руд наиболее типичны находки вивианита, в то время как сантабарбарайт обнаруживается в основном в сильно окисленных вторичных рудах.

Кристаллизация вивианита проходила в полостях внутри конкреций, в раковинах моллюсков, а также на контакте с плотными серовато-зелеными конкрециями сидерита. Наиболее крупные линзовидные полости с друзами вивианита, достигающие 30—40 см в длину, возможно, первоначально образовывались как газовые пузыри в результате разложения органических остатков в иле древнего Киммерийского моря (Чуканов, 2005). Возможно, вивианит образовывался при взаимодействии сидерита из конкреций с фосфорной кислотой, просачивавшейся через железорудные толщи.

Одним из продуктов окисления вивианита является метавивианит с идеализированной формулой $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Впервые метавивианит был найден и описан как новый минерал (триклинный диморф вивианита) в пегматите на руднике Биг Чиф (Глендейл, Южная Дакота, США) в виде мельчайших кристалликов в ассоциации с крыжановскимитом и трифилином (Ritz et al., 1974). В Керченском железорудном бассейне метавивианит часто обогащен марганцем. В образцах из Керченского железорудного бассейна метавивианит был диагностирован рентгенографически (Чуканов, 2005). Он встречается в виде корок и сталактитоподобных образований длиной до 5 см в крупных линзовидных полостях в табачных рудах, образует плотные порошковатые агрегаты насыщенного синего цвета, иногда слагает большую часть радиальных агрегатов или их центральные части.

Сантабарбарайт известен только в глубоко окисленных коричневых рудах, где он нередко сопровождается гидроксидами железа и марганца, митридатитом и гипсом. Замещающий вивианит, сантабарбарайт наследует все морфологические особенности его агрегатов (Чуканов, 2005). Сантабарбарайт, заместивший кристаллический вивианит, обычно имеет плотное сложение и блестящую поверхность агрегатов и коричневый цвет разных оттенков — от желто-коричневого до шоколадного и печеночно-бурого. Псевдоморфозы по порошковатому вивианиту имеют вид охряно-желтых или бурых рыхлых масс.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Изученные нами образцы сантабарбарайта были отобраны в 2008 году на восточном борту карьера А Камыш-Бурунского месторождения. В борту карьера, на высоте один метр выше уровня воды обнажается слой окисленных коричневых оолитовых руд, содержащих отдельные мелкозернистые плотные конкреции зеленовато-серого сидерита, по верхнему контакту которых развиты вытянутые уплощенные полости



Рис. 1. Уплощенная полость с радиально-лучистыми и сноповидными агрегатами пластинчатых кристаллов сантабарбарита охряно-коричневого цвета, выросших на тонкую корку сидерита черного цвета с синеватым отливом среди окисленных коричневых руд.

a — положение полостей с сантабарбаритом *in situ* в борту карьера; *б* — увеличенный фрагмент фото *a*; *в* — сферолитовые и сноповидные агрегаты сантабарбарита; *г* — сноповидные агрегаты сантабарбарита. Восточный борт карьера А, Камыш-Бурунское месторождение, Керчь. Фото: А. А. Околотков.

Fig. 1. A flattened cavity with radiated and sheaf-shaped aggregates of lamellar crystals of ochre-brown santabarbarite, overgrown on a thin crust of black siderite with a bluish tint among oxidized brown ores.

a — position of cavities with santabarbarite *in situ* on the side of the quarry; *b* — enlarged fragment of photo *a*; *v* — spherulitic and sheaf-shaped aggregates of santabarbarite; *z* — sheaf-shaped aggregates of santabarbarite. Eastern side of the quarry A, Kamysh-Burunskoye deposit, Kerch. Photo by A. A. Okolotkov.

до 40 см в поперечнике, содержащие радиально-лучистые и сноповидные агрегаты пластинчатых кристаллов сантабарбарита охряно-коричневого цвета, выросшие на тонкую корку сидерита черного цвета с синеватым отливом (рис. 1). В редких случаях в западной части карьера А и в карьере В среди окисленных и табачных руд встречаются полости, содержащие частичные псевдоморфозы сантабарбарита по пластинчатым кристаллам вивианита (рис. 2), друзовые, радиально-лучистые и сталактитоподобные агрегаты пластинчатых кристаллов вивианита, а также голубые и ярко синие порошковые агрегаты вивианита более поздних генераций. Западнее в карьере Е встречается, в основном, вивианит, редко — метавивианит, диагностированный нами рентгенографическим и ИК-спектроскопическим методами; сантабарбарит здесь установлен не был.

Для физико-химического изучения были отобраны однородные фрагменты псевдоморфоз сантабарбарита по крупным кристаллам вивианита из друзовых агрегатов, извлеченных из описанных выше полостей.

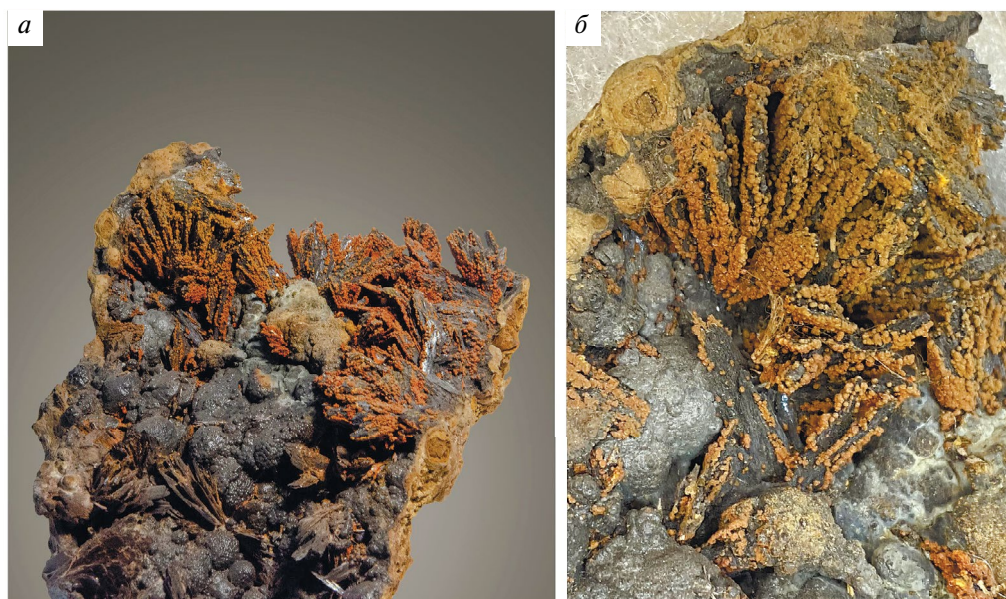


Рис. 2. Частичная псевдоморфоза сантабарбарита (охряно-бурый) по пластинчатым кристаллам вивианита (темно-синий до черного) на корке сидерита (черный с синеватым отливом), покрывающем оолитовые окисленные руды (бурый).

a — ширина поля зрения 5 см; *б* — увеличенный фрагмент рис. *a*.

Fig. 2. Partial pseudomorphosis of santabarbarite (ochre-brown) on plate-like crystals of vivianite (dark blue to black) on a siderite crust (black with a bluish tint) covering oolitic oxidized ores (brown).

a — field of view width is 5 cm; *b* — enlarged fragment of Fig. *a*.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенографическое изучение выполнено на порошковом дифрактометре STOE-STADI MP (Германия) с изогнутым монохроматором Ge (III), обеспечивающим строго монохроматическое Cu-K α -излучение ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Сбор данных осуществлялся в режиме поэтапного перекрытия областей сканирования с помощью позиционно-чувствительного линейного детектора с углом захвата 5° по углу 2Θ с шириной канала 0.02° .

ИК-спектроскопическое исследование проведено на Фурье-спектрометре ФСМ-1201, точность определения волновых чисел $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ при накоплении по 20 сканированиям в режиме пропускания при комнатной температуре на воздухе на образцах, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, нанесенной на пластинку KBr.

Термический анализ минерала осуществлен на дериватографе Q — 1500D (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 800°C со скоростью нагревания $20^\circ/\text{мин}$, масса образца составляла 192.0 мг.

Гамма-резонансное исследование выполнено на мёссбауэровском спектрометре MS-1104Em (Россия) с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ активностью 0.10 ГБк. Моделирование спектра осуществлялось с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно сдвига α -железа при комнатной температуре.

Химический состав минерала определен на сканирующем электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL Ltd., Japan) с W термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X-Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении

20 кВ, силе тока 10.05 ± 0.05 нА. Обработка данных была проведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Термохимическое исследование проведено на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Тиана—Кальве Setaram (Франция) методом растворения в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ с использованием термохимического цикла, включающего растворение минерала и составляющих его компонентов. Эксперименты были выполнены методом «сброса» образцов массой $4\text{--}8 (\pm 2 \cdot 10^{-2})$ мг от комнатной температуры в калориметр с расплавом — растворителем, находящимся при $T = 973$ К. Зарегистрированный в ходе опыта тепловой эффект был суммой приращения энтальпии образца $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$ и энтальпии его растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$. При осуществлении 6—8 экспериментов в одной порции расплава (30—35 г) соотношение растворенное вещество — растворитель соответствовало бесконечно разбавленному раствору с пренебрежимо малой энтальпией смешения. Для калибровки микрокалориметра использовалось эталонное вещество — платина, величина приращения энтальпии которой $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$ заимствовалась в (Robie, Hemingway, 1995).

Исследования на мёссбауэровском спектрометре MS1104Em проводились на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС, исследования на прочем аналитическом оборудовании — на геологическом факультете МГУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенография. Порошковая рентгенограмма изученного образца не содержит выраженных пиков, что характерно для аморфных фаз, в том числе и для сантабарбарайта (Pratesi et al., 2003).

ИК спектроскопия. Спектр инфракрасного поглощения изучаемого образца сантабарбарайта (рис. 3, а) имеет простую форму, характерную для водосодержащего вещества, находящегося в аморфном состоянии. Очень интенсивная широкая полоса с максимумом поглощения при 3250 см^{-1} относится к валентным колебаниям О—Н связей в молекулах воды и в отдельных гидроксильных группах; полоса поглощения при 1637 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O ; интенсивная нерасщепленная полоса в диапазоне $840\text{--}1260 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1030 см^{-1} относится к валентным симметричным и асимметричным колебаниям анионов $(\text{PO}_4)^{3-}$; слабо расщепленная полоса поглощения в спектральной области ниже 700 см^{-1} с максимумами при 468 и 550 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям PO_4 -тетраэдров. В целом, полученный спектр ИК поглощения идентичен спектру сантабарбарайта из зоны окисления Меднорудянского месторождения, Урал (Пономарев и др., 2017).

Термический анализ. Кривые нагревания изученного сантабарбарайта, представленные на рис. 4, идентичны таковым для образца из Меднорудянского месторождения (Пономарев и др. 2017). На термогравиметрических кривых ТГ и ДТГ наблюдается два этапа потери массы: в интервале $60\text{--}300$ °С с максимумом при ~ 150 °С и в интервале $300\text{--}800$ °С с максимумами при ~ 375 и ~ 420 °С. Первый диапазон температур соответствует удалению молекулярной воды, второй — удалению оставшейся воды и ОН-групп. Суммарная потеря массы составила 23.5 мас. %. Кривая ДТА зафиксировала два эндотермических эффекта, связанных с процессами дегидратации и дегидроксилирования сантабарбарайта и экзотермические эффекты в интервале $630\text{--}800$ °С.

На ИК спектре образца после нагревания до 800 °С (рис. 3, б) зарегистрировано полное отсутствие в нем воды и гидроксильных групп, а также присутствие вновь образованной фазы $\text{Fe}_3^{3+} \text{O}_3(\text{PO}_4)$, спектр которой согласуется со спектром № Р490 минерала граттаролаита из рудника Санта-Барбара, Италия (Chukanov, Chervonnyi, 2016). Наличие в спектре расщепленных линий поглощения указывает на то, что образовавшееся вещество кристаллическое, а не аморфное. Полоса поглощения с максимумами

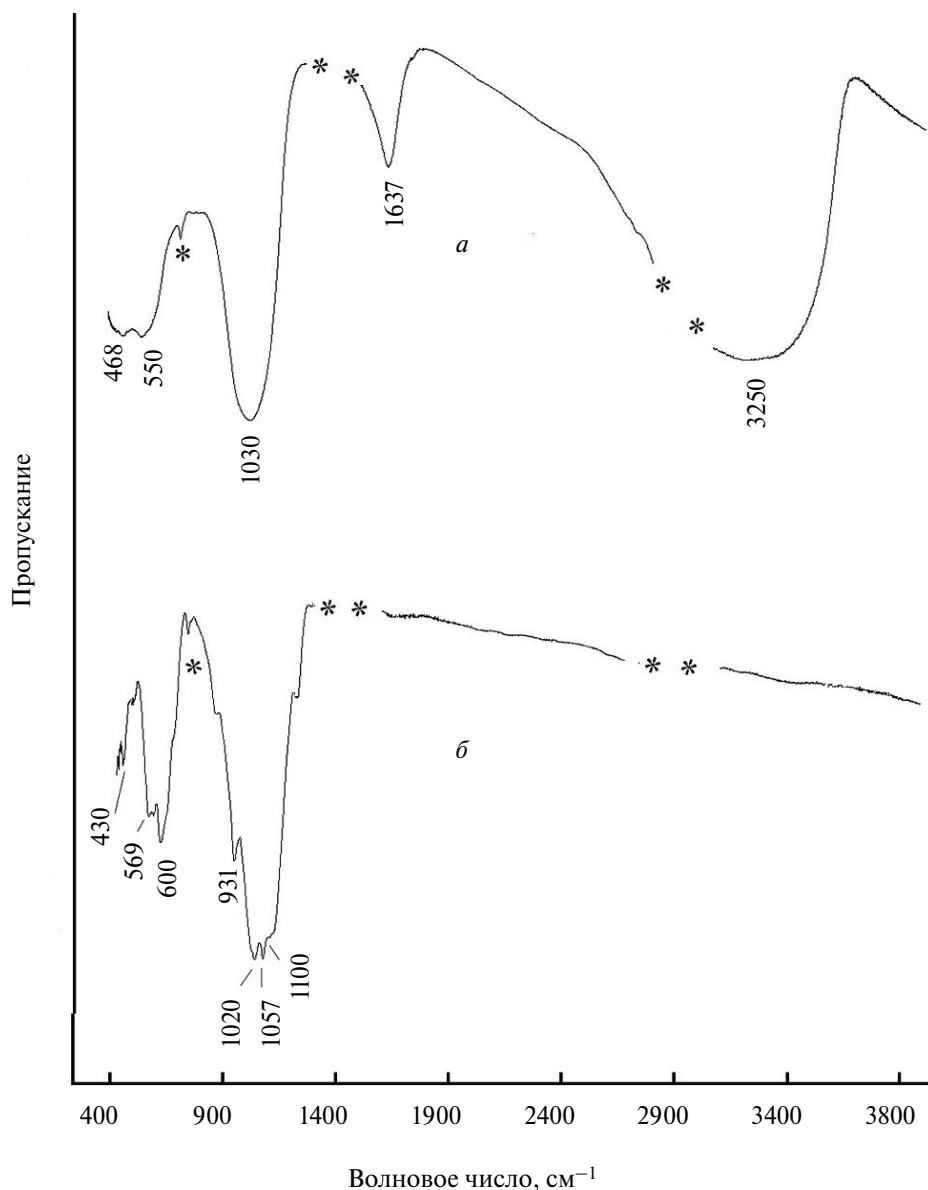


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения: изученного сантабарбарита (а) и продуктов его нагревания до 800 °С (б).

** — область поглощения вазелинового масла.

Fig. 3. IR spectra of studied santabarbarite (a) and products of its heating to 800 °C (b).

** — vaseline oil absorption region.

при 1100, 1057 и 1020 cm^{-1} соответствует расщепленной трижды вырожденной моде валентных колебаний PO_4 -тетраэдров, что указывает на понижение симметрии тетраэдров в структуре граттаролита; компонента с максимумом при 931 cm^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям тетраэдров; дублет при 569 и 600 cm^{-1} соответствует расщепленной трижды вырожденной моде деформационных колебаний;

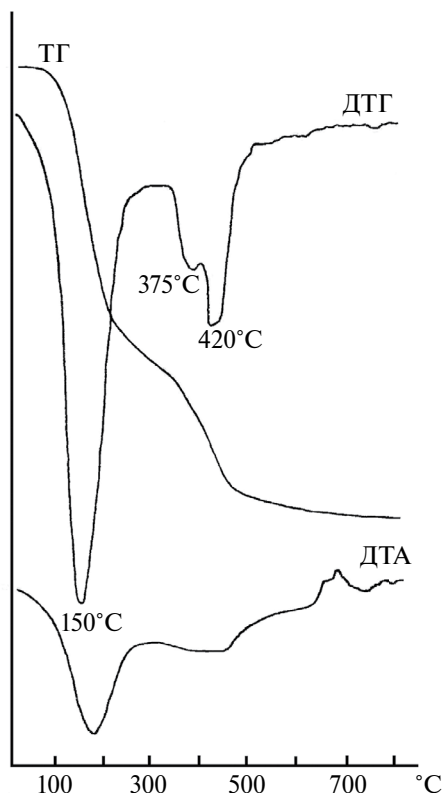


Рис. 4. Кривые нагревания изученного сантабарбарита.

Fig. 4. Heating curves of studied santabarbarite.

низкочастотная полоса поглощения при 430 см^{-1} приписывается дважды вырожденной деформационной моде колебаний.

Рентгенограмма образца, прокаленного при 850 °C , содержит рефлексы трех фаз, соответствующих гематиту (карточка № 01-089-0597), родоликоиту FePO_4 (карточка № 00-050-1635) и граттароланиту $\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_3(\text{PO}_4)$ (карточка № 00-050-1634), диагностированных в соответствии с базой данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013).

Мёссбауэровская спектроскопия. Мёссбауэровский спектр образца сантабарбарита, полученный при комнатной температуре (рис. 5), представляет собой две уширенные линии одинаковой интенсивности и полуширины. Аналогичный спектр был получен в работе (Платонов и др., 1972) для оксикерченита (после 2003 года — сантабарбарит); авторами было установлено, что в этом минерале железо присутствует только в степени окисления +3 и находится в искаженных октаэдрических позициях. В этой же работе отмечалось, что в структуре вивианита, в результате окисления которого образуется сантабарбарит, присутствуют два типа Fe-октаэдров с различным составом лигандов — $\text{Fe}^{3+}(1)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Fe}^{3+}(2,3)\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, причем последние октаэдры спарены по ребру O—O. Кристаллическим аналогом аморфного сантабарбарита является минерал алланпрингит (Kolitsch et al., 2006). В его структуре трехвалентное железо присутствует в трех кристаллографических позициях в равных количествах. На основании результатов исследований, изложенных в работах (Платонов и др., 1972; Kolitsch et al., 2006), полученный спектр исследованного в настоящей работе образца

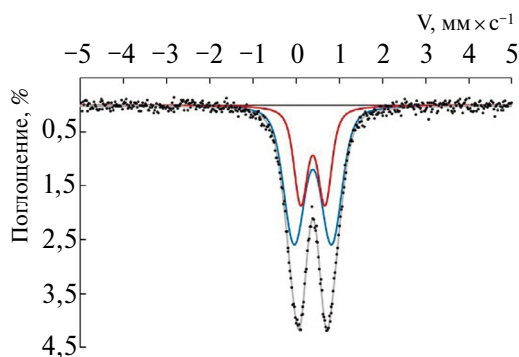


Рис. 5. Мёссбауэровский спектр изученного сантабарбарайта при комнатной температуре. Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — результирующий спектр.

Fig. 5. Mössbauer spectrum of studied santabarbarite at room temperature. Dots show experimental data, solid line shows the resulting spectrum.

сантабарбарайта был описан двумя дублетами с соотношением интенсивностей 1:2 и равными изомерными сдвигами. Такая модель привела к хорошему результату: ^{57}Fe $IS_{\alpha-\text{Fe}} = 0.39(1) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, ^{57}Fe $QS_1 = 0.56(4) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $FWHM_1 = 0.38 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, ^{57}Fe $QS_2 = 0.87(2) \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $FWHM_2 = 0.58 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $\chi^2 = 1.1(1)$. Разные квадрупольные расщепления можно объяснить разным составом лигандов в полиэдре $\text{Fe}^{3+}(1)$, с одной стороны, и в паре одинаковых по составу полиэдров $\text{Fe}^{3+}(2)$ и $\text{Fe}^{3+}(3)$ — с другой. Полученные данные подтверждают, что в изученном образце сантабарбарайта все железо находится в степени окисления +3. Признаки магнитных взаимодействий в веществе не зафиксированы.

Химический состав. В составе изученного сантабарбарайта (табл. 1) установлены примеси калия и натрия (до 1.2 мас. % Na_2O и до 0.4 мас. % K_2O). Подобные содержания щелочных элементов описаны в образцах сантабарбарайта из Меднорудянского месторождения на Среднем Урале (Пономарев и др., 2017). В образцах из Италии и Австралии, описанных в работе (Pratesi et al. 2003), отмечается также присутствие незначительных количеств Са, Mg, Mn.

На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из 5 измерений), термического анализа и мёссбауэровской спектроскопии была рассчитана химическая формула изученного сантабарбарайта $(\text{Fe}_{2.74}^{3+} \text{Mg}_{0.09} \text{Na}_{0.14} \text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00} (\text{PO}_4)_{2.00} (\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02 \text{H}_2\text{O}$, расчет проводился на сумму катионов, равную 5 атомам на формулу. Полученная формула близка к идеальной формуле сантабарбарайта $\text{Fe}_3^{3+} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Содержание основных компонентов (мас. %) в изученном образце сантабарбарайта по данным электронно-зондового анализа

Table 1. Contents of main components (wt %) of studied santabarbarite sample according to electron probe data

№	Na_2O	K_2O	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	Сумма
1	1.15	0.28	0.74	47.22	30.84	80.23
2	1.16	0.25	0.67	46.68	30.15	78.91
3	0.88	0.40	0.65	46.82	30.31	79.06
4	0.94	0.40	1.04	46.10	30.93	79.41
5	0.64	0.37	0.85	46.49	20.06	78.41
Среднее	0.95	0.34	0.79	46.66	30.46	79.20

Термохимическое исследование. Среднее из 7 экспериментов значение измеренного на микрокалориметре Кальве суммарного теплового эффекта [$H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973\text{ K})$] составило $1263.0 \pm 11.2\text{ Дж/г} = 610.9 \pm 5.4\text{ кДж/моль}$ ($M = 483.69\text{ г/моль}$), погрешности определены с вероятностью 95 %.

С использованием полученных калориметрических данных и реакций (1), (4) и уравнений (2), (3), (5) и (6) была рассчитана энтальпия образования из элементов изученного образца сантабарбарита:

$$2.74/2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0.09\text{MgO} + 0.14/2 \text{ Na}_2\text{O} + 0.03/2 \text{ K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + 12.61/3 \text{ Al}(\text{OH})_3 =$$

$$= (\text{Fe}_{2.74}^{3+} \text{Mg}_{0.09} \text{Na}_{0.14} \text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00} (\text{PO}_4)_{2.00} (\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O} + 12.61/6 \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{р-ции(1)}} H^\circ(298.15\text{ K}) = 2.74/2 \Delta_f H^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.09 \Delta_f H^\circ \text{MgO} + 0.14/2 \Delta_f H^\circ \text{Na}_2\text{O} +$$

$$+ 0.03/2 \Delta_f H^\circ \text{K}_2\text{O} + \Delta_f H^\circ \text{P}_2\text{O}_5 + 12.61/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}(\text{OH})_3 -$$

$$- \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_{2.74}^{3+} \text{Mg}_{0.09} \text{Na}_{0.14} \text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00} (\text{PO}_4)_{2.00} (\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O} - 12.61/6 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (2)$$

$$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{ изуч. сантабарбарит} = \Delta_{\text{р-ции(1)}} H^\circ(298.15\text{ K}) +$$

$$+ 2.74/2 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.09 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{MgO} + 0.14/2 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Na}_2\text{O}$$

$$+ 0.03/2 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{K}_2\text{O} + \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 +$$

$$+ 12.61/3 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - 12.61/6 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (3)$$

и сантабарбарита идеального состава:

$$3/2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + 13/3 \text{ Al}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_3^{3+} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 13/6 \text{ Al}_2\text{O}_3, \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{р-ции(4)}} H^\circ(298.15\text{ K}) = 3/2 \Delta_f H^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + \Delta_f H^\circ \text{P}_2\text{O}_5 + 13/3 \Delta_f H^\circ \text{Al}(\text{OH})_3 -$$

$$- \Delta_f H^\circ (\text{Fe}_3^{3+} (\text{PO}_4)_2 (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - 13/6 \Delta_f H^\circ \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (5)$$

$$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{сантабарбарит} = \Delta_{\text{р-ции(4)}} H^\circ(298.15\text{ K}) + 3/2 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 +$$

$$+ \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 + 13/3 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - 13/6 \Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (6)$$

где $\Delta H = [H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973\text{ K})]$ — термохимические данные для оксидов железа, фосфора, алюминия, магния, натрия, калия и гидроксида алюминия (табл. 2); $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ — значения энтальпий образования из элементов компонентов реакций (1) и (4) (табл. 2), взятые из справочного издания (Robie, Hemingway, 1995). Расчет энтальпии образования сантабарбарита идеального состава проводился с использованием пересчитанных на его молекулярную массу ($M = 498.58\text{ г/моль}$), калориметрических данных для изученного природного образца. Полученные данные по $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ приведены в табл. 3.

Таблица 2. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпий образования сантабарбарита и метавивинита

Table 2. Thermochemical data (kJ/mol) used in the calculation of enthalpy of the formation of santabarbarite and metavivianite

Компонент	$H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^\circ(973\text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})^*$
Na_2O (к.)	$-111.8 \pm 0.8^{2*}$	414.8 ± 0.3
K_2O (к.)	$-193.7 \pm 1.1^{2*}$	363.2 ± 2.1
MgO (периклаз)	$36.38 \pm 0.49^{3*}$	601.6 ± 0.3
FeO (к.)	$-60.5 \pm 2.4^{4*}$	272.0 ± 2.1
Al_2O_3 (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{5*}$	1675.7 ± 1.3
Fe_2O_3 (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{6*}$	826.2 ± 1.3
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсцит)	$172.6 \pm 1.9^{7*}$	1293.1 ± 1.2
P_2O_5 (к.)	$-326.48 \pm 1.21^{8*}$	$1504.90.5$

* Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995); 2^* — по данным (Kiseleva et al., 2001); $3^*, 5^*, 6^*$ — рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973\text{ K}) - H^\circ(298.15\text{ K})]$ (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(973\text{ K})$: 3^* (Navrotsky, Coons, 1976); 5^* (Ogorodova et al., 2003), 6^* (Киселева, 1976); 4^* — по данным (Огородова и др., 2005); 7^* — по данным (Огородова и др., 2011); 8^* — по данным (Ushakov et al., 2001).

Таблица 3. Термодинамические свойства водных фосфатов железа из окисленных руд Камыш-Бурунского месторождения (Крым) при $T = 298.15 \text{ K}^*$

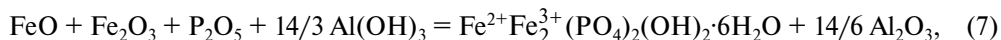
Table 3. Thermodynamic properties of hydrous iron phosphates from oxidized ores of the Kamysh-Burun deposit, Crimea at $T = 298.15 \text{ K}$

Минерал	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° ^{2*} , Дж/(моль·К)	$-\Delta_f G^\circ$ ^{3*} , кДж/моль
Вивианит ^{4*}			
$\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5119 ± 19	571	4439 ± 19
$\text{Mg}_{0.35}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{0.33} \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$	5217 ± 11	558	4540 ± 11
Метавивианит			
$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4967 ± 16 ^{5*}	520	4309 ± 16
Сантабарбараит			
$(\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O}$	4849 ± 12 ^{6*}	489	4223 ± 12
$\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4900 ± 12 ^{7*}	494	4257 ± 12

* Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок;

^{2*} — оценено по методу Латимера; ^{3*} — рассчитано по формуле $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta_f S^\circ$; ^{4*} — по данным (Ogorodova et al. 2017); ^{5*} — оценено в настоящей работе по калориметрическим данным для природного образца вивианита (Ogorodova et al., 2017); ^{6*} — получено в настоящей работе методом калориметрии растворения; ^{7*} — рассчитано в настоящей работе с использованием калориметрических данных для природного образца сантабарбараита.

В табл. 3 также приведены термодинамические свойства других водных фосфатов железа из окисленных руд Камыш-Бурунского месторождения (Крым): вивианита реального и идеального составов, полученные нами ранее (Ogorodova et al., 2017), и метавивианита, оцененные в настоящей работе. Энтальпия образования метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ была рассчитана по реакции (7), аналогичной использованной нами ранее при изучении вивианита, содержащего железо в степени окисления 2+ (Ogorodova et al., 2017), и уравнениям (8) и (9):



$$\Delta_{\text{р-ции}(7)} H^\circ(298.15 \text{ K}) = \Delta H \text{FeO} + \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + \Delta H \text{P}_2\text{O}_5 + 14/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - \Delta H \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 14/6 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3, \quad (8)$$

$$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})_{\text{метавивианит}} = \Delta_{\text{р-ции}(7)} H^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \text{FeO} + \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \text{P}_2\text{O}_5 + 14/3 \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - 14/6 \Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3. \quad (9)$$

Величина $\Delta H \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получена пересчетом калориметрических данных по растворению природного вивианита (Ogorodova et al., 2017) на молекулярную массу метавивианита ($M = 499.59 \text{ г/моль}$), термохимические данные для других компонентов реакции (7) приведены в табл. 2.

Расчет величин стандартной энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K})$ (табл. 3) проводили по методу Латимера с учетом усредненных значений энтропий, приходящихся на катионы и анионы в твердых веществах, и энтропийного вклада кристаллизационной воды (Наумов и др., 1971). Значения энтропии образования $\Delta_f S^\circ(298.15 \text{ K})$ рассчитывали с использованием справочных данных (Robie, Hemingway, 1995) для составляющих минералов элементов. По полученным в настоящей работе термодинамическим данным были рассчитаны величины энергии Гиббса образования из элементов $\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$, также представленные в табл. 3.

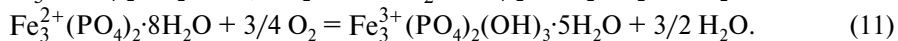
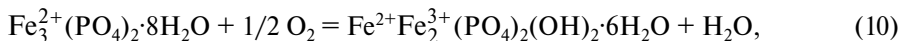
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механизмы окисления вивианита и образования сантабарбараита рассмотрены в целом ряде работ. Существует несколько гипотез, объясняющих процесс формирования сантабарбараита. Н. В. Чуканов и соавторы (Chukanov et al., 2012) утверждают, что естественное низкотемпературное окисление вивианита приводит к серии превращений вивианит $\rightarrow$ частично окисленный вивианит $\rightarrow$ метавивианит $\rightarrow \text{Fe}^{3+}$ — аналог метавивианита $\rightarrow$ сантабарбарайт, обосновывая данное утверждение сходством кристаллических структур минералов (за исключением сантабарбараита), облегчающим превращения. В этой работе изучались однородные кристаллы метавивианита. Механизм его образования и взаимоотношения фаз не анализировались. Существование нескольких промежуточных соединений с различным соотношением $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ описано в работе (Попов, 1938), образование промежуточной триклинной фазы — метавивианита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — в работах (Чуканов, 2005; Prot et al., 2021). Ряд исследователей полагает, что кристаллический вивианит окисляется до рентгеноаморфного состояния (сантабарбараита), не проходя через состояние метавивианита (Dormann, Poullen, 1980; Dormann et al., 1982; Vagel et al., 2005; Rothe et al., 2014; Пономарев и др., 2017; Bae et al., 2018; Chiba et al., 2020). В работе (Miot et al., 2009) была исследована трансформация вивианита под воздействием железоокисляющего бактериального штамма BoFeN1 в присутствии растворенного двухвалентного железа. Вивианит сначала превращается в зеленоватую фазу, состоящую преимущественно из аморфного смешанновалентного Fe-фосфата, затем осадок постепенно становится оранжевым, а конечный продукт окисления представляет собой аморфный фосфат трехвалентного железа (сантабарбарайт). В работах (Sameshina et al., 1985; Mengmeng et al., 2021) показано, что в процессе окисления вивианит может заместиться как метавивианитом, так и сантабарбарайтом в природных условиях.

В керченском железорудном бассейне вивианит образуется в восстановительных условиях. Об этом свидетельствует описанные в работе (Чуканов, 2005) бесцветные прозрачные кристаллы вивианита, которые наблюдались при вскрытии полостей и буквально на глазах окрашивались в темно-синий или темно-зеленый цвет. Соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}$ в частично окисленном вивианите, изученном в работе (Ogorodova et al., 2017), по данным мёссбауэровской спектроскопии составляет 0.12, реальная формула такого вивианита соответствует $\text{Fe}_{2.32}^{2+}\text{Fe}_{0.33}^{2+}\text{Mg}_{0.35}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_{0.33} \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку прямые геологические наблюдения не позволили сделать однозначный вывод о механизме и стадийности преобразования вивианита в сантабарбарайт, были проведены термодинамические расчеты для различных стадий реакций окисления вивианита.

На основании термодинамических данных табл. 3 были рассчитаны энергии Гиббса реакций окисления вивианита с образованием метавивианита (реакция (10)) и сантабарбараита (реакция (11)):



Значительно более отрицательное значение $\Delta_{\text{р-ции(11)}} G^\circ(298.15 \text{ K}) = -174 \text{ кДж}$ по сравнению с $\Delta_{\text{р-ции(10)}} G^\circ(298.15 \text{ K}) = -114 \text{ кДж}$ свидетельствует о том, что более предпочтительна вторая реакция. Это согласуется с предположением о непосредственном замещении вивианита сантабарбарайтом, основанном на макро- и микроскопических наблюдениях отсутствия метавивианита в природной ассоциации Меднорудянского месторождения (Пономарев и др., 2017).

В изученных керченских образцах, как видно на рис. 2, сантабарбарайт развивается непосредственно по кристаллам вивианита. Образования сантабарбараита

по метавивианиту нами обнаружено не было. Метавивианит был диагностирован только в найденном в карьере Е мелкозернистом ярко-синем порошковатом агрегате, где он образует тесные сростания с вивианитом. Визуально отличить вивианит от метавивианита не представляется возможным. Диагностика метавивианита была проведена методом рентгенофазового анализа (табл. 4), который позволил с уверенностью отличить метавивианит от вивианита. Отсутствие желтых и оранжевых оттенков в цвете агрегата свидетельствует об отсутствии в нем сантабарбарайта. Также метавивианит был диагностирован по спектрам ИК-поглощения в ассоциации с вивианитом. Метавивианит идентифицируется по смещенному относительно вивианита положению полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям (3164 , 3480 плечо/ 3182 , 3470 см^{-1}) и либрационным колебаниям ($792/807$ см^{-1}) воды и гидроксильных групп из октаэдрических лигандов ионов железа.

Таблица 4. Данные порошковой рентгенографии вивианита и метавивианита

Table 4. X-ray powder diffraction data of vivianite and metavivianite

Вивианит (ICDD № 01-080-9696)			Исследованный образец		Метавивианит (Chukanov et al., 2012)		
d , Å	I	hkl	d , Å	I	d , Å	I	hkl
7.93	34	110	8.72	7	8.72	40	010
			7.93	65			
			7.58	4	7.53	9	100
			6.98	16	6.95	100	1—10
6.74	100	020	6.72	96			
4.90	28	200	4.91	100	4.93	32	110
4.56	13	001	4.54	9			
4.35	5	—111	4.35	5	4.35	19	020, 0—11
4.08	11	130	4.07	11	4.21	12	—101
3.963	0	220	3.966	2	3.983	8	2—10
3.847	21	—201	3.857	22			
3.649	5	111			3.804	34	—111, 1—11, 011
			3.631	4	3.658	11	101
					3.453	2	0—21
3.340	2	—221	3.339	3			
					3.319	2	1—21, 120
3.211	33	—131	3.202	22			
3.175	3	310	3.178	10			
					3.060	23	1—30, 111
2.962	16	—311	2.975	50	2.974	24	1—21
2.776	4	240	2.767	5	2.776	24	—221, 2—21
2.733	22	221	2.721	21			
2.709	17	041	2.699	10			
					2.679	12	1—31, 201, 0—31
2.642	10	330	2.640	15			

Таблица 4 (окончание)

Вивианит (ICDD № 01-080-9696)			Исследованный образец		Метавивианит (Chukanov et al., 2012)		
$d, \text{\AA}$	I	hkl	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I	hkl
2.534	13	–241	2.530	10	2.589	3	3–20
					2.432	23	121, 2–31
					2.346	9	211, –301, –231
					2.315	8	1–40
2.280	4	002, 421	2.285	4			
2.196	10	151	2.226	11			
2.173	4	–222	2.187	8	2.184	8	3–21, 3–11, 1–41
					2.156	5	–112, 1–12
2.079	8	350	2.075	7	2.070	6	–331, 3–31
					2.004	4	221, 131
1.967	3	401	1.974	6			
					1.954	3	–122, 0–31
1.927	48	–332	1.928	7			
					1.919	6	112
1.896	45	202, –242	1.898	5	1.898	5	2–12, 411
1.889		421	1.885	4			
					1.857	4	–222, –1–32
					1.833	6	–401
					1.823	6	–302
					1.740	8	050, 1–42, 4–40
					1.714	5	–232, 410
1.673	0	–352	1.672	5			
1.652	1	242	1.651	3	1.650	6	032, 240, 3–22, 401
1.634	2	600	1.635	4	1.630	4	330, –151
1.600	4	–532, –551	1.601	4	1.591	2	–412
1.585	4	550	1.585	7			
					1.547	3	
					1.528	5	
					1.486	3	
					1.478	3	
					1.388	4	
1.366	1	442	1.360	5			

В Щелковском известняковом карьере (Московская область) были обнаружены пластинчатые кристаллы и порошковатые агрегаты метавивианита темно-синего цвета (устное сообщение И. В. Пекова). На наш взгляд, нельзя исключить вероятность

прямой кристаллизации метавивинита в более окислительных обстановках, а не в процессе окисления образовавшегося ранее вивинита. Синтез метавивинита из оксидов железа и фосфора в растворе был проведен и описан в работе (Chiba et al., 2020). Метавивинит был установлен нами в ассоциации с вивинитом в образцах из Керченского железорудного бассейна, однако механизм образования метавивинита и его генетическое взаимоотношение с вивинитом и сатабарбарайтом остались до конца не выясненным; сатабарбарайт, по нашим наблюдениям, образует частичные или полные псевдоморфозы по кристаллам вивинита.

Следует отметить, что в работах (Pratesi et al., 2003; Frost et al., 2016; Пономарев и др., 2017) указывалось на присутствие примесей K, Na, Ca, Mn, Zn, Mg в образцах сатабарбарайта из различных месторождений, содержание которых в исходном вивините часто было ниже предела обнаружения методами микронзондового анализа. Суммарное содержание Na_2O и K_2O в сатабарбарайте Меднорудянского месторождения во многих анализах превышает 0.6 мас. % (Пономарев и др., 2017), сатабарбарайт из Италии содержит существенную примесь марганца (2.23 мас. % Mn_2O_3), а из Австралии — кальция (2.93 мас. % CaO) (Pratesi et al., 2003). В изученном нами сатабарбарайте из Керчи содержание оксидов натрия и калия составляет 1—1.5 мас. % (табл. 1). Возможно, окисление вивинита и метавивинита и замещение их сатабарбарайтом в Керченском железорудном бассейне происходило при активном участии соленых морских вод. На Камыш-Бурунском месторождении участок, где наиболее широко распространен сатабарбарайт, расположен ближе всего к Керченскому проливу, всего около 1200 м от берега. Вода во всех железорудных карьерах Камыш-Бурунского месторождения высоко соленая, по составу близкая к морской.

Работа выполнена по госбюджетным темам: «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» номер ЦИТИС 121061600049-4 и «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» номер ЦИТИС АААА-А16-116033010121-7.

Авторы выражают благодарность И. В. Пекову за конструктивные замечания и ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Дедушенко С.К., Вяткин С.В., Ксенофонтов Д.А., Мельчакова Л.В., Огородова Л.П. As-содержащий фосфосидерит из Чили (район Копьяпо, Атакама) // Геохимия. 2022. № 10. С. 1029—1036.

Гриценко Ю.Д., Огородова Л.П., Вигасина М.Ф., Дедушенко С.К., Вяткин С.В., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. Физико-химические характеристики железосодержащего лазулита из гранитных пегматитов Патомского нагорья, Иркутская область // Новые данные о минералах. 2023. № 3. С. 63—73.

Киселева И.А. Термодинамические свойства и устойчивость пиропса // Геохимия. 1976. № 6. С. 845—854.

Малаховский В.Ф. Геология и геохимия керченских железных руд и их важнейших компонентов. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 193 с.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В. Термодинамические свойства биотита // ЖФХ. 2005. № 9. С. 1569—1572.

Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Спиридонов Э.М. Калориметрическое определение энтальпии образования пиропиллита // ЖФХ. 2011. № 9. С. 1609—1611.

Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Гриценко Ю.Д., Ксенофонтов Д.А. Калориметрическое изучение природного основного фосфата меди — псевдомалахита // Геохимия. **2018a**. № 5. С. 485—489.

Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Ксенофонтов Д.А. Брызгалов И.А. Калориметрическое изучение природного анапайта // Геохимия. **2018b**. № 4. С. 402—406.

Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Косова Д.А., Мельчакова Л.В., Фомина А.Д. Природные водные ортофосфаты магния — боберит и ковдорскит: ИК- и КР-спектроскопическое, термическое и термохимическое исследования // Геохимия. **2020**. № 2. С. 153—164.

Огородова Л.П., Гриценко Ю.Д., Вигасина М.Ф., Вяткин С.В., Мельчакова Л.В., Ксенофонтов Д.А. Энтальпия образования бразилианита (по калориметрическим данным) // Геохимия. **2022**. № 11. С. 1101—1108.

Платонов А.Н., Польшин Э.В., Таращан А.Н., Воробьев И.Б. Мёссбауэровская и оптическая спектроскопия железа в некоторых природных фосфатах / Минералогический сборник Львовского государственного университета им. Ив. Франко. Львов: Издательство ЛГУ, **1972**. № 26. С. 258—268.

Пономарев В.С., Ерохин Ю.В., Пеков И.В., Чуканов Н.В. Сантабарбарайт из зоны окисления Меднорудянского месторождения — первая находка на Урале // Известия Уральского государственного университета. **2017**. № 4(48). С. 36—41.

Попов С.П. Минералогия Крыма. Москва-Ленинград: Издательство АН СССР, **1938**. 352 с.

Чуканов Н.В. Минералы Керченского железорудного бассейна в Восточном Крыму // Минералогический альманах. **2005**. Т. 8. С. 1—112.

Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кирпиченко О.Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, **1960**. 450 с.

Santabarbarite from the Kamysh-Burunsky Iron Ore Deposit, Crimea

Yu. D. Gritsenko^{a, b, *}, L. P. Ogorodova^{a, **}, M. F. Vigasina^a, D. A. Ksenofontov^a,
S. K. Dedushenko^c, L. V. Melchakova^a, I.P. Bolshiyakov^d

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

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^cNUST MISIS, Moscow, Russia

^dBorissiak Paleontological Institute RAS, Moscow, Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Santabarbarite of composition $(\text{Fe}_{2.74}^{3+}\text{Mg}_{0.09}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.03})_{\Sigma=3.00}(\text{PO}_4)_{2.00}(\text{OH})_{2.57} \cdot 5.02\text{H}_2\text{O}$ forming complete and partial pseudomorphs on vivianite crystals was studied in samples from the Kamysh-Burun deposit (Kerch iron ore basin, Crimea). Its comprehensive physicochemical study was carried with use of powder X-ray diffraction, electron probe and thermal analyses, IR and Mössbauer spectroscopy. Using the Calvet microcalorimeter and the method of dissolution in a melt of $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ composition, the first data on enthalpy of the formation of studied santabarbarite (-4849 ± 12 kJ/mol) and santabarbarite of the ideal composition $\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (-4900 ± 12 kJ/mol) were obtained; for them, entropies (489 and 494 J/(mol·K)) and Gibbs energies of formation were calculated (-4223 ± 12 and -4257 ± 12 kJ/mol), respectively. Calculation of the Gibbs energy of vivianite oxidation reactions confirmed the preference for the formation of santabarbarite over vivianite bypassing intermediate stage of the metavivianite formation.

Keywords: santabarbarite, metavivianite, Mössbauer spectroscopy, IR spectroscopy, thermal analysis, electron probe analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy, Gibbs energy, Kamysh-Burun deposit

REFERENCES

- Bae S., Sihm Y., Kyung D., Yoon S., Eom T., Kaplan U., Kim H., Schäfer T., Han S., Lee W. Molecular identification of Cr(VI) removal mechanism on vivianite surface. *Environ. Sci. Technol.* **2018**. Vol. 52. P. 10647—10656.
- Chiba K., Takahashi M., Ohshima E., Kawamata T., Sugiyama K. The synthesis of metavivianite and the oxidation sequence of vivianite. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2020**. Vol. 115. P. 485—489.
- Chukanov N.V. Minerals of the Kerch iron ore basin in Eastern Crimea. *Mineralogical almanac*. 2005. T. 8. 112 p.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Switzerland: Springer International Publishing, **2016**. 1109 p.
- Chukanov N.V., Scholz R., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Krambrock K., Paniago R.M., Righi A., Martins R.F., Belotti F.M., Bermanec V. Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. N 3. P. 725—741.
- Dormann J.L., Poullen L.F. Étude par spectroscopie Mössbauer de vivianites oxydées naturelles. *Bull. de Minéral.* **1980**. Vol. 103. P. 633—690.
- Dormann J.L., Gaspérin M., Poullen, L.F. Étude structurale de la séquence d'oxydation de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Bull. de Minéral.* **1982**. Vol. 105. P. 147—160.
- Fagel N., Alleman L.Y., Granina L., Hatert F., Thamo-Bozso E., Cloots R., André L. Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global and Planetary Changes*. **2005**. Vol. 46. P. 315—336.
- Frost R.L., Scholz R., Ruan X., Lima R.M.F. A thermogravimetric, scanning electron microscope and vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral santabarbarite from Santa Barbara mine, Tuscany, Italy. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**. Vol. 124. N 2. P. 639—644.
- Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Dedushenko S.K., Ksenofontov D.A., Melchakova L.V., Ogorodova L.P. As-bearing phosphosiderite from Copiapo district, Atacama, Chile. *Geochem. Int.* **2022**. N 10. P. 1029—1036.
- Gritsenko Yu.D., Ogorodova L.P., Vigasina M.F., Dedushenko S.K., Vyatkin S.V., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A. Physicochemical characteristics of iron-bearing lazulite from granite pegmatites of the Patom Highlands, Irkutsk region. *New data on minerals*. **2023**. N 3. P. 63—73 (in Russian).
- Kiseleva I.A. Thermodynamic properties and stability of pyrope. *Geochemistry*. **1976**. N 6. P. 845—854 (in Russian).
- Kiseleva I.A., Navrotsky A., Belitsky I.A., Fursenko B.A. Thermochemical study of calcium zeolites — heulandite and stilbite. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 448—455.
- Kolitsch U., Bernhardt H.-J., Lengauer C.L., Blass G., Tillmanns E. Allanpringite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new ferric iron phosphate from Germany, and its close relation to wavellite. *Eur. J. Miner.* **2006**. N 18. P. 793—803.
- Malakhovsky V.F. Geology and geochemistry of Kerch iron ores and their most important components. Kyiv: Publishing House of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, **1956**. 193 p. (in Russian).
- Mengmeng S., Zhiyun L., Yan X., Xuemei H. Vivianite and its oxidation products in mammoth ivory and their implications to the burial process. *ACS Omega*. **2021**. Vol. 6. P. 22284—22291.
- Miot J., Benzerara K., Morin G., Bernard S., Beyssac O., Larquet E., Kappler A., Guyot F. Transformation of vivianite by anaerobic nitrate—reducing iron—oxidizing bacteria *Geobiology*. **2009**. Vol. 7. P. 373—384.
- Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. Handbook of thermodynamic quantities (for geologists). Moscow: Atomizdat, **1971**. 239 p. (in Russian).
- Navrotsky A., Coons W.J. Thermochemistry of some pyroxenes and related compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1976**. Vol. 40. P. 1281—1295.
- Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A., Belitsky I.A. Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*. **2003**. Vol. 403. P. 251—256.
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V. Thermodynamic properties of biotite. *Physics-Uspekhi*. **2005**. N 9. P. 1569—1572 (in Russian).
- Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Spiridonov E.M. Calorimetric determination of the enthalpy of formation of pyrophyllite. *Physics-Uspekhi*. **2011**. N 9. P. 1609—1611 (in Russian).

Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**. Vol. 110. P. 193–200.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Gritsenko Yu.D., Ksenofontov D.A. Calorimetric study of natural basic copper phosphate — pseudomalachite. *Geochim. Int.* **2018a**. N 5. P. 484–487.

Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Ksenofontov D.A., Bryzgalov I.A. Calorimetric study of natural anapaite. *Geochim. Int.* **2018b**. N 4. P. 397–401.

Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Kosova D.A., Melchakova L.V., Fomina A.D. Natural hydrous magnesium orthophosphates — boberite and kovdorskite: FTIR and Raman, thermal and thermochemical studies. *Geochim. Int.* **2020**. N 2. P. 189–199.

Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Vyatkin S.V., Melchakova L.V., Ksenofontov D.A. Enthalpy of formation of brazilianite: calorimetric data. *Geochim. Int.* **2022**. N 11. P. 1114–1121.

Platonov A.N., Polshin E.V., Tarashchan A.N., Vorobyov I.B. Mössbauer and optical spectroscopy of iron in some natural phosphates. In: *Mineralogical digest of articles. Iv. Franco Lvov State University*. Lvov: Iv. Franco Lvov State University, **1972**. N 26. P. 258–268 (in Russian).

Ponomarev V.S., Erokhin Yu.V., Pekov I.V., Chukanov N.V. Santabarbaraite from the oxidation zone of the Mednorudnyanskoye deposit is the first find in the Urals. *News of the Ural State University*. **2017**. No 4(48). P. 36–41 (in Russian).

Popov S.P. Mineralogy of Crimea. Moscow–Leningrad: Publishing House of the USSR Academy of Sciences, **1938**. 352 p. (in Russian).

Pratesi G., Cipriani C., Giuli G., Birch W. Santabarbaraite: a new amorphous phosphate mineral. *Eur. J. Miner.* **2003**. Vol. 15. P. 185–192.

Prot T., Korving L., Dugulan A.I., Goubitz K., van Loosdrecht M.C.M. Vivianite scaling in wastewater treatment plants: Occurrence, formation mechanisms and migration solutions. *Water Res.* **2021**. Vol. 197. 117045.

Ritz C., Essene E.J., Peacor D.R. Metavivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a new mineral. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 896–899.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1995**. N 2131. 461 p.

Rothe M., Frederichs T., Eder M., Kleeberg A., Hupfer M. Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosci.* **2014**. Vol. 11. P. 5169–5180.

Sameshima T., Henderson G.S., Black P.M., Rodgers K.A. X-ray diffraction studies of vivianite, metavivianite, and baričite. *Miner. Mag.* **1985**. Vol. 49. P. 81–85.

Ushakov S.V., Helean K.V., Navronsky A., Boatner L.A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **2001**. Vol. 16. N 9. P. 2623–2633.

Yurk Yu. Yu., Shnyukov E.F., Lebedev Yu.S., Kirpichenko O.N. Mineralogy of the iron ore formation of the Kerch Basin. Simferopol: Krymizdat, **1960**. 450 p. (in Russian).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

НЕЙИТ ИЗ ЮГО-КОНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

© 2024 г. И.В. Корняков^{1,2,*}, А.В. Касаткин³, д. чл. В.В. Гуржий¹, Р. Шкода⁴,
А.М. Кузнецов⁵

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о земле,
Университетская наб., 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Российская академия наук,
ул. Ферсмана, д. 14, г. Апатиты, 184209 Россия

³Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18/2, г. Москва,
119071 Россия

⁴Масариков университет, кафедра геологических наук, Котларшска, 2, г. Брно, 611 37, Чехия
⁵ул. Октябрьская, 5-337, г. Челябинск, 454071 Россия

*e-mail: ikornyakov@mail.ru

Поступила в редакцию: 15.03.2024 г.

После доработки: 10.04.2024 г.

Принята к публикации: 11.04.2024 г.

В отвалах Юго-Коневского вольфрамового месторождения (Челябинская обл., Южный Урал) впервые на территории России установлен нейит $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{26}\text{S}_{68}$. Эта редкая сульфосоли слагает призматические кристаллы до 3×0.5 мм во флюорит-мусковит-кварцевых жилах и ассоциирует с айкинитом, тетрадимитом и пиритом. Спектры и коэффициенты отражения нейита опубликованы впервые. Химический состав нейита, определенный электронно-зондовым методом (мас. %, среднее значение по 7 анализам), таков: Ag 1.75, Cu 3.59, Pb 35.01, Cd 0.12, Bi 42.59, S 16.54, сумма 99.60. Он отвечает эмпирической формуле, рассчитанной на 68 атомов S: $\text{Ag}_{2.14}\text{Cu}_{7.45}\text{Pb}_{22.27}\text{Cd}_{0.14}\text{Bi}_{26.86}\text{S}_{68}$. На монокристалле юго-коневского нейита уточнена его кристаллическая структура, $R_1 = 3.43\%$, $wR_2 = 7.22\%$. Минерал моноклинный, пространственная группа $C2/m$, $a = 37.3900(6)$, $b = 4.05500(10)$, $c = 43.5821(7)$ Å, $\beta = 108.740(2)^\circ$, $V = 6257.5(2)$ Å³, $Z = 2$. Структура нейита основана на трех различных модулях архетипной структуры галенита: блоки $(111)_{\text{PbS}}$ представляют собой октаэдрические «колонны» вытянутые вдоль направления b , которые чередуются вдоль направления a с блоками $(100)_{\text{PbS}}$. Получившиеся слои поочередно сменяются со слоями $(922)_{\text{PbS}}$ вдоль c . Особенности структуры южно-уральского нейита, отличающимися его от опубликованных структур нейита и купронеиита из мест их первых находок, являются разупорядочение в позиции Me16 и появление дополнительной позиции Cu5. Вкупе с анализом сумм валентностей межатомных связей эти особенности позволяют предположить присутствие цепей тетраэдров CuS_4 , чередующихся с цепями октаэдров BiS_6 .

Ключевые слова: нейит, оптические свойства, химический состав, кристаллическая структура, Юго-Коневское вольфрамовое месторождение, Южный Урал, первая находка в России

DOI: 10.31857/S0869605524040054, **EDN:** PDEASY

ВВЕДЕНИЕ

Нейит, минерал, относящийся к классу сульфосолей, был открыт в Канаде, в молибденовом месторождении Лайм Крик (Lime Creek) у поселка Элис Арм (Alice Arm)

приблизительно в 500 милях к СЗ от г. Ванкувер. В этом месторождении нейит образует призматические, пластинчатые и игольчатые кристаллы до 3 мм длиной в кварцевых жилах и ассоциирует с разнообразными сульфидами (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит) и сульфосолями (айкинит, козалит, наффилдит, тетраэдрит). Минерал был описан с формулой $\text{Pb}_7\text{Bi}_6(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{S}_{17}$, моноклинной элементарной ячейкой с параметрами $a = 37.5 \pm 0.1$, $b = 4.07 \pm 0.01$, $c = 41.6 \pm 0.1$ Å, $\beta = 96.8 \pm 0.3^\circ$ и пространственной группой $C2/m$ (Drummond et al., 1969).

Тридцать с лишним лет спустя была решена кристаллическая структура нейита, подтверждены моноклинная сингония и пространственная группа $C2/m$, а параметры ячейки уточнены: $a = 37.527(6)$, $b = 4.0705(6)$, $c = 43.701(7)$ Å, $\beta = 108.801(2)^\circ$, $V = 6319(3)$ Å³, $Z = 2$. Кроме того, химическая формула минерала была переопределена: $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{26}\text{S}_{68}$ (Makovicky et al., 2001). Именно она сейчас принята Международной минералогической ассоциацией в качестве идеальной формулы нейита (The New IMA List of Minerals, <http://cnmnc.units.it>).

Находки этой сульфосоли отмечались и в других странах. В Португалии минерал, по химическому составу «примерно соответствующий нейиту» (формулировка авторов) был описан в кварцевых жилах вольфрамового рудника Вале даш Гаташ (Vale das Gatas) в виде отдельных зерен до 10 мкм и пластинчатых включений в галените (Gaspar et al., 1987). В работе приведены два электронно-зондовых анализа, из которых видно, что в составе минерала полностью отсутствует Cu. В этой связи диагностику данной сульфосоли как нейита, очевидно, следует признать ошибочной.

В качестве третьей находки в мире был описан нейит из рудника Аляска (Alaska Mine) в Колорадо, США. Минерал образует пластинки длиной до нескольких миллиметров в Ag-Bi-содержащем галените и ассоциирует с наффилдитом, тетраэдритом, халькопиритом, сфалеритом и пиритом (Karup-Møller, Makovicky, 1992). К сожалению, аналитических данных, подтверждающих диагностику, в статье не приведено.

В последующие годы находки нейита упоминались и в ряде других месторождений США: Джонни Лайон Хиллз (Johnny Lyon Hills) и Кортес (Cortez prospect) в Аризоне (Anthony et al., 1990; Bernard, Hryšl, 2015), Идарато (Idarado Mine) в Колорадо (Eckel, 1997), Виски Каньон (Whisky Canyon) и Блю Бёрд (Blue Bird Mine) в Неваде (Castor, Ferdock, 2004), а также в рудном районе Фалун в Швеции (Bernard, Hryšl, 2015). Все эти работы, однако, также не содержат диагностической информации и, соответственно, эти находки нейита нуждаются в подтверждении современными инструментальными методами.

Нейит в виде включений до 0.18 мм в халькопирите был установлен в рудах месторождения Охори (Ohori) на острове Хонсю, Япония (Yokoro, Nakashima, 2008). Минерал диагностирован электронно-зондовым методом, его состав очень близок к идеальному для данной сульфосоли.

В 2012 году в скарнах месторождения Бэица Бихор (Băița Bihor) в Румынии был описан изоструктурный нейиту новый минерал, получивший название купронеит $\text{Cu}_7\text{Pb}_{27}\text{Bi}_{25}\text{S}_{68}$ (Pilinca et al., 2012). Основное его отличие от нейита заключается в том, что структурная позиция Ag1 в купронеите полностью занята медью. В статье по купронеиту опубликованы и химические анализы нейита из других месторождений — Догнечеа (Dognecea) в Румынии и Фелбертал (Felbertal) в Австрии. Вслед за купронеитом в месторождении Бэица Бихор был также достоверно установлен и нейит (Ciobanu et al., 2016).

Таким образом, нейит следует считать относительно редким минералом. В России, насколько известно авторам данной статьи, он ранее не отмечался, поэтому описываемую в настоящей статье находку на отвалах Юго-Коневского вольфрамового месторождения на Южном Урале мы считаем первой на территории нашей страны. Ниже приводятся минералогическая и кристаллохимическая характеристики этой сульфосоли и ее сравнение со структурно изученными нейитом и купронеитом из мест их первых находок.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЮГО-КОНЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Юго-Коневское вольфрамовое месторождение ($56^{\circ}05'03''$ с. ш. и $61^{\circ}17'38''$ в. д.) расположено в 4,5 км к северо-западу от дер. Юшково Каслинского района Челябинской области, приблизительно в 100 км к северу от г. Челябинска. Оно, наряду с соседними Пороховским и Карасьевским вольфрамовыми месторождениями, принадлежит Коневско-Карасьевскому рудному узлу, который является частью Боевско-Биктимировской редкометалльной зоны, простирающейся более чем на 25 км в меридиональном направлении вдоль цепочки небольших гранитных массивов юго-коневского комплекса согласно с направлением Кодинского надвига и общей структурой Урала (Золоев и др., 2004). Формирование всех месторождений Коневско-Карасьевского рудного узла связано с постмагматическими гидротермальными процессами.

В геологическом отношении Юго-Коневское месторождение приурочено к восточной части одноименного гранитного массива. В пределах массива различаются два типа пород: биотитовые порфиroidные мелкозернистые адалеллиты первой фазы со средним содержанием кремнезема 69,5 % и средне- и крупнозернистые лейкократовые граниты второй фазы с содержанием кремнезема 73,6—75,5 %. В зоне контакта обоих типов пород биотитовые порфиroidные адалеллиты первой фазы подверглись метасоматическому преобразованию под влиянием лейкогранитов второй фазы. В северной части рудного поля кварцевые жилы залегают в среднезернистых лейкогранитах, а в южной — в мелкозернистых порфиroidных адалеллитах. Мощность жил колеблется от 1—6 см до 1,5 м, они прослежены до глубины 200 м. Жилы имеют кварц-мусковит-флюоритовый состав. Рудная минерализация представлена вольфрамитом, шеелитом, бериллом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом и молибденитом. Выделения сульфосолей Bi чаще всего занимают пространство между нерудными минералами жил, что интерпретируется как их более позднее образование по отношению к кварцу, мусковиту и флюориту. С другой стороны, иногда висмутовые минералы образуют моно- или полиминеральные включения в сульфидах, преимущественно пирите, образующемся близодновременно с породообразующими минералами жил. Таким образом, сульфосоли Bi формировались, скорее всего, на протяжении всего рудного интервала (Золоев и др., 2004; Рогов и др., 2023; Касаткин и др., 2023).

Юго-Коневское месторождение имеет довольно долгую историю изучения, разведки и эксплуатации. Оно было открыто в 1930 г. Боевской ГРП под руководством С. П. Колодкина. В 1931 г. при разведке магистральными канавами была обнаружена густая сеть кварцевых вольфрамоносных жил. В 1932—1934 гг. эти жилы вскрывались по простиранию мелкими выработками, а на глубину — шурфами и шахтами. В 1934 г. был построен Коневский рудник и начата эксплуатация месторождения, получившего название «3-й год пятилетки» (Колодкин, 1936). Основными рудными минералами являлись вольфрамит, шеелит и берилл. В рудоносных жилах содержание WO_3 составляло 0,22—0,99 %, а BeO — 0,005—0,097 % (Золоев и др., 2004). Запасы WO_3 по состоянию на 1956 год составляли 395 т (Коровко и др., 2015). В 1957 г. в результате аварии на химическом комбинате «Маяк» в закрытом городе Челябинск-40 (ныне — Озёрск) и возникшей радиационной чрезвычайной ситуации техногенного характера Юго-Коневское месторождение, расположенное всего в 45 км к северо-востоку от места аварии, было законсервировано, а рудничный поселок разрушен. В настоящее время на территории месторождения сохранились только фрагменты шахтных сооружений и рудничных построек, а также отвалы пустой породы, занимающие площадь около 70×50 м.

Несмотря на то, что месторождение известно давно, его минералогия до последнего времени оставалась слабо изученной. Имеющаяся в литературе информация

ограничивалась кратким перечнем минеральных видов, встречающихся на месторождении, и общим описанием главных жильных и рудных минералов, таких как кварц и вольфрамит (Бонштедт-Куплетская, 1943; Золоев и др., 2004). Недавно, в 2023 году, были опубликованы сразу две статьи, посвященные минералогии Юго-Коневского месторождения. В первой из них подробно освещены минеральные формы вольфрама (Рогов и др., 2023), а во второй — находки гипогенных минералов висмута (Касаткин и др., 2023). Повышенный интерес к данному объекту обусловлен появлением и последующим изучением нового каменного материала, отобранного в начале 2020-х годов на отвалах месторождения как профессиональными минералогами, так и коллекционерами-любителями. Благодаря указанным публикациям кадастр Юго-Коневского месторождения пополнился не одним десятком минеральных видов. Особенно примечательны находки редких висмутовых сульфосолей, надежная диагностика которых, как известно, сопряжена с трудностями в силу малого размера выделений и частых сростаний друг с другом. Ангелаит, дантопаит, купромаковицкиит и купромакопавонит были впервые достоверно диагностированы на территории Российской Федерации, а залыцбургит, купропавонит, маковицкиит и муммеит — на территории Южного Урала (Касаткин и др., 2023).

Посещение одним из авторов настоящей статьи (А.М.К.) отвалов месторождения в мае 2023 года (рис. 1) дало дополнительные образцы, в которых и был обнаружен описываемый в настоящей статье нейит.



Рис. 1. Отвалы Юго-Коневского вольфрамового месторождения. Место отбора образцов с нейитом показано стрелкой. Поле зрения ~ 15×10 м. Май 2023 года. Фото: П. М. Андриющенко.

Fig. 1. Dumps of the Yugo-Konevo tungsten deposit. Place of neyite sampling is shown by an arrow. FOV ~ 15×10 m. May 2023. Photo: P. M. Andryushchenko.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптические свойства нейита и ассоциирующих с ним рудных минералов в отраженном свете исследованы под поляризационными микроскопами ПОЛАР-3 и ПОЛАМ-215. Спектры отражения измерены в воздухе по стандарту Si на микроскопе-спектрофотометре МСФ-Р фирмы ЛОМО (диаметр фотометрической диафрагмы 0.3 мм, размер выходной щели монохроматора 0.1 мм, спектральный интервал 6 нм; аналитик А. В. Касаткин).

Изучение микроморфологии и первичное определение химического состава южно-уральского нейита и ассоциирующих с ним минералов выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 2 $\mu\text{м}$ и поглощенном токе 5 нА на металлическом кобальте (аналитик А. В. Касаткин). Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: $SK\alpha$ — FeS_2 ; $CuK\alpha$ — Cu; $AgL\alpha$ — Ag; $CdL\beta$ — Cd; $TeL\alpha$ — HgTe; $PbL\alpha$ — PbSe; $BiL\alpha$ — Bi. Количественные анализы химического состава выполнены с помощью волнового электронно-зондового микроанализатора Cameca SX 100 в лаборатории электронной микроскопии и микроанализа Департамента геологических наук Масарикова университета, г. Брно, Чехия (аналитик Р. Шкода). Условия анализа: ускоряющее напряжение 25 кВ, ток зонда 5 нА, диаметр зонда 3 $\mu\text{м}$. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии, кристаллы-анализаторы и использовавшиеся стандарты: $SK\alpha$ (LPET) — халькопирит; $CuK\alpha$ (LLIF) — Cu; $AgL\alpha$ (PET) — Ag; $CdL\beta$ (PET) — Cd; $TeL\alpha$ (LPET) — HgTe; $PbM\alpha$ (LPET) — PbSe; $BiM\beta$ (LPET) — Bi. Содержания в изученных минералах остальных элементов с атомными номерами выше, чем у бериллия, в частности Fe, As, Se и Sb, оказались ниже предела чувствительности электронно-зондового метода.

Рентгендифракционные данные получены на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенный монохроматическим микрофокусным MoK α источником излучения PhotonJet-S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) работающем при 50 кВ и 1.0 мА, и гибридным фотонным счетчиком HyPix 6000HE (аналитики И. В. Корняков и В. В. Гуржий). Стратегия эксперимента была рассчитана с целью получить полную сферу Эвальда, и содержала 12 ω -проходов с суммарным количеством кадров равным 2235, шагом 0.38° , и экспозицией, равной 30 секундам.

Процедуры интегрирования, а также введения поправок на поляризацию и эффект Лоренца выполнены в программном комплексе *CrysAlisPro* (2023). Поправка на поглощение проведена численным методом на основе воссозданной трехмерной модели кристалла с использованием сеток интегрированных по Гауссу—Лежандру. Кристаллическая структура решена с помощью алгоритма двойного пространства *SHELXT* (Sheldrick 2015a) и уточнена методом наименьших квадратов *SHELXL* (Sheldrick 2015b), встроенных в программный комплекс *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009).

МОРФОЛОГИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕЙИТА

Нейит найден в образцах, представляющих собой небольшие фрагменты кварцевых жил с мусковитом и флюоритом. Он образует длиннопризматические и игольчатые кристаллы длиной до 3 мм и толщиной до 0.5 мм с продольной штриховкой на гранях (рис. 2, а). Нейит имеет свинцово-серый цвет и сильный металлический блеск. Часть кристаллов покрыта характерной для этого минерала тонкой пленкой радужной побелости (рис. 2, б). Минерал чрезвычайно хрупкий, при раскалывании демонстрирует раковинистый излом. По этой причине в изученных образцах очень мало целых кристаллов. Большая часть их обломана с одного или обоих концов, кроме того, в кварце

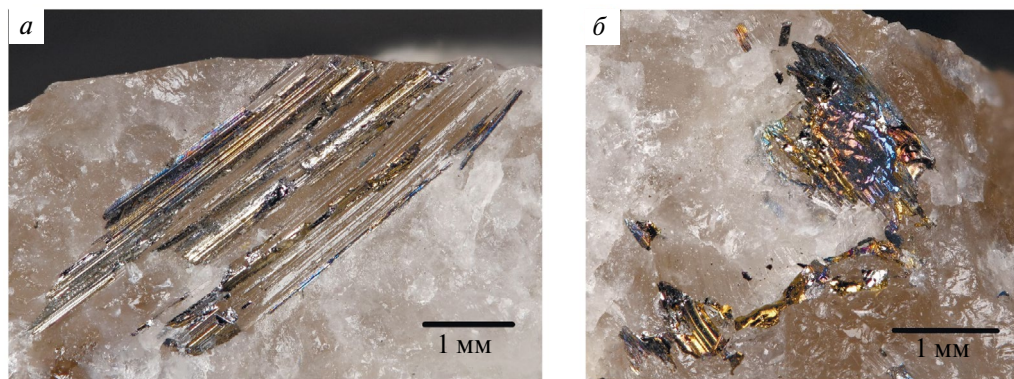


Рис. 2. Нейит из Юго-Коневского вольфрамового месторождения: *a* — фрагмент призматического кристалла в кварце; *б* — фрагменты кристаллов нейита с характерной побежалостью. Фото: М. Д. Мильшина.

Fig. 2. Neyite from the Yugo-Konevo tungsten deposit. *a* — fragment of prismatic crystal in quartz; *б* — fragments of crystals and grains of neyite showing characteristic iridescence. Photo: M. D. Milshina.

имеются многочисленные отпечатки от выпавших или разрушенных кристаллов и их фрагментов. По физическим свойствам южно-уральская сульфосоля идентична нейиту из места его первой находки (Drummond et al., 1969).

Под сканирующим электронным микроскопом в некоторых кристаллах нейита фиксируются мелкие (до 0.1×0.05 мм) вросстки айкинита и еще более мелкие (до 0.05×0.005 мм) ламели тетрадимита (рис. 3). Айкинит также образует мономинеральные идиоморфные зерна свинцово-серого цвета размером до 0.5 мм. Пирит в кубических кристаллах до 1 мм дополняет ассоциацию рудных минералов.

В отраженном свете нейит белый, близкий по отражательной способности с ассоциирующим айкинитом, однако последний имеет слабый желтоватый оттенок. Нейит хорошо отличим от айкинита по двуотражению (очень слабое у нейита и отчетливое у айкинита) и особенно по эффектам анизотропии. В скрещенных николях анизотропия у нейита умеренная, в серых тонах, а у айкинита она очень сильная, с изменением цветовой тональности при повороте столика микроскопа на 45° от темно-серого до очень светло-серого (рис. 4).

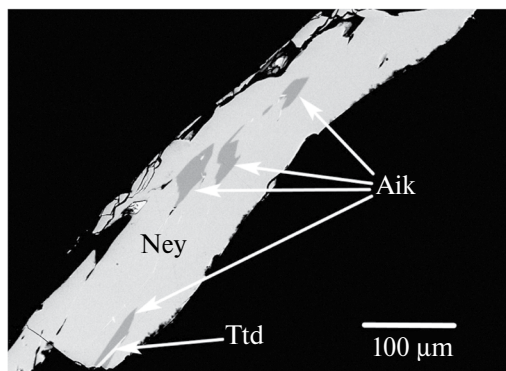


Рис. 3. Включения айкинита (Aik) и тетрадимита (Ttd) в кристалле нейита (Ney). СЭМ-изображение в отраженных электронах.

Fig. 3. Aikinite (Aik) and tetradyomite (Ttd) inclusions in neyite (Ney) crystal. SEM image, BSE mode.

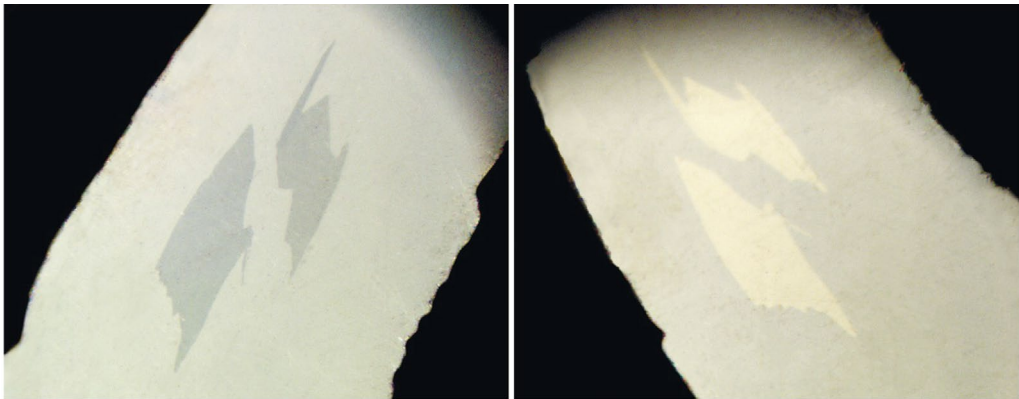


Рис. 4. Центральная часть кристалла нейита с включениями айкинита, изображенного на рис. 3, при вращении столика микроскопа на 45°. Отраженный свет, николи скрещены. Хорошо видна разница в цветных эффектах анизотропии между айкинитом и вмещающим нейитом.

Fig. 4. Cental part of neyite crystal with aikinite inclusions pictured in Fig. 3, when rotating the microscope stage by 45°. Reflected light, crossed nicols. The difference in anisotropy color effects between aikinite and neyite is well observed.

Спектры отражения нейита и ассоциирующего с ним айкинита (табл. 1, рис. 5) имеют пологий профиль. У нейита отмечается небольшой максимум на границе голубой и зеленой областей, в то время как у айкинита он сдвинут в более длинноволновую область 540–560 нм. Спектры и коэффициенты отражения нейита публикуются, вероятно, впервые. В справочнике (Criddle, Stanley, 1993) приведены коэффициенты отражения для «нейита из Китая», но при этом сами авторы указывают, что к ним надо относиться с осторожностью, так как диагностика этой сульфосоли не подтверждена рентгенографически. Более того, в опубликованном там же химическом анализе минерала полностью отсутствует серебро, поэтому его диагностика в качестве нейита представляется нам ошибочной.

Таблица 1. Коэффициенты отражения нейита и айкинита из Юго-Коневского месторождения
Table 1. Reflectance values of neyite and aikinite from the Yugo-Konevo deposit

λ (нм)	Нейит		Айкинит	
	$R_{\max}$	$R_{\min}$	$R_{\max}$	$R_{\min}$
400	42.0	39.6	43.1	38.7
420	42.1	39.8	43.4	39.0
440	42.3	39.9	43.7	39.4
460	42.5	40.1	44.0	39.7
480	42.6	40.2	44.4	40.0
500	42.7	40.4	44.6	40.1
520	42.6	40.4	44.8	40.2
540	42.3	40.1	45.1	40.3
560	42.0	39.9	45.0	40.0
580	41.6	39.6	44.8	39.7
600	41.3	39.4	44.5	39.4
620	41.1	39.5	44.2	39.1
640	41.1	39.5	43.9	38.9
660	41.1	39.5	43.6	38.7
680	41.3	39.7	43.4	38.6
700	41.4	39.9	43.2	38.5

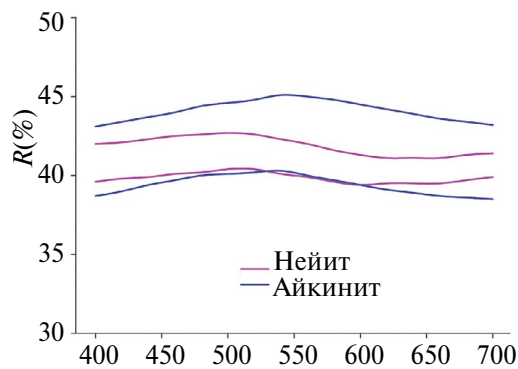


Рис. 5. Спектры отражения нейита и айкинита из Юго-Коневского месторождения.
Fig. 5. Reflectance spectra of neyite and aikinite from Yugo-Konevo deposit.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав юго-коневского нейита, а также ассоциирующих с ним ай-кинита и тетрадимита дан в табл. 2. Усредненный химический состав нейита, рас- считанный по 7 анализам, таков (мас. %): Ag 1.75, Cu 3.59, Pb 35.01, Cd 0.12, Bi 42.59, S16.54, сумма 99.60. Он отвечает эмпирической формуле (расчет на 68 атомов S):

Таблица 2. Химический состав нейита и ассоциирующих с ним минералов (мас. %). Месторо- ждение Юго-Коневское
Table 2. Chemical composition of neyite and associated minerals (wt %) from the Yugo-Konevo deposit

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cu	3.50	3.62	3.58	3.57	3.67	3.63	3.57	10.49	10.10	10.81	—
Ag	1.67	1.93	1.86	1.97	1.96	1.28	1.55	—	—	—	—
Cd	0.14	0.13	0.09	0.24	0.08	0.10	0.06	—	—	—	—
Pb	34.19	34.51	34.48	34.51	34.92	37.52	34.97	33.62	34.24	34.04	—
Bi	42.02	42.15	42.63	42.37	43.42	42.81	42.71	40.28	38.96	38.07	59.52
Te	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	35.94
S	16.49	16.44	16.35	16.34	16.58	16.84	16.77	17.44	15.67	16.23	4.37
Сумма	98.01	98.78	98.99	99.00	100.63	102.18	99.63	101.83	98.97	99.15	99.83
Формульные коэффициенты											
Cu	7.28	7.55	7.51	7.49	7.59	7.39	7.30	0.93	0.95	1.00	—
Ag	2.05	2.37	2.30	2.44	2.39	1.54	1.87	—	—	—	—
Cd	0.16	0.15	0.11	0.28	0.09	0.12	0.07	—	—	—	—
Pb	21.82	22.09	22.19	22.22	22.16	23.44	21.94	0.91	0.99	0.96	—
Bi	26.58	26.75	27.20	27.05	27.32	26.52	26.57	1.09	1.12	1.07	2.03
Te	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.00
S	68	68	68	68	68	68	68	3.07	2.93	2.97	0.97
N _{aik} , %	—							91.54	93.03	95.61	—

Примечание. 1—7 — нейит, 8—10 — айкинит (8 — включения в нейите; 9, 10 — отдельные зерна), 11 — те- традимит. Формульные коэффициенты рассчитаны на 68 атомов серы (нейит) и на сумму атомов, равную 6 (айкинит) и 5 (тетрадимит). N_{aik}, % — доля айкинитового компонента в минерале. Прочерк — содержание компонента ниже предела обнаружения.

$\text{Ag}_{2.14}\text{Cu}_{7.45}\text{Pb}_{22.27}\text{Cd}_{0.14}\text{Bi}_{26.86}\text{S}_{68}$. Таким образом, по сравнению с идеальной формулой $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{26}\text{S}_{68}$ южно-уральский минерал имеет небольшой избыток Cu и весьма ощутимый дефицит Pb. Содержание свинца в юго-коневской сульфосоли наименьшее (до 21.82 а. ф.) из всех опубликованных в литературе химических анализов нейита из разных месторождений. Также в южно-уральском минерале имеется небольшая примесь Cd, традиционно помещаемого в формулах свинцовых сульфосолей вместе с Pb. Ранее очень малая примесь Cd (0.04 а. ф.) отмечалась только в нейите из Японии (Yokoro, Nakashima, 2008).

Ассоциирующий с нейитом айкинит диагностирован на основании доли айкинитового минала N_{aik} в нем (см. табл. 2), рассчитанной в соответствии с Makovicky, Makovicky (1978), а также монокристалльных рентгеновских данных. Отметим, что по доле айкинитового компонента ($N_{\text{aik}} = 91.54$) сульфосоль, образующая микровключения в нейите (ан. 8), располагается посередине между фридрихитом (N_{aik} в идеальной формуле 83.33) и айкинитом ($N_{\text{aik}} = 100$), однако правомерность ее отнесения именно к айкиниту подтверждается монокристалльными рентгеновскими данными (см. ниже).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Все кристаллы нейита, изученные с помощью монокристалльной рентгенографии и рентгеноструктурного анализа, содержали вросстки айкинита. После тщательного изучения дифракционных картин был отобран монокристалл с наиболее четко разделенными отражениями нейита и айкинита. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры нейита приведены в табл. 3. Финальные факторы расходимости R_1 и wR_2 равны, соответственно, 3.40 % и 6.96 % для 7660 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Химическая формула, рассчитанная из структурных данных, такова: $\text{Ag}_{2.33}\text{Cu}_{7.15}\text{Pb}_{22.43}\text{Cd}_{0.22}\text{Bi}_{26.87}\text{S}_{68}$. Она находится в очень хорошем соответствии с эмпирической формулой, полученной электронно-зондовым методом.

Полученный массив дифракционных данных также позволил решить и уточнить структуру айкинита вплоть до $R_1 = 2.05$ % и $wR_2 = 4.51$ % для 690 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Структура была уточнена в пространственной группе $Pnma$ со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 11.6245(3)$ Å, $b = 4.0355(1)$ Å, $c = 11.3033(3)$ Å, $V = 530.25(2)$ Å³, $Z = 4$.

Так же, как и в структурах нейита и купронеита, опубликованных ранее (Makovicky et al., 2001; Ilincă et al., 2012), кристаллическая структура южно-уральской сульфосоли содержит 26 позиций тяжелых катионов (Bi^{3+} и Pb^{2+} с малыми примесями Ag^+ и Cd^{2+}) и 34 позиции анионов S^{2-} . Однако если в структурах нейита и купронеита из мест их первых находок всего четыре позиции, заселенные легкими катионами, то в изученном нами нейите таких позиций пять. Одна из них (Ag1) заселена катионами Ag^+ и Cu^+ в пропорции 0.75(3):0.25(3), три позиции полностью заселены катионами Cu^+ , и последняя заселена катионами Cu^+ на 0.45. Именно доминирование Ag над Cu в позиции Ag1 позволяет уверенно отнести южно-уральскую сульфосоль к нейиту, а не купронеиту.

Отдельного упоминания заслуживает методика уточнения факторов заселенностей смешанных позиций тяжелых катионов. Очевидно, что катионы Pb^{2+} и Bi^{3+} , имея одинаковое количество электронов (80 e^-), не могут быть уточнены с достаточной степенью уверенности исключительно на основе дифракционных данных. Поэтому, соотношения Pb:Bi были вычислены на основе методов баланса валентностей связей и распределения заряда, после чего заселенности позиций фиксировались вручную. Кроме того, согласно распределению электронной плотности, несколько позиций (Me3, 6, 7, 9, 11, 17) заселены тяжелыми катионами не полностью, что является индикатором

Таблица 3. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры нейита.

Table 3. Crystal parameters, data collection and structure refinement details of neyite.

Кристаллографические параметры	
Химическая формула	Ag _{2.329} Bi _{26.874} Cd _{0.215} Cu _{7.153} Pb _{22.429} S ₆₈
M_r	13176.86
Пространственная группа	$C2/m$
a, b, c (Å)	37.3900(6), 4.0550(1), 43.5821(7)
β (°)	108.740(2)
V (Å ³)	6257.5(2)
Z	2
μ (мм ⁻¹)	70.41
Рассчитанная плотность (г/см ³)	6.992
Параметры сбора дифракционных данных	
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Тип излучения	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Размеры кристалла (мм)	0.07 $\times$ 0.05 $\times$ 0.04
Угловой диапазон 2 θ (°)	4.294—54.994
Температура (K)	296(2)
Диапазон hkl	$-48 \leq h \leq 48, -5 \leq k \leq 5, -56 \leq l \leq 56$
$T_{\min}, T_{\max}$	0.071, 0.185
Количество измеренных отражений, независимых отражений и отражений с $I > 2\sigma(I)$	81747, 8222, 7660
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.65
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.052, 0.025
Параметры уточнения	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.034, 0.069
R_1 и wR_2 для всех данных	0.038, 0.071
Количество уточняемых параметров	400
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\max}$ и $\Delta\rho_{\min}$ (e ⁻ Å ⁻³)	4.32/−2.54

присутствия в них более легких катионов. В таких случаях эти позиции уточнялись с введением примеси легких катионов, затем рассчитывались суммы валентностей и распределения заряда, после чего заселенности либо фиксировались на основе уже уточненных значений (в случае наличия трех сортов атомов в позиции), либо оставались уточняемыми (в случае наличия двух сортов атомов в позиции). Отметим также, что параметры анизотропных смещений позиции *Me25* демонстрировали сильную анизотропию, что вынудило нас расщепить данную позицию на две. К сожалению, из-за программного ограничения пакета SHELX, номер позиции не может превышать четырех знаков, из-за чего позиция *Me25* разделена на *Me25* и *Me26*, а позиция *Me27*, в свою очередь, аналогична позициям *Me26* в уже опубликованных структурных моделях нейита и купронеита. Во избежание путаницы при описании структуры

южно-уральской сульфосоли, позиции *Me25* и *Me26* ниже обозначены как *Me25a* и *Me25b*, а позиция *Me27* — как *Me26*.

Одиннадцать из 26 позиций тяжелых катионов являются смешанными и заселены катионами Pb^{2+} и Bi^{3+} с примесями Ag^+ и Cd^{2+} . Катионы, заселяющие данные позиции, координируются анионами S^{2-} : 17 позиций демонстрируют октаэдрическую координационную геометрию, еще 5 позиций являются семикоординированными (координации октаэдра с одной расщепленной вершиной и одношапочной тригональной призмой), а оставшиеся позиции окружены восемью анионами каждая (координация двушапочной тригональной призмы). Позиции легких катионов не показывают подобного разнообразия геометрий: позиция $Ag1:Cu1$ находится в координации [2+4]-сжатого октаэдра, в то время как оставшиеся находятся в тетраэдрических полях лигандов.

Кристаллическую структуру нейита можно в общем виде описать как состоящую из трех различных структурных блоков, условно принадлежащих структуре галенита PbS . Наиболее заметным из них является одномерный блок вытянутый вдоль направления *b*. Данный блок представляет из себя слэбы из слоев (111) структуры PbS толщиной в три октаэдра, и ориентированных примерно параллельно направлению *c* (рис. 6). В направлении *a* блоки $(111)_{PbS}$ чередуются с блоками $(100)_{PbS}$, толщиной в два атомных слоя. При этом, центральная октаэдрическая позиция $(100)_{PbS}$ на $z = 0$ является вакантной, и вместо тяжелого катиона присутствуют два симметрично эквивалентных катиона Cu^+ в тетраэдрической координации. Образованная таким образом «ступень» в блоке $(100)_{PbS}$ формирует аналогичную в блоке $(111)_{PbS}$. Полученный модульный слой чередуется вдоль направления *c* с сильно искаженными слоями $(922)_{PbS}$ расположенными на $z = \frac{1}{2}$, толщиной от трех до четырех атомных слоев. Отметим, что одна октаэдрическая позиция слоя $(922)_{PbS}$ с катионной позицией на $z = 0$, заселена катионами легких металлов ($Ag_{0.75(3)}:Cu_{0.25(3)}$).

Все перечисленные модули кристаллической структуры нейита, в основном, состоят из октаэдров MeS_6 , в то время как иные координационные геометрии по большей части сконцентрированы на границах между ними. Так, блоки $(111)_{PbS}$ сформированы октаэдрами *Me1*—*12S₆*, что чуть менее половины всех симметрично независимых позиций тяжелых катионов структуры. Блоки $(100)_{PbS}$ сформированы октаэдрами *Me17* и *Me21*, а также «расщепленным» октаэдром *Me20* (октаэдр с одной двойной апикальной вершиной). Рассматривая данный блок с точки зрения атомных слоев, принадлежащих материнской структуре галенита, к полиэдрам, формирующим блок $(100)_{PbS}$ также можно отнести двушапочные тригональные призмы *Me18* и *Me22*, а также расщепленный октаэдр *Me19*. В качестве дополнительного связующего элемента между перечисленными двумя блоками присутствует двушапочная тригональная призма *Me24*, которую можно отнести как к одному, так и ко второму блокам. В свою очередь, слой $(922)_{PbS}$ сформирован октаэдрами *Me13*, *15*, *16* и одной одношапочной тригональной призмой *Me14*. Оставшиеся координационные полиэдры можно рассматривать как мостиковые между слоем $(922)_{PbS}$ и блоками $(111)_{PbS}$ и $(100)_{PbS}$. Так, одношапочная тригональная призма *Me23* имеет общие ребра с полиэдрами *Me19* и *Me22*, и общую вершину с октаэдром *Me8*. Расщепленная позиция *Me25* центрирует либо семи-, либо восьмивершинник (в зависимости от конкретной позиции, полученной в результате расщепления), и присоединяется к полиэдрам *Me8*, *11*, *22*, *23*. Позиция *Me26* находится в координации двушапочной тригональной призмы, которая присоединяется к полиэдрам *Me11*, *18*, *19*.

Позиции легких катионов (не считая смешанные с тяжелыми) в кристаллической структуре нейита представлены в значительно меньшем количестве. Так, позиция $Ag1$ (частично заселенная катионами Cu^+) расположена внутри [2+4]-сжатого октаэдра, который расположен в центре ($z = 0$) слоя $(922)_{PbS}$. Данные октаэдры, образуя непрерывный ряд вдоль направления *b*, в плоскости (100) окружены полиэдрами

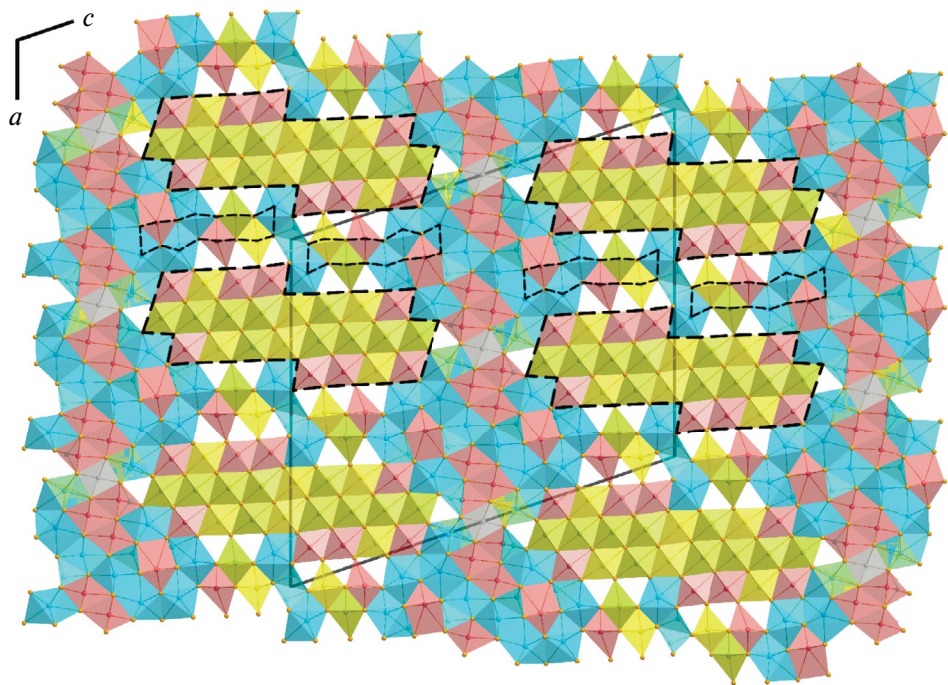


Рис. 6. Кристаллическая структура нейита. Легенда: красный = позиции полностью заселенные Bi^{3+} ; синий = позиции полностью заселенные Pb^{3+} ; желтый = смешанно-заселенные позиции Pb^{2+} : Bi^{3+} ; зеленый = позиции с примесью Ag^+ и Cd^{2+} ; оранжевый = атомы серы; бирюзовый = атомы Cu^+ ; серый = атомы Ag^+ . Черной штриховой линией выделены блоки $(111)_{\text{PbS}}$ и $(100)_{\text{PbS}}$.

Fig. 6. A crystal structure of neyite. Legend: red = positions fully occupied by Bi^{3+} ; blue = positions fully occupied by Pb^{2+} ; yellow = positions occupied by a mixture of Bi^{3+} and Pb^{2+} ; green = positions with admixtures of Ag^+ and Cd^{2+} ; orange = sulfur; cyan = copper; grey = silver. Dashed black lines denote $(111)_{\text{PbS}}$ and $(100)_{\text{PbS}}$ modules.

Me25, а в направлении $[10^{-1}]$ имеют общие ребра с октаэдрами *Me16*. Отметим, что позиция *Me16* заселена на 55 %, и между данными соседними октаэдрами находится дополнительная позиция *Cu5*, заселенная на 45 %, которая не представлена в опубликованных структурных моделях нейита и купронейита (детали данного разупорядочения обсуждаются ниже). Позиция *Cu2* находится в тетраэдрической координации, и два таких симметрично эвивалентных тетраэдра окружают «центр» $(0, \frac{1}{2}, 0)$ блока $(100)_{\text{PbS}}$. Позиции *Cu3* и *Cu4* также находятся в тетраэдрических геометриях, которые расположены на «стыке» трех рассматриваемых блоков. Оба тетраэдра обращены гранями друг к другу, тетраэдр *Cu3* связывает между собой блоки $(111)_{\text{PbS}}$ и $(100)_{\text{PbS}}$, а тетраэдр *Cu4* присоединяется к блоку $(922)_{\text{PbS}}$, и делит общие ребра с полиэдрами *Me19* и *Me26*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из-за очень близкого количества электронов у *Pb* и *Bi* расчет заселенности смешанных позиций в структуре нейита производился нами на основе эмпирических кристаллохимических теорий: (i) теории валентности связей (Brese, O'Keeffe, 1991; Brown, Altermatt, 1985; Brown, 2021), (ii) метода расчета распределения заряда (Норре, 1979; Nespolo et al., 1999; Nespolo et al., 2001; Nespolo, 2016), (iii) анализа искажений координационных полиэдров (Balić-Žunić, Makovicky, 1996; Makovicky, Balić-Žunić,

1998) и (iv) диаграммы противоположащих связей Трёмеля (Trömmel, 1981; Тора, Makovicky 2010). Первоначальный расчет заселенностей проведен с помощью расчета сумм валентностей связей (использовались параметры b и r_0 равные 2.55 и 0.37 как для Bi^{3+} , так и для Pb^{2+} (Breese, O'Keeffe, 1991)), а затем рассчитанные заселенности уточнены с помощью метода расчета распределения заряда в программном пакете ECoN21 (Ilinca, 2022). Для расчета валентностей связей Cu–S и Cd–S использованы значения, опубликованные в работах (Shields et al., 2000; Palenik, 2006). Расчеты параметров искажений КП и анализ противоположащих связей также выполнены в программе ECoN21 (Ilinca, 2022).

Отдельно поясним применение метода расчета распределения заряда (charge distribution method; CD) и эффективного координационного числа (effective coordination number; ECoN) (Nespolo et al., 1999). В рамках методологии CD каждой связи в координационном полиэдре (КП) присваивается собственный вес, определяющий относительную силу данной связи: наиболее короткая связь имеет наибольший вес, и наоборот. С помощью данных весов рассчитывается соответствующее ECoN, после чего вычисляются заряды как центральных атомов, Q_X , так и полные заряды лигандов, Q_A . Полученные значения сравниваются с формальными зарядами q_X и q_A путем деления формальных зарядов на рассчитанные, и чем ближе полученное значение к 1, тем лучше заселенности позиций центральных атомов соответствуют своим длинам связей. Общие отклонения Q_X и Q_A от q_X и q_A оцениваются с помощью вычисления среднего абсолютного процентного отклонения, (mean absolute percentage deviation; MAPD) (Eon, Nespolo, 2015). Соответственно, чем ближе данное значение к 0 %, тем меньше отклонения Q_X и Q_A от q_X и q_A .

Из табл. 6 следует, что рассчитанные суммы валентностей для позиций тяжелых катионов по большей части соответствуют своим заселенностям. Коэффициент MAPD всех катионных позиций равен 2.12 %, что говорит о хорошем соответствии рассчитанных зарядов формальным. При этом следует отметить существенное отличие между заселенностями позиций в структуре южно-уральского нейита и структурах нейита и купронеита, опубликованных ранее. Так, в нашей модели 15 из 26 позиций являются несмешанными («чистыми»), в то время как в структурах нейита и купронеита из type localities таковых всего по 12. Также обращает на себя внимание большее количество позиций с примесями легких катионов в южно-уральской сульфосоли: в пяти позициях (*Me3*, 6, 7, 9, 11) здесь наблюдается примесь Ag^+ , и еще в одной (*Me17*) — примесь Cd^{2+} , тогда как в опубликованных структурах нейита и купронеита таких позиций — соответственно, четыре (*Me6*, 9, 11, 16) и три (*Me6*, 9, 16). Несмотря на перечисленные отличия, параметры полиэдров всех трех структур отличаются друг от друга минимально. За исключением наблюдаемого в нашей модели разупорядочения позиции *Me25*, а также позиции *Me16* и дополнительной позиции *Su5*, параметры полиэдров во всех трех структурах близки друг к другу.

Некоторые несмешанные позиции характеризуются сильным валентным недосыщением (>0.15 валентных единиц; в. е.). Так, позиции *Me2*, 13, 19, 20, 24 и 26 демонстрируют недосыщение в пределах 0.16—0.31 в. е. Несмотря на это, значения q_X/Q_X находятся в диапазоне 0.99—1.05, что, в совокупности с анализом распределения противоположащих связей (рис. 7), позволяет говорить о корректности уточненных заселенностей. Позиция *Me18* является пересыщенной (2.17 в. е.), однако отношение q_X/Q_X равно 1.02, что также свидетельствует об отсутствии гетеровалентного замещения.

Наибольшее внимание привлекают смешанно-заселенные позиции тяжелых катионов. Восемь из одиннадцати смешанных позиций образуют центральные октаэдры блоков $(111)_{\text{PbS}}$ (рис. 6). Здесь же расположены все позиции в структуре, содержащие катионы Ag^+ в качестве примесных. Лишь четыре позиции данного блока не являются смешанными и полностью заселены катионами Bi^{3+} , и все они сконцентрированы

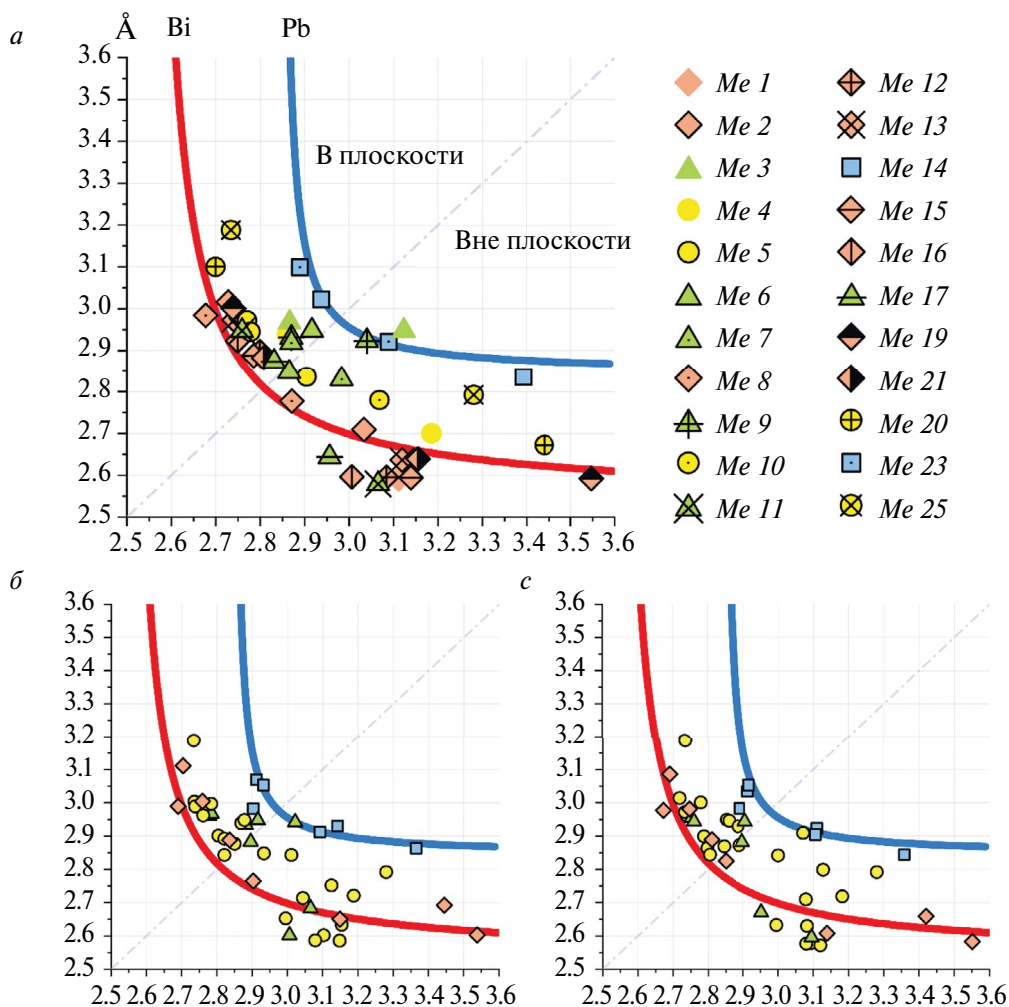


Рис. 7. Диаграммы противоположащих связей Трёмеля кристаллических структур (а) нейита из Юго-Коневского месторождения, наши данные (б) нейита из месторождения Лайм Крик, Канада (Makovicky et al., 2001), (в) купронеита (Ilinca et al., 2012).

Красные ромбы = позиции полностью заселенные Bi^{3+} ; синие квадраты = позиции полностью заселенные Pb^{2+} ; желтые круги = смешанно-заселенные позиции Pb^{2+} : Bi^{3+} ; зеленые треугольники = позиции с примесью Ag^{+} и Cd^{2+} . Гиперболы обозначают положение точек для идеализированных геометрий КП Bi^{3+} (красным) и Pb^{2+} (синий). Детали поясняются в тексте.

Fig. 7. Trörmel diagrams of opposing bond-lengths in the crystal structures of (a) neyite from Yugo-Konevo deposit, our data, (b) neyite from Lime Creek deposit, Canada (Makovicky et al., 2001), and (в) cupronenite (Ilinca et al., 2012). Red diamonds = positions fully occupied by Bi^{3+} ; blue squares = positions fully occupied by Pb^{2+} ; yellow circles = positions occupied by a mixture of Bi^{3+} and Pb^{2+} ; green triangles = positions with admixtures of Ag^{+} and Cd^{2+} . Hyperbolas means arrangement of points of idealized polyhedra centered by Bi^{3+} (red) and Pb^{2+} (blue). See details in the text.

на границах между блоками $(111)_{\text{PbS}}$ и $(100)_{\text{PbS}}$. Оставшаяся часть смешанных позиций распределена между двумя оставшимися блоками. Так, блок $(100)_{\text{PbS}}$ сформирован в частности позициями Me17 и Me20 , первая из которых содержит примесь Cd^{2+} , а вторая в равных пропорциях заселена Bi^{3+} и Pb^{2+} . Позиция Me25 , содержащая минимальную примесь Bi^{3+} , расположена между блоками $(111)_{\text{PbS}}$ и $(922)_{\text{PbS}}$.

Таблица 4. Координаты атомов, заселенность позиций, а также анизотропные и изотропные параметры их теплового смещения ($\text{\AA}^2$) в кристаллической структуре нейита

Table 4. Fractional atomic coordinates, site occupancies and anisotropic and isotropic thermal displacement parameters of atoms ($\text{\AA}^2$) in the crystal structure of neyite

Позиция	Заселенность	x/a	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{1so}
<i>Me1</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.40503(2)	0.05038(2)	0.0190(2)	0.0176(3)	0.0149(2)	0.00614(19)	0.01697(11)
<i>Me2</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.43172(2)	0.13693(2)	0.0232(3)	0.0198(3)	0.0156(2)	0.0052(2)	0.01978(11)
<i>Me3</i>	$\text{Pb}_{0,839(6)}\text{Ag}_{0,161(6)}$	0.31795(2)	0.07448(2)	0.0206(3)	0.0198(4)	0.0201(3)	0.0024(2)	0.0212(2)
<i>Me4</i>	$\text{Pb}_{0,60}\text{Bi}_{0,40}$	0.20528(2)	0.01426(2)	0.0209(3)	0.0181(3)	0.0186(2)	0.0043(2)	0.01970(11)
<i>Me5</i>	$\text{Bi}_{0,82}\text{Pb}_{0,18}$	0.45830(2)	0.22354(2)	0.0209(3)	0.0189(3)	0.0163(2)	0.00429(19)	0.01910(11)
<i>Me6</i>	$\text{Pb}_{0,57}\text{Bi}_{0,25}\text{Ag}_{0,18}$	0.34386(2)	0.16126(2)	0.0217(3)	0.0229(3)	0.0184(3)	0.0073(2)	0.02080(13)
<i>Me7</i>	$\text{Pb}_{0,30}\text{Bi}_{0,36}\text{Ag}_{0,14}$	0.23012(2)	0.09933(2)	0.0229(3)	0.0216(3)	0.0183(3)	0.0048(2)	0.02140(12)
<i>Me8</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.48366(2)	0.30960(2)	0.0176(2)	0.0177(3)	0.0172(2)	0.00367(19)	0.01794(11)
<i>Me9</i>	$\text{Pb}_{0,76}\text{Bi}_{0,08}\text{Ag}_{0,16}$	0.37083(2)	0.24754(2)	0.0185(3)	0.0186(3)	0.0198(3)	0.0041(2)	0.01944(12)
<i>Me10</i>	$\text{Bi}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}$	0.25669(2)	0.18637(2)	0.0238(3)	0.0201(3)	0.0220(3)	0.0053(2)	0.02243(12)
<i>Me11</i>	$\text{Bi}_{0,849(6)}\text{Ag}_{0,151(6)}$	0.40079(2)	0.33619(2)	0.0218(3)	0.0199(3)	0.0185(3)	0.0037(2)	0.0207(2)
<i>Me12</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.28823(2)	0.27427(2)	0.0201(2)	0.0187(3)	0.0176(2)	0.00805(19)	0.01832(11)
<i>Me13</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.59645(2)	0.47240(2)	0.0215(2)	0.0174(3)	0.0147(2)	0.00233(19)	0.01869(11)
<i>Me14</i>	$\text{Pb}_{1,00}$	0.20469(2)	0.45815(2)	0.0291(3)	0.0223(3)	0.0220(3)	0.0065(2)	0.02489(12)
<i>Me15</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.31766(2)	0.46260(2)	0.0276(3)	0.0192(3)	0.0134(2)	0.0000(2)	0.02167(12)
<i>Me16</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.41770(3)	0.44709(3)	0.0291(5)	0.0245(6)	0.0420(6)	0.0196(5)	0.0299(2)
<i>Me17</i>	$\text{Bi}_{0,892(7)}\text{Cd}_{0,108(7)}$	0.12515(2)	0.14378(2)	0.0213(3)	0.0220(3)	0.0190(3)	0.0062(2)	0.0208(2)
<i>Me18</i>	$\text{Pb}_{1,00}$	0.16740(2)	0.24911(2)	0.0294(3)	0.0205(3)	0.0230(3)	0.0057(2)	0.02496(12)
<i>Me19</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.18126(2)	0.34912(2)	0.0215(3)	0.0187(3)	0.0197(2)	0.0062(2)	0.02007(11)
<i>Me20</i>	$\text{Bi}_{0,50}\text{Pb}_{0,50}$	0.02927(2)	0.08669(2)	0.0312(3)	0.0210(3)	0.0208(3)	0.0010(2)	0.02610(13)
<i>Me21</i>	$\text{Bi}_{1,00}$	0.06821(2)	0.19287(2)	0.0229(3)	0.0218(3)	0.0195(2)	0.0056(2)	0.02171(12)
<i>Me22</i>	$\text{Pb}_{1,00}$	0.57804(2)	0.28986(2)	0.0391(3)	0.0220(3)	0.0202(3)	0.0045(2)	0.02830(13)
<i>Me23</i>	$\text{Pb}_{1,00}$	0.60113(2)	0.38906(2)	0.0316(3)	0.0194(3)	0.0226(3)	0.0045(2)	0.02552(13)
<i>Me24</i>	$\text{Pb}_{1,00}$	0.11217(2)	0.04297(2)	0.0406(4)	0.0329(4)	0.0295(3)	-0.0029(3)	0.03773(16)

Таблица 4 (продолжение)

Позиция	Заселенность	x/a	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{180}
Me25	Pb _{0.315} Bi _{0.135}	0.49704(12)	0.41852(10)	0.0209(14)	0.0250(9)	0.0363(17)	0.0021(9)	0.0291(6)
Me26	Pb _{0.55}	0.50284(11)	0.41071(9)	0.0244(11)	0.0268(8)	0.0434(17)	0.0062(8)	0.0327(6)
Me27	Pb _{1.00}	0.31858(2)	0.37118(2)	0.0393(4)	0.0373(4)	0.0518(4)	0.0231(3)	0.04075(17)
Cu1	Ag _{0.75(3)} Cu _{0.25(3)}	0.5	0.5	0.0427(15)	0.090(2)	0.0190(11)	0.0011(9)	0.0528(10)
Cu2	Cu _{1.00}	0.03112(6)	-0.01054(5)	0.0243(10)	0.0351(12)	0.0344(11)	0.0040(8)	0.0326(5)
Cu3	Cu _{1.00}	0.23123(6)	0.30859(6)	0.0263(10)	0.0264(11)	0.0524(13)	0.0120(9)	0.0352(5)
Cu4	Cu _{1.00}	0.25033(6)	0.41018(5)	0.0236(9)	0.0274(11)	0.0413(12)	0.0048(8)	0.0321(5)
Cu5	Cu _{0.45}	0.40108(13)	0.41802(12)	0.030(2)	0.053(3)	0.033(2)	0.010(2)	0.0387(11)
S1	S _{1.00}	0.06499(9)	-0.00442(8)	0.0208(16)	0.0171(17)	0.0123(14)	0.0079(12)	0.0161(6)
S2	S _{1.00}	0.45385(9)	0.08352(8)	0.0163(15)	0.0223(18)	0.0156(15)	0.0060(12)	0.0178(7)
S3	S _{1.00}	0.35146(10)	0.01742(9)	0.0224(17)	0.0196(18)	0.0240(18)	0.0007(14)	0.0236(8)
S4	S _{1.00}	0.47914(10)	0.16646(9)	0.0162(16)	0.0237(19)	0.0239(17)	0.0056(13)	0.0214(7)
S5	S _{1.00}	0.37086(11)	0.10672(8)	0.035(2)	0.0166(17)	0.0143(16)	0.0071(14)	0.0222(7)
S6	S _{1.00}	0.25955(11)	0.04332(9)	0.0248(18)	0.026(2)	0.0229(18)	0.0065(15)	0.0247(8)
S7	S _{1.00}	0.50775(10)	0.25334(9)	0.0176(16)	0.029(2)	0.0225(17)	0.0064(14)	0.0231(7)
S8	S _{1.00}	0.39968(10)	0.19264(8)	0.0247(17)	0.0201(18)	0.0158(15)	0.0086(13)	0.0197(7)
S9	S _{1.00}	0.28699(11)	0.12878(9)	0.0290(19)	0.0204(18)	0.0189(17)	0.0087(14)	0.0225(7)
S10	S _{1.00}	0.17844(10)	0.06485(9)	0.0190(16)	0.0212(18)	0.0250(17)	0.0096(14)	0.0211(7)
S11	S _{1.00}	0.53069(9)	0.33479(8)	0.0150(15)	0.0178(17)	0.0213(16)	0.0006(13)	0.0193(7)
S12	S _{1.00}	0.42587(10)	0.27581(8)	0.0189(16)	0.0183(17)	0.0150(15)	0.0044(12)	0.0176(7)
S13	S _{1.00}	0.31519(10)	0.21442(9)	0.0241(18)	0.025(2)	0.0216(17)	0.0073(14)	0.0237(8)
S14	S _{1.00}	0.20751(11)	0.15543(10)	0.0286(19)	0.0188(19)	0.033(2)	0.0124(16)	0.0262(8)
S15	S _{1.00}	0.45244(10)	0.35945(8)	0.0190(16)	0.0205(18)	0.0144(15)	0.0026(12)	0.0186(7)
S16	S _{1.00}	0.34304(10)	0.30587(8)	0.0191(16)	0.0171(17)	0.0197(16)	0.0036(13)	0.0193(7)
S17	S _{1.00}	0.23805(10)	0.24319(8)	0.0174(16)	0.0216(18)	0.0200(16)	0.0052(13)	0.0199(7)
S18	S _{1.00}	0.55078(10)	0.48019(8)	0.0228(17)	0.0163(17)	0.0210(16)	0.0061(14)	0.0203(7)

Таблица 4 (окончание)

Позиция	Заселенность	x/a	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{iso}
S19	$S_{1,00}$	0.14922(10)	0.46145(8)	0.0206(16)	0.0175(17)	0.0162(15)	0.0025(13)	0.0189(7)
S20	$S_{1,00}$	0.26792(10)	0.47318(8)	0.0200(16)	0.0182(17)	0.0145(15)	0.0052(12)	0.0176(7)
S21	$S_{1,00}$	0.36387(10)	0.45277(9)	0.0227(17)	0.0194(18)	0.0258(18)	0.0135(14)	0.0213(7)
S22	$S_{1,00}$	0.46587(10)	0.44357(9)	0.0222(17)	0.0237(19)	0.0274(18)	0.0109(15)	0.0237(8)
S23	$S_{1,00}$	0.10349(9)	0.09602(8)	0.0176(15)	0.0170(17)	0.0172(15)	0.0061(12)	0.0172(7)
S24	$S_{1,00}$	0.13882(9)	0.19297(8)	0.0157(15)	0.0195(17)	0.0162(15)	0.0029(12)	0.0177(7)
S25	$S_{1,00}$	0.16630(10)	0.29567(8)	0.0217(17)	0.0197(18)	0.0193(16)	0.0053(13)	0.0206(7)
S26	$S_{1,00}$	0.18604(10)	0.39248(8)	0.0178(16)	0.0218(18)	0.0165(15)	0.0023(13)	0.0195(7)
S27	$S_{1,00}$	0.02887(9)	0.04572(8)	0.0194(16)	0.0179(17)	0.0125(14)	0.0038(12)	0.0169(6)
S28	$S_{1,00}$	0.05427(9)	0.14343(8)	0.0180(16)	0.0208(18)	0.0150(15)	0.0038(12)	0.0183(7)
S29	$S_{1,00}$	0.09224(10)	0.23956(8)	0.0190(16)	0.0199(17)	0.0139(15)	0.0057(12)	0.0175(7)
S30	$S_{1,00}$	0.10883(9)	0.33776(8)	0.0166(15)	0.0138(16)	0.0162(15)	0.0036(12)	0.0159(6)
S31	$S_{1,00}$	0.55886(10)	0.40984(8)	0.0258(17)	0.0182(17)	0.0131(15)	0.0042(13)	0.0195(7)
S32	$S_{1,00}$	0.27701(10)	0.40187(8)	0.0236(17)	0.0171(17)	0.0132(15)	0.0046(13)	0.0183(7)
S33	$S_{1,00}$	0.37794(11)	0.38608(9)	0.0241(18)	0.0247(19)	0.0259(18)	0.0126(15)	0.0238(8)
S34	$S_{1,00}$	0.26131(10)	0.32224(8)	0.0209(16)	0.0216(18)	0.0169(16)	0.0086(13)	0.0192(7)

Примечание. Значения y/b , U_{23} и U_{12} равны 0 для всех атомов.

Таблица 5. Избранные межатомные длины связей (Å) в кристаллической структуре нейита
Table 5. Selected interatomic bond lengths (Å) in the crystal structure of neyite

<i>Me1</i> —	<i>Me2</i> —	<i>Me3</i> —	<i>Me4</i> —	
S1	2.591(3)		S3	3.123(4)
S2	2.799(2)	×2	S4	2.728(2)
S3	2.887(3)	×2	S5	3.016(3)
S5	3.111(4)		S8	3.033(3)
			S9	2.950(4)
			S10	2.700(4)
			S3	2.939(3)
			S6	2.860(3)
			S6	3.186(4)
			S6	2.700(4)

Таблица 5 (продолжение)

<i>Me5—</i>	<i>Me6—</i>	<i>Me7—</i>	<i>Me8—</i>
S4	2.836(4)	S5	2.865(4)
S7	2.770(2)	S8	2.916(3)
S8	2.972(3)	S9	2.950(3)
S12	2.904(3)	S13	2.848(4)
<i>Me9—</i>	<i>Me10—</i>	<i>Me11—</i>	<i>Me12—</i>
S8	2.923(3)	S9	3.068(4)
S12	2.870(2)	S13	2.945(3)
S13	2.931(3)	S14	2.778(3)
S16	3.040(4)	S17	2.780(4)
<i>Me13—</i>	<i>Me14—</i>	<i>Me15—</i>	<i>Me16—</i>
S18	2.741(2)	S19	2.937(3)
S19	2.973(3)	S20	2.834(3)
S21	3.119(4)	S20	3.022(3)
S31	2.635(3)	S26	3.392(3)
<i>Me17—</i>	<i>Me18—</i>	<i>Me19—</i>	<i>Me20—</i>
S14	2.956(4)	S17	3.405(3)
S23	2.831(2)	S24	3.092(3)
S24	2.875(2)	S25	2.878(3)
S28	2.645(3)	S29	2.705(3)
		S34	3.911(4)
<i>Me21—</i>	<i>Me22—</i>	<i>Me23—</i>	<i>Me24—</i>
S4	3.155(4)	S7	3.296(3)
S24	2.639(3)	S11	3.033(4)
S28	2.882(2)	S25	3.228(4)
S29	2.808(2)	S29	3.154(3)
		S30	2.872(2)
		S31	2.890(3)
		S32	3.009(2)
		S33	3.105(3)
		S34	3.169(3)
		S35	3.155(4)

Таблица 5 (окончание)

Me25a—			Me25b—			Me26—			Cu1—		
S15	3.280(4)	×2	S11	3.774(6)		S16	3.257(5)		S18	3.085(3)	×4
S18	2.791(6)		S15	3.154(4)	×2	S21	3.412(4)		S22	2.379(4)	×2
S22	2.734(3)	×2	S18	2.982(5)		S32	3.107(3)	×2			
S31	3.187(4)	×2	S22	3.057(3)	×2	S33	2.921(3)	×2			
			S31	2.924(3)	×2	S34	3.211(3)	×2			
Cu2—			Cu3—			Cu4—			Cu5—		
S1	2.360(2)	×2	S17	2.942(4)		S20	2.610(4)		S21	2.363(6)	
S27	2.480(4)		S25	2.309(4)		S26	2.276(4)		S22	2.318(6)	
S27	2.274(4)		S34	2.302(2)	×2	S32	2.339(2)	×2	S33	2.454(3)	×2

Таблица 6. Параметры полиэдров катионов в кристаллической структуре нейита
Table 6. Polyhedron characteristics for cations of crystal structure of neyite

Позиция	Заселенность	КЧ	R_{CS}	V_{CS}	E_{csp}	Sph_V	V_{poly}	q_x/Q_x	CBC
Me1	Bi _{1,00}		2.85	96.98	0.26	1.00	30.69	0.96	2.94
	Bi _{0,87} Pb _{0,13}	6	2.86	97.62	0.25	1.00	30.91	0.94	2.87
	Bi _{0,87} Pb _{0,13}		2.84	95.54	0.25	1.00	30.25	0.94	3.04
Me2	Bi _{1,00}		2.87	98.68	0.25	1.00	31.40	0.99	2.72
	Bi _{0,76} Pb _{0,24}	6	2.87	98.82	0.24	0.99	31.44	0.96	2.70
	Bi _{0,76} Pb _{0,24}		2.87	99.01	0.26	0.98	31.50	0.95	2.73
Me3	Pb _{0,839(6)} As _{0,161(6)}		2.96	108.66	0.11	0.94	34.38	0.99	1.83
	Pb _{1,00}	6	2.98	110.53	0.12	0.95	34.98	1.02	1.95
	Pb _{1,00}		2.97	109.27	0.11	0.96	34.55	1.01	2.01
Me4	Pb _{0,60} Bi _{0,40}		2.92	104.29	0.24	0.98	32.90	0.98	2.41
	Pb _{0,60} Bi _{0,40}	6	2.93	104.97	0.23	0.98	33.12	1.00	2.35
	Pb _{0,60} Bi _{0,40}		2.92	104.59	0.23	0.98	32.99	1.01	2.38

Таблица 6 (продолжение)

Позиция	Заселенность	КЧ	R_{CS}	V_{CS}	E_{ssv}	Sph_V	V_{poly}	q_X/Q_X	СВС
Me5	$Bi_{0,82}Pb_{0,18}$		2.87	98.67	0.15	1.00	31.39	0.99	2.59
	$Bi_{0,62}Pb_{0,38}$	6	2.89	100.72	0.15	1.00	32.05	0.97	2.46
	$Bi_{0,62}Pb_{0,38}$		2.88	100.31	0.15	0.99	31.88	0.98	2.49
Me6	$Pb_{0,57}Bi_{0,25}Ag_{0,18}$		2.91	102.95	0.03	0.96	32.73	1.00	2.02
	$Pb_{0,38}Bi_{0,32}Ag_{0,10}$	6	2.92	104.11	0.03	0.98	33.11	1.02	2.08
	$Pb_{0,58}Bi_{0,32}Ag_{0,10}$		2.91	103.59	0.03	0.98	32.94	1.01	2.10
Me7	$Pb_{0,50}Bi_{0,36}Ag_{0,14}$		2.90	101.78	0.09	0.99	32.32	0.95	2.14
	$Pb_{0,36}Bi_{0,44}$	6	2.91	103.68	0.10	0.99	32.92	1.00	2.25
	$Pb_{0,56}Bi_{0,44}$		2.91	102.70	0.10	0.99	32.60	1.00	2.30
Me8	$Bi_{1,00}$		2.82	94.35	0.22	1.00	30.01	0.99	3.00
	$Bi_{1,00}$	6	2.83	95.36	0.22	1.00	30.32	0.99	2.93
	$Bi_{1,00}$		2.83	94.42	0.22	0.99	30.02	0.99	2.99
Me9	$Pb_{0,76}Bi_{0,08}Ag_{0,16}$		2.93	105.30	0.07	0.96	33.39	1.01	1.96
	$Pb_{0,69}Bi_{0,27}Ag_{0,10}$	6	2.93	105.81	0.06	0.96	33.59	1.03	2.01
	$Pb_{0,69}Bi_{0,21}$		2.94	106.15	0.09	0.96	33.63	1.01	1.94
Me10	$Bi_{0,60}Pb_{0,40}$		2.88	99.71	0.18	0.97	31.72	0.94	2.55
	$Bi_{0,67}Pb_{0,33}$	6	2.88	100.13	0.23	0.96	31.85	0.97	2.58
	$Bi_{0,67}Pb_{0,33}$		2.88	100.14	0.22	0.94	31.84	0.98	2.58
Me11	$Bi_{0,849(6)}Ag_{0,151(6)}$		2.84	96.40	0.27	0.98	30.52	1.01	2.70
	$Bi_{0,74}Pb_{0,06}Ag_{0,20}$	6	2.85	97.01	0.24	0.96	30.70	1.01	2.51
	$Bi_{0,74}Pb_{0,06}Ag_{0,20}$		2.86	97.48	0.28	0.99	30.79	0.97	2.55
Me12	$Bi_{1,00}$		2.85	97.02	0.25	0.99	30.66	0.95	2.93
	$Bi_{0,90}Pb_{0,10}$	6	2.85	97.18	0.24	0.99	30.76	0.94	2.90
	$Bi_{0,90}Pb_{0,10}$		2.84	96.40	0.26	0.99	30.44	0.93	3.00

Таблица 6 (продолжение)

Позиция	Заселенность	КЧ	R_{CS}	V_{CS}	E_{CV}	Sph_V	V_{poly}	q_X/Q_X	СВС
Me13	$Bi_{1,00}$		2.88	99.49	0.28	0.99	31.23	0.97	2.84
	$Bi_{0,73}Pb_{0,27}$	6	2.89	100.65	0.30	0.99	31.55	0.93	2.81
	$Bi_{0,73}Pb_{0,27}$		2.86	98.39	0.27	1.00	30.89	0.94	2.90
Me14	$Pb_{1,00}$		3.08	122.89	0.31	0.95	41.12	1.00	1.93
	$Pb_{1,00}$	7	3.09	123.35	0.30	0.95	41.16	0.98	1.89
	$Pb_{1,00}$		3.07	121.46	0.30	0.95	40.64	0.99	1.97
Me15	$Bi_{1,00}$		2.85	97.24	0.27	0.99	30.50	0.99	2.96
	$Bi_{0,97}Pb_{0,03}$	6	2.85	97.28	0.27	0.99	30.44	0.98	2.97
	$Bi_{0,97}Pb_{0,03}$		2.84	95.87	0.26	1.00	30.06	0.99	3.07
Me16	$Bi_{0,55}$		2.82	94.30	0.24	0.97	29.82	1.02	1.69
	$Bi_{0,62}Pb_{0,34}Ag_{0,14}$	6	2.88	99.50	0.23	0.99	31.49	1.00	2.40
	$Bi_{0,62}Pb_{0,24}Ag_{0,14}$		2.83	95.31	0.20	0.97	30.16	1.00	2.62
Me17	$Bi_{0,892(7)}Cd_{0,108(7)}$		2.84	96.27	0.15	0.96	30.10	1.03	2.71
	$Bi_{0,94}Pb_{0,06}$	6	2.86	98.00	0.17	0.97	30.56	1.08	2.77
	$Bi_{0,94}Pb_{0,06}$		2.85	97.36	0.17	0.97	30.28	1.09	2.85
Me18	$Pb_{1,00}$		3.16	131.93	0.43	0.82	54.59	1.02	2.17
	$Pb_{1,00}$	8	3.17	133.15	0.43	0.82	55.09	1.03	2.12
	$Pb_{1,00}$		3.16	132.42	0.44	0.81	54.69	1.03	2.18
Me19	$Bi_{1,00}$		3.02	115.07	0.48	0.90	38.83	1.05	2.82
	$Bi_{1,00}$	7	3.03	116.09	0.47	0.90	39.19	1.06	2.72
	$Bi_{1,00}$		3.02	114.89	0.48	0.90	38.75	1.06	2.84
Me20	$Bi_{0,50}Pb_{0,50}$		3.04	117.16	0.45	0.94	38.48	1.02	2.69
	$Bi_{1,00}$	7	3.05	118.29	0.44	0.94	38.79	1.12	2.62
	$Bi_{1,00}$		3.02	115.80	0.45	0.94	37.93	1.11	2.77

Таблица 6 (продолжение)

Позиция	Заселенность	КЧ	R_{CS}	V_{CS}	$E_{св}$	Sph_V	V_{poly}	q_X/Q_X	СВС
Me21	$Bi_{1,00}$		2.88	100.29	0.25	0.99	29.92	1.04	2.79
	$Bi_{1,00}$	6	2.90	101.68	0.24	1.00	30.27	1.06	2.69
	$Bi_{1,00}$		2.88	99.90	0.26	1.00	29.73	1.06	2.85
Me22	$Pb_{1,00}$		3.11	126.52	0.21	0.91	53.04	1.02	1.93
	$Pb_{1,00}$	8	3.12	127.33	0.16	0.90	53.35	1.02	1.85
	$Pb_{1,00}$		3.11	126.40	0.18	0.91	52.99	1.03	1.90
Me23	$Pb_{1,00}$		3.02	115.31	0.15	0.97	38.68	1.02	2.06
	$Pb_{1,00}$	7	3.02	115.20	0.12	0.97	38.73	1.02	2.05
	$Pb_{1,00}$		3.01	114.29	0.12	0.97	38.42	1.01	2.10
Me24	$Pb_{1,00}$		3.14	129.34	0.04	0.91	54.05	0.99	1.69
	$Pb_{1,00}$	8	3.14	129.77	0.05	0.91	54.20	1.02	1.68
	$Pb_{1,00}$		3.14	129.01	0.06	0.90	53.85	1.02	1.72
Me25a	$Pb_{0,315}Bi_{0,135}$		3.04	117.59	0.38	0.97	38.96	1.00	1.07
	—	7	—	—	—	—	—	—	—
	—		—	—	—	—	—	—	—
Me25b	$Pb_{0,55}$		3.12	127.55	0.26	0.79	52.66	1.00	1.09
	$Pb_{1,00}$	8	3.12	127.54	0.26	0.81	52.78	0.99	1.93
	$Pb_{1,00}$		3.13	128.41	0.31	0.80	52.92	0.98	1.97
Me26	$Pb_{1,00}$		3.14	130.08	0.07	0.85	54.36	0.99	1.76
	$Pb_{1,00}$	8	3.15	131.12	0.13	0.84	54.78	0.98	1.80
	$Pb_{1,00}$		3.13	128.34	0.09	0.84	53.58	0.97	1.87
Cu1	$Ag_{0,75(3)}Cu_{0,25(3)}$		2.85	96.92	0.00	0.62	29.55	1.02	1.19
	$Ag_{1,00}$	6	2.90	101.89	0.00	0.61	30.79	1.01	1.25
	$Cu_{1,00}$		2.83	95.02	0.00	0.51	28.47	1.02	0.74

Таблица 6 (окончание)

Позиция	Заселенность	КЧ	R_{CS}	V_{CS}	Ecc_V	Sph_V	V_{poly}	q_X/Q_X	СВС
Cu2	Cu _{1,00}	4	2.35	54.63	0.16	1.00	6.46	0.98	0.90
	Cu _{1,00}		2.36	55.33	0.16	1.00	6.53	1.03	0.88
	Cu_{1,00}		2.35	54.65	0.17	1.00	6.48	1.03	0.90
Cu3	Cu _{1,00}	4	2.42	59.00	0.52	1.00	7.19	0.97	0.84
	Cu _{1,00}		2.42	59.56	0.54	1.00	7.26	0.96	0.82
	Cu_{1,00}		2.41	58.90	0.51	1.00	7.17	0.96	0.83
Cu4	Cu _{1,00}	4	2.38	56.26	0.27	1.00	6.85	1.00	0.88
	Cu _{1,00}		2.38	56.67	0.33	1.00	6.90	0.99	0.88
	Cu_{1,00}		2.37	55.78	0.27	1.00	6.79	0.99	0.89
Cu5	Cu _{0,45}	4	2.40	57.66	0.13	1.00	6.96	1.03	0.37
	—		—	—	—	—	—	—	—
	—		—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Обычный шрифт — нейит из Юго-Коневского месторождения, наши данные; курсив — нейит из месторождения Лайм Крик, Канада (Makovicky et al., 2001); жирный шрифт — купронейит (Ilinsa et al., 2012). Обозначения: КЧ — координационное число; R_{CS} — радиус описанной сферы; V_{CS} — объем описанной сферы; Ecc_V — объемный эксцентриситет; Sph_V — объемная сферичность распределения лигандов; V_{poly} — объем полиэдра; q_X/Q_X — отношение формального заряда к рассчитанному методом CD; СВС — взвешенная сумма валентностей связей, рассчитанная с учетом общей заселенности позиции.

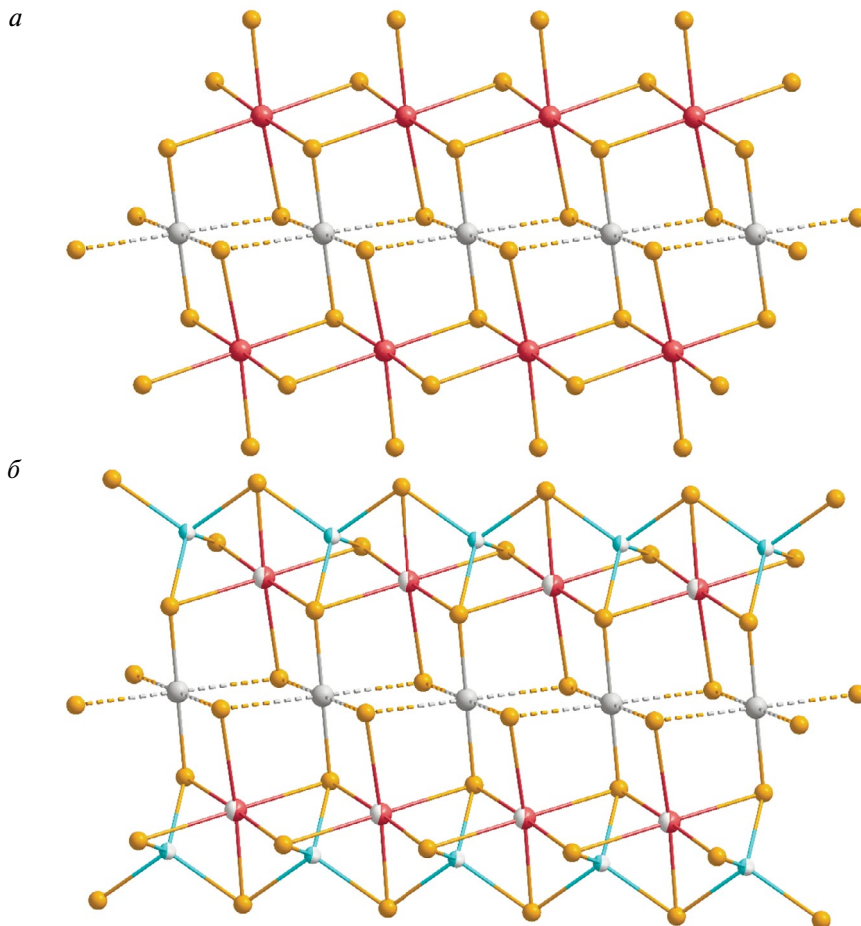


Рис. 8. Фрагменты кристаллических структур (а) нейита из месторождения Лайм Крик, Канада (Makovicky et al., 2001) и (б) нейита из Юго-Коневского месторождения, наши данные. Легенда: красный – Bi^{3+} ; серый – Ag^+ ; бирюзовый – Cu^+ ; оранжевый – S^{2-} . Детали поясняются в тексте.

Fig. 8. Fragments of crystal structures of (a) neyite from Lime Creek deposit, Canada (Makovicky et al., 2001) and (b) neyite from Yugo-Konevo deposit, our data. Legend: red – Bi^{3+} ; gray – Ag^+ ; cyan – Cu^+ ; orange – S^{2-} . See details in the text.

Главным отличием между настоящей структурной моделью и структурами нейита и купронеита, опубликованными ранее, является наличие разупорядочения во второй координационной сфере позиции $\text{Ag}1$, расположенной на $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$. В ранее опубликованных структурах сжатые октаэды $\text{Ag}1\text{S}_6$ в направлении $[10^{-1}]$ делят общие ребра с октаэдрами $\text{Me}16\text{S}_6$, заселенность позиции $\text{Me}16$ которых составляет $\text{Bi}_{0.62}\text{Pb}_{0.24}\text{Ag}_{0.14}$. Соединение данных октаэдров образует ленты вдоль b , где центральная часть ленты представлена цепью Ag^+ -центрированных октаэдров, а крайние части являются цепями октаэдров $\text{Me}16\text{S}_6$ (рис. 8, а). Однако в нашей модели позиция $\text{Me}16$ имеет фактор заселенности 0.55 и представлена исключительно катионами Bi^{3+} , а между соседними октаэдрами расположена дополнительная позиция $\text{Cu}5$ с фактором заселенности 0.45 ($\text{Me}16\text{--Cu}5 = 2.366(3) \text{ \AA}$). Позиция $\text{Cu}5$ тетраэдрически координирована анионами S^{2-} , и образованные тетраэдры «внедряются» между

октаэдрами BiI_6S_6 , присоединяясь через общие грани (рис. 8, б). По всей видимости, такое разупорядочение приводит к расщеплению позиции Me_{25} . В структурах нейита и купронеита позиция Me_{25} находится в координации двушапочной тригональной призмы, присоединенной через общие ребра к октаэдрам AgI_6S_6 и Me_{16}S_6 сверху и снизу образованных лент. В нашей модели данная позиция расщеплена на Me_{25a} и Me_{25b} с факторами заселенности 0.45 и 0.55, соответственно. При этом позиция Me_{25a} находится в координации одношапочной тригональной призмы, в то время как позиция Me_{25b} сохраняет координацию двушапочной тригональной призмы. Учитывая описанное распределение позиций и их заселенностей, можно предложить две схемы упорядочения: (i) атомы Bi^{3+} и Cu^+ распределены вдоль ленты случайным образом и (ii) цепочки CuS_3 вершинно-связанных тетраэдров чередуются с цепочками BiS_6 реберно-связанных октаэдров. Первая схема упорядочения приводит к наличию сильного пересыщения анионов S^{2-} (вплоть до 2.7 в. е. для S33), являющихся общими для тетраэдров CuS_4 и октаэдров BiS_6 . В свою очередь, вторая схема демонстрирует приемлемые значения сумм валентностей связей (СВС) как анионов, так и катионов. Единственное выбивающееся значение сумм валентностей 2.54 в. е. наблюдается у аниона S33 при расчете для цепочек Bi^{3+} -центрированных октаэдров. Однако, учитывая что валентное пересыщение данной позиции наблюдается и в структурах нейита и купронеита (2.43 и 2.44 в. е., соответственно), а также тот факт, что для цепочек Cu^+ -центрированных октаэдров СВС равно 2.01 в. е., такое пересыщение можно принимать как статистически приемлемое.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность И. В. Пекову и С. В. Кривовичеву за рецензирование текста статьи и высказанные при этом ценные замечания, а М. Д. Мильшиной — за фотографии нейита и помощь в оформлении иллюстраций.

Исследование структуры нейита выполнено в центре рентгенодифракционных методов исследования Научного парка СПбГУ в рамках проекта 118201839.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бонштедт-Куплетская Э.М. К минералогии Карасьевского и Юго-Коневского вольфрамовых месторождений на Среднем Урале // ДАН СССР. **1943**. Т. 40. № 9. С. 412—415.
- Золотов К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург: Министерство природных ресурсов РФ, ГУПР по Свердловской обл., Институт геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН, ОАО УГСЭ, **2004**. 336 с.
- Коровко А.В., Двоеглазов Д.А., Кузовков Г.Н., Смирнов В.Н., Пуртов В.А., Бурнатная Л.Н., Герасименко Б.Н., Глазырина Н.С., Сидорова М.Н., Ведерников В.В. (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка. М.: МФ ВСЕГЕИ, **2015**. 274 с.
- Колодкин С.П. (1936) Месторождение вольфрамовых руд «3-й год пятилетки» // Доклады Разведка недр. **1936**. Вып. 8. С. 9—13.
- Рогов Д.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Рассомахин М.А., Ирмаков Р.Р., Чугаев А.Е. Минеральные формы вольфрама на Пороховском и Юго-Коневском месторождениях (Южный Урал) // Минералогия. **2023**. Т. 9. № 2. С. 41—59.
- Касаткин А.В., Белогуб Е.В., Кузнецов А.М., Новоселов К.А., Шкода Р., Нестол Ф., Рогов Д.А. Висмутовые минералы Юго-Коневского и Пороховского месторождений вольфрама (Южный Урал) // Минералогия. **2023**. Т. 9. № 3. С. 26—49.

Neyite from the Yugo-Konevo Deposit (Southern Urals, Russia) and Its Crystal Structure

I. V. Korniyakov^{a,*}, A. V. Kasatkin^b, V. V. Gurzhiy^a, R. Škoda^c, and A. M. Kuznetsov^d^a*Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*^b*Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia*^c*Department of Geological Sciences, Masaryk University, Brno, Czech Republic*^d*Oktjabrskaya, 5—337, Chelyabinsk, 454071 Russia*

*e-mail: ikorniyakov@mail.ru

Neyite $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{26}\text{S}_{68}$ was identified in the dumps of Yugo-Konevo tungsten deposit (Chelyabinsk oblast, Southern Urals) for a first time in Russia. This rare sulfosalt forms prismatic crystals up to 3 x 0.5 mm in fluorite-muscovite-quartz veins and is associated with aikinite, tetradyomite and pyrite. Reflectance spectra and values of neyite are published for the first time. The chemical composition of neyite is (wt. %, electron microprobe, mean of 7 analyses): Ag 1.75, Cu 3.59, Pb 35.01, Cd 0.12, Bi 42.59, S16.54, total 99.60. The empirical formula calculated based on S = 68 atoms per formula unit is $\text{Ag}_{2.14}\text{Cu}_{7.45}\text{Pb}_{22.27}\text{Cd}_{0.14}\text{Bi}_{26.86}\text{S}_{68}$. The crystal structure of neyite from Yugo-Konevo was refined on the single crystal, $R_1 = 3.43\%$, $wR_2 = 7.22\%$. The mineral is monoclinic, space group $C2/m$, $a = 37.3900(6)$ Å, $b = 4.05500(10)$, $c = 43.5821(7)$ Å, $\beta = 108.740(2)^\circ$, $V = 6257.5(2)$ Å³, $Z = 2$. The structure of neyite is based upon three different modules of archetypal PbS structure: $(111)_{\text{PbS}}$ slabs of octahedra extended along b alternate with $(100)_{\text{PbS}}$ slabs in a direction. Resulting layers are alternated with $(922)_{\text{PbS}}$ layers along c . The main structural feature of neyite from Yugo-Konevo deposit that distinguishes it from previously published data on neyite from type locality and cuproneyite is the disorder of Me16 site and the presence of the additional Cu5 site. These features, combined with the bond valence sums analysis, suggest the presence of chains of CuS_4 tetrahedra alternating with chains of BiS_6 octahedra.

Keywords: neyite, optical data, chemical composition, crystal structure, Yugo-Konevo tungsten deposits, Southern Urals, first find in Russia

REFERENCES

- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. Handbook of mineralogy. Vol. 1. Elements, sulfides, sulfosalts. Tucson, Arizona: Mineral data publishing, **1990**. 588 p.
- Balić-Žunić T., Makovicky E. Determination of the Centroid or 'the Best Centre' of a Coordination Polyhedron. *Acta Crystallogr.* **1996**. Vol. B52. P. 78—81.
- Bernard J.H., Hyršl J. Minerals and their localities. Third updated edition. Granit, s. r.o, **2015**. 912 p.
- Bonstedt-Kupletskaya E.M. On the mineralogy of the Karas'evskoe and Yugo-Konevskoe tungsten deposits in the Middle Urals. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1943**. Vol. 40. N 9. P. 412—415 (*in Russian*).
- Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* **1991**. Vol. B47. P. 192—197.
- Brown I.D. Modern Bond Valence Theory. In: *Comprehensive Coordination Chemistry III*. United States: Elsevier, **2021**. P. 276—306.
- Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr.* **1985**. Vol. B41. P. 244—247.
- Castor S.B., Ferdock G.C. Minerals of Nevada. Nevada Bureau of Mines and Geology. Special Publication 31 in association with University of Nevada Press, **2004**. 512 p.
- Ciobanu C.L., Cook N.J., Maunders C., Wade B.P., Ehrig K. Focused Ion Beam and Advanced Electron Microscopy for Minerals: Insights and Outlook from Bismuth Sulphosalts. *Minerals*, **2016**. Vol. 6(4). Paper 112.
- Criddle A.J., Stanley C.J. Quantitative data files for ore minerals. Third edition. Springer-science+Business media, **1993**. 635 p.
- CrysAlisPro Software System, version 11.171.41.93a (**2023**). Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* **2009**. Vol. 42. P. 339—341.

- Drummond A.D., Trotter J., Thompson R.M., Gower J.A. Neyite, a new sulphosalt from Alice Arm, British Columbia. *Canad. Miner.* **1969**. Vol. 10. P. 90—96.
- Eckel E.B. Minerals of Colorado. Updated and revised by R.R. Cobban, D.S. Collins, E.E. Foord, D.E. Kile, P.J. Modreski and J.A. Murphy. Fulcrum Publishing, **1997**. 665 p.
- Eon J.-G., Nespolo M. Charge distribution as a tool to investigate structural details. III. Extension to description in terms of anion-centred polyhedra. *Acta Crystallogr.* **2015**. Vol. B71. P. 34—47.
- Gaspar O., Bowles J.F.W., Shepherd T.J. Silver mineralization at the Vale Gatas tungsten mine, Portugal. *Miner. Mag.* **1987**. Vol. 51. P. 305—310.
- Hoppe R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Z. Kristallogr.* **1979**. Vol. 150. P. 23—52.
- Ilinca G. Charge Distribution and Bond Valence Sum Analysis of Sulfosalts — The ECoN21 Computer Program. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. Paper 924.
- Ilinca G., Makovicky E., Topa D., Zagler G. Cupronyite, $\text{Cu}_7\text{Pb}_{27}\text{Bi}_{25}\text{S}_{68}$, a new mineral species from Băița Bihor, Romania. *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. P. 353—370.
- Karup-Møller S., Makovicky E. Mummeite — A new member of the pavonite homologous series from Alaska mine, Colorado. *N. Jb. Miner. Mh.* **1992**. P. 555—576.
- Kasatkina A.V., Belogub E.V., Kuznetsov A.M., Novoselov K.A., Škoda R., Nestola F., Rogov D.A. Bismuth minerals from Yugo-Konevo and Porokhovskoe tungsten deposits (South Urals). *Mineralogy*. **2023**. Vol. 9. N 3. P. 26—49 (in Russian).
- Kolodkin S.P. Tungsten ore deposit “3rd year of the five-year plan”. *Mineral exploration*. **1936**. Vol. 8. P. 9—13 (in Russian).
- Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Kuzovkov G.N., Smirnov V.N., Purtov V.A., Burnatnaya L.N., Gerasimenko B.N., Glazyrina N.S., Sidorova M.N., Vedernikov V.V. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1: 200000. Second edition. Series Sredneuralskaya. Sheet O-41-XXXII. Explanatory letter. Moscow, MF VSEGEI, **2015**. 274 p. (in Russian).
- Makovicky E., Balić-Žunić T. New measure of distortion for coordination polyhedra. *Acta Crystallogr.* **1998**. Vol. B 54. P. 766—773.
- Makovicky E., Balić-Žunić T., Topa D. The crystal structure of neyite, $\text{Ag}_2\text{Cu}_6\text{Pb}_{25}\text{Bi}_{26}\text{S}_{68}$. *Canad. Miner.* **2001**. Vol. 39. P. 1365—1376.
- Makovicky E., Makovicky M. Representation of compositions in the bismuthinite — aikinite series. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. P. 405—409.
- Nespolo M. Charge distribution as a tool to investigate structural details. IV. A new route to heteroligand polyhedra. *Acta Crystallogr.* **2016**. Vol. 72. P. 51—66.
- Nespolo M., Ferraris G., Ohashi H. Charge distribution as a tool to investigate structural details: Meaning and application to pyroxenes. *Acta Crystallogr.* **1999**. Vol. 55. P. 902—916.
- Nespolo M., Ferraris G., Ivaldi G., Hoppe R. Charge distribution as a tool to investigate structural details. II. Extension to hydrogen bonds, distorted and hetero-ligand polyhedra. *Acta Crystallogr.* **2001**. Vol. B57. P. 652—664.
- Palenik G.J. A critical evaluation of homo- and hetero-leptic cadmium complexes using bond valence sums. *Can. J. Chem.* **2006**. Vol. 84. P. 99—104.
- Rogov D.A., Belogub E.V., Novoselov K.A., Rassomakhin M.A., Irmakov R.R., Chugaev A.E. Mineral forms of tungsten at the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits (South Urals). *Mineralogy*. **2023**. Vol. 9. N 2. P. 41—59 (in Russian).
- Sheldrick G.M. SHELXT — Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Crystallogr.* **2015a**. Vol. A71. P. 3—8.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015b**. Vol. C71. P. 3—8.
- Shields G.P., Raithby P.R., Allen F.H., Motherwell W.D.S. The assignment and validation of metal oxidation states in the Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr.* **2000**. Vol. B56. P. 455—465.
- Topa D., Makovicky E. The crystal chemistry of cosalite based on new electron-microprobe data and single-crystal determinations of the structure. *Canad. Miner.* **2010**. Vol. 48. P. 1081—1107.
- Trömmel M. Abstandskorrelationen bei der Tellur(IV)-Sauerstoff- und bei der Antimon(III)-Sauerstoff-Koordination. *Z. Kristallogr.* **1981**. Vol. 154. P. 338—339.
- Yokoro Y., Nakashima K. Ag-Cu-Pb-Bi-S Minerals Newly Discovered from the Ohori Base Metal Deposit, Yamagata Prefecture, NE Japan: Implications for Bi-metallogenesis in the Green-Tuff Region. *Resource Geology*. **2008**. Vol. 60. P. 1—17.
- Zolov K.K., Levin V. Ya., Mormil S.I., Schardakova G. Yu. Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, tungsten of the Urals. Yekaterinburg, OAO UGSE, **2004**. 336 p. (in Russian).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОНАТРИЕВОГО САКРОФАНИТА. ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ САКРОФАНИТА

© 2024 г. Д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2}, Н. В. Зубкова¹, почетн. чл. И. В. Пеков^{1, 3},
Д. А. Ксенофонтов¹, почетн. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

Поступила в редакцию: 25.01.2024 г.

После доработки: 12.04.2024 г.

Принята к публикации: 14.04.2024 г.

Получена структурная модель низконатриевого аналога сакрофанита — 28-слойного минерала группы канкринита с эмпирической формулой $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23}\cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$ из санидинового сиенита палеовулкана Сакрофано (Лацио, Италия). Изученный минерал гексагональный, пространственная группа $P-62c$; параметры элементарной ячейки [$a = 12.90519(13)$, $c = 74.2181(10)$ Å, $V = 10704.6(3)$ Å³] близки к таковым голотипного сакрофанита. Алюмосиликатный каркас низконатриевого сакрофанита содержит колонки цеолитных полостей четырех типов (канкринитовых, содалитовых, лосодовых и лиоттитовых), присутствие которых подтверждается данными ИК-спектроскопии, в отличие от голотипа сакрофанита, в опубликованном ИК-спектре которого характерная полоса лиоттитовой полости при 547 ± 4 см⁻¹ отсутствует

Ключевые слова: группа канкринита, сакрофанит, кристаллическая структура, инфракрасная спектроскопия, палеовулкан Сакрофано, вулканическая область Лацио

DOI: 10.31857/S0869605524040069, **EDN:** PDDDRС

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы канкринита (МГК) рассматриваются как модели и природные прототипы материалов с технологически важными свойствами (Chukanov et al., 2021a). Основу структур членов группы канкринита, включающей 27 минеральных видов, составляют алюмосиликатные каркасы, имеющие гексагональную или тригональную симметрию и построенные чередованием слоев тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, перпендикулярных оси c . Расположение слоев относительно элементарной ячейки может осуществляться одним из трех способов — А, В или С (соответственно, без сдвига в плоскости ab или со сдвигом в плоскости ab в одном из двух направлений: Ballirano et al., 1996; Bonaccorsi, Merlino, 2005). Разнообразие каркасов МГК определяется как количеством (N) слоев тетраэдров в периоде вдоль оси c , так и последовательностью чередования этих слоев. Величина N варьирует от 2 для минералов с канкринитовым каркасом АВ-типа до 48 для кирхерита.

Характерной особенностью каркасов МГК является присутствие полостей разных размеров — канкринитовой, содалитовой, лосодовой (быстритовой), лиоттитовой и джузеппеттитовой, которые образованы атомами 3, 4, 5, 7 и 9 слоев соответственно. Каркасы двухслойных МГК с законом чередования слоев АВ содержат широкий цеолитный канал вдоль оси c и колонки канкринитовых полостей. В каркасах многослойных МГК широкий канал отсутствует, а полости разного размера образуют колонки вдоль оси, заполненные различными внекаркасными компонентами. Последние в различных МГК представлены катионами (в основном Na^+ , K^+ и Ca^{2+}), анионами (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , F^- , S_n^{m-} и др.) и нейтральными молекулами (H_2O , CO_2). Отметим, что многие МГК содержат сульфатные группы, максимальное количество которых составляет 1, 2, 3 и 4 для содалитовой, лосодовой, лиоттитовой и джузеппеттитовой полостей соответственно.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является эффективным методом идентификации МГК. Наиболее важный для диагностики минеральных видов спектральный диапазон ($510\text{--}760\text{ см}^{-1}$) соответствует деформационным колебаниям $\text{O}-\text{T}-\text{O}$ ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). В частности, показано, что полосы при 705 ± 8 , 528 ± 5 , 547 ± 4 и $555\pm 3\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в МГК содалитовых, лосодовых, лиоттитовых и джузеппеттитовых полостей соответственно. В тех случаях, когда лосодовая полость содержит карбонатный анион, полоса при $528\pm 5\text{ см}^{-1}$ смещается к 518 см^{-1} (Chukanov et al., 2023). В то же время имеющиеся литературные данные о сакрофаните выпадают из этой эмпирически найденной закономерности, и это единственное исключение среди многослойных МГК.

Все изученные образцы сакрофанита происходят из фрагментов одного крупного эруптивного обломка санидинового сиенита. Первоначально сакрофанит был описан как многослойный (с $N = 28$) МГК с параметрами элементарной ячейки $a = 12.87(1)\text{ \AA}$ и $c = 74.22(2)\text{ \AA}$ (Burrigato et al., 1980). В этой работе кристаллическая структура сакрофанита не была изучена, но был получен его ИК-спектр, в котором характеристическая полоса лиоттитовой полости при $547\pm 4\text{ см}^{-1}$ отсутствовала.

Последующее изучение кристаллической структуры МГК с параметрами элементарной ячейки $a = 12.903(2)\text{ \AA}$ и $c = 74.284(8)\text{ \AA}$, описанного как сакрофанит (Bonaccorsi et al., 2012) показало присутствие в его каркасе лиоттитовой полости. К сожалению, в цитированной работе не приведен ИК-спектр изученного кристалла. Совокупность этих фактов может соответствовать одной из трех альтернативных версий:

1) сакрофанит по какой-то причине является единственным исключением из сформулированной выше закономерности;

2) в работе Burrigato et al. (1980) приведен ИК-спектр не сакрофанита, а другого МГК. Такую возможность исключить нельзя, учитывая, что сакрофанит тесно ассоциирует сразу с несколькими другими многослойными МГК, в том числе с лиоттитом, аллориитом, сульфитным аналогом аллориита, штойделитом и бякеллаитом (Чуканов и др., 2008, 2021b, 2022);

3) в работе Bonaccorsi et al. (2012) изучена структура не сакрофанита, а другого 28-слойного МГК. Это также возможно, т. к. теоретически возможное число вариантов чередования слоев (а следовательно, и количество различных топологических типов каркаса) при $N = 28$ превышает 80 000.

В настоящей работе с целью решения проблемы идентификации сакрофанита топологические характеристики AlSiO -каркаса и ИК-спектр 28-слойного МГК исследованы на одном кристалле, отобранном из фрагмента голотипного образца сакрофанита. Мы трактуем изученный нами минерал как низконатриевую разновидность сакрофанита.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Описываемый в настоящей работе минерал находился в виде бесцветного таблитчатого гексагонального кристалла, имеющего размеры $6 \times 6 \times 3\text{ мм}^3$, в полости

кавернозного метасоматически измененного санидинового сиенита, слагающего крупный взрывной обломок. Он был найден Э. Курти (E. Curti) в конце 1970-х годов в небольшом гравийном карьере, разрабатывавшемся в долине Бьякелла (Valle Biachella) в северо-восточной части кальдеры палеовулкана Сакрофано. Этот вулкан был наиболее активным в пределах вулканического комплекса Сабатино, расположенного в области Лацио в Италии (De Rita, Zarlenga, 2001; Liotti, Tealdi, 1983; Чуканов и др., 2008; Chukanov et al., 2021b). Ранее в образцах из этого же обломка были открыты три МГК — сакрофанит (Burrigato et al., 1980), бьякеллаит (Чуканов и др., 2008) и штойделит (Chukanov et al., 2022), а также диагностирован ряд других минералов группы канкринита, включая аллориит, его сульфитный аналог и лиоттит (Чуканов и др., 2021).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минерала определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157—180 нм.

Содержание H₂O определено методом газовой хроматографии продуктов прокалывания при температуре 1200 °С с использованием HCN-анализатора Vario MICRO cube analyser (Elementar GmbH, Германия). Содержание CO₂ — ниже порога обнаружения этим методом.

ИК-спектр фрагмента кристалла, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Рентгеновское исследование монокристалла низконатриевого сакрофанита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCalibur S CCD на MoKα-излучении (λ = 0.71073 Å) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Данные монокристалльного эксперимента приведены

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структурной модели низконатриевого сакрофанита

Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure model of the sodium-depleted sacrofanite

Сингония, пространственная группа	Гексагональная, <i>P</i> -62с
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> = 12.90519(13), <i>c</i> = 74.2181(10)
<i>V</i> , Å ³	10704.6(3)
Температура, К	293
Дифрактометр, излучение; λ, Å	Xcalibur S CCD, MoKα; 0.71073
θ _{мин} / макс°, °	2.648 / 28.277
Интервалы сканирования	−16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, −17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, −98 ≤ <i>l</i> ≤ 98
Число рефлексов измеренных/независимых	94350 / 8943
Число независимых рефлексов с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8700
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Число уточняемых параметров	324
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1891
Δρ _{макс} /мин, е/Å ³	3.50 / −3.81

в табл. 1. Модель атомной структуры получена методом Charge flipping по программе Superflip в комплексе JANA2006 (Petříček et al., 2006). Уточнение проведено с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Отметим, что это независимое уточнение привело к той же топологии каркаса, которая приведена в работе (Bonaccorsi et al., 2012).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав изученного в настоящей работе минерала приведен в табл. 2. Эмпирическая формула, рассчитанная на 12 атомов Si+Al+Fe с учетом условия баланса зарядов: $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23}\cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Химический состав низконатриевого сакрофанита (по данным трех локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the sodium-depleted sacrofanite based on three spot analyses (wt %)

Компонент	Среднее содержание	Пределы	Эталоны
Na ₂ O	8.27	8.12—8.43	Альбит
K ₂ O	7.64	7.50—7.85	Ортоклаз
CaO	13.24	13.11—13.37	Волластонит
Al ₂ O ₃	24.95	24.79—25.08	Альбит
Fe ₂ O ₃	0.47	0.39—0.55	Fe
SiO ₂	30.79	30.64—30.90	Кварц
SO ₃	13.11	12.93—13.30	BaSO ₄
F	0.82	0.62—1.14	CaF ₂
Cl	0.57	0.54—0.60	NaCl
H ₂ O	0.41	—	
—O=(F, Cl)	—0.47		
Сумма	99.80		

В ИК-спектре изученного образца (рис. 1) присутствуют полосы при 701, 524 и 548 см^{−1}, соответствующие деформационным колебаниям каркаса, вовлекающим преимущественно атомы содалитовых, лосодовых и лиоттитовых полостей соответственно. Относительно высокая интенсивность полосы при 701 см^{−1} свидетельствует о том, что содалитовые ячейки играют значительную роль в построении каркаса. Поглощение в диапазоне 600—630 см^{−1} предположительно связано с канкринитовыми полостями: полосы в этой области присутствуют в ИК-спектрах всех МГК, содержащих конечные или бесконечные колонки канкринитовых полостей.

К сожалению, исследованный кристалл не является совершенным, что сказалось на качестве монокристалльных экспериментальных данных и не позволило получить низкий фактор расхожимости, поэтому мы говорим только о модели структуры нашего низконатриевого сакрофанита. Тем не менее топологический тип каркаса установлен надежно, что наиболее важно для решения проблемы соответствия кристаллической структуры и ИК-спектра минерала.

Структурная модель уточнена до $R = 0.1891$ для 8700 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ в рамках пространственной группы $P-62c$. В основе структуры лежит каркас, построенный из строго упорядоченных тетраэдров SiO₄ и AlO₄, аналогичный описанному ранее для сакрофанита в работе Bonaccorsi et al. (2012). Координаты атомов

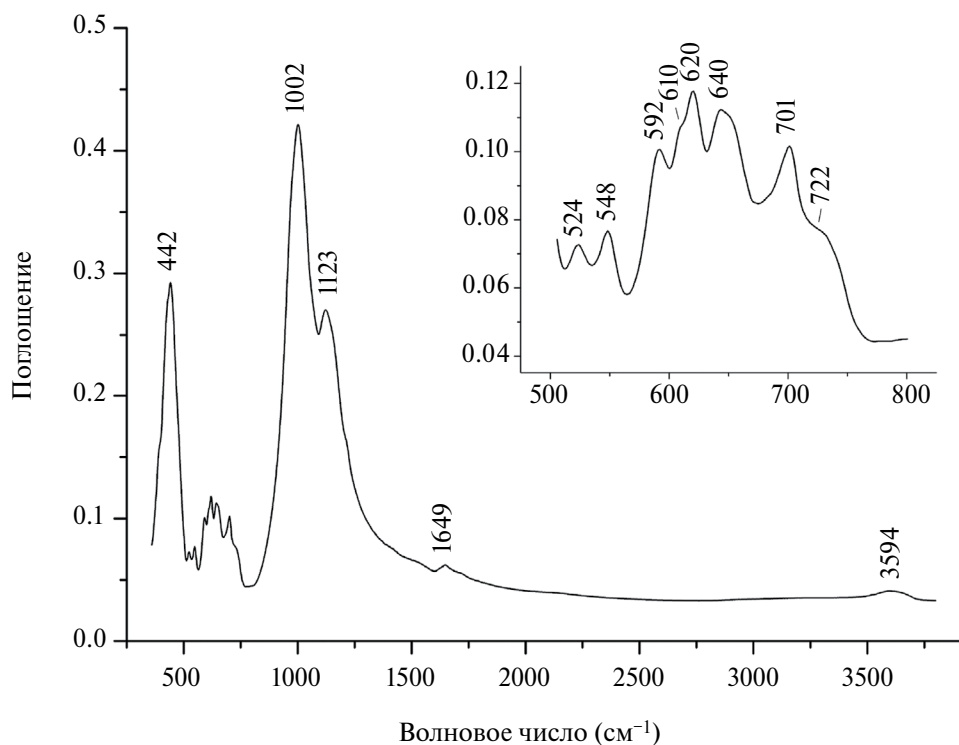


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения низконатриевого сакрофанита. На вставке показана «область отпечатков пальцев».

Fig. 1. Infrared absorption spectrum of the sodium-depleted sacrofanite. The “fingerprint region” is shown in the inset.

Таблица 3. Координаты и параметры смещений ($\text{\AA}^2$) атомов тетраэдрического каркаса в структурной модели низконатриевого сакрофанита

Table 3. Coordinates and displacement parameters (in $\text{\AA}^2$) of atoms of the tetrahedral framework in the structure of the sodium-depleted sacrofanite

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Si1	0.2492(7)	0	0	0.001*
Al2	0.5821(7)	0.6685(7)	0.03609(9)	0.0066(15)
Si3	0.4178(6)	0.0827(6)	0.07043(8)	0.0054(13)
Al4	0.2535(6)	0.0059(6)	0.10685(9)	0.0010(12)
Si5	0.5855(7)	0.6647(6)	0.14127(10)	0.0086(13)
Al6	0.2588(7)	0.0049(6)	0.17772(9)	0.0059(14)
Si7	0.4162(5)	0.0785(6)	0.21453(8)	0.001*
Al8	0.2578(9)	0.0063(8)	¼	0.001*
Al1	0	0.7520(10)	0	0.011(2)
Si2	0.4173(6)	0.3338(5)	0.53398(8)	0.0002(11)
Al3	0.5877(6)	0.9191(6)	0.56972(9)	0.0026(13)
Si4	0.7489(6)	0.0021(6)	0.60574(8)	0.0026(12)
Al5	0.4098(7)	0.3248(7)	0.64092(11)	0.0087(15)

Таблица 3 (окончание)

Позиция	x	y	z	U_{iso}
Si6	0.7525(5)	0.0022(5)	0.67712(8)	0.0008(11)
Al7	0.5923(6)	0.9131(6)	0.71455(8)	0.001*
Si8	0.9952(8)	0.7443(9)	$\frac{3}{4}$	0.0069(17)
O1	0.882(2)	0.7599(14)	0.3265(2)	0.014(3)
O2	0.892(3)	0.7705(18)	$\frac{1}{4}$	0.009(4)
O3	0.754(2)	0.875(4)	$\frac{1}{4}$	0.026(6)
O4	0.7661(15)	0.5503(12)	0.28193(18)	0.004(3)
O5	0.5361(19)	0.4629(18)	0.28632(18)	0.007(3)
O6	0.641(2)	0.665(2)	0.3393(3)	0.026(5)
O7	0.7646(17)	0.885(2)	0.3191(2)	0.024(4)
O8	0.3277(16)	0.3474(15)	0.3385(2)	0.004(3)
O9	0.9822(17)	0.6686(17)	0.3048(2)	0.008(4)
O10	0.6589(18)	0.6583(18)	0.2682(2)	0.014(4)
O11	0.6716(19)	0.6505(19)	0.3039(2)	0.014(4)
O12	1.0062(18)	0.6720(18)	0.2673(2)	0.010(4)
O13	0.324(2)	0.325(2)	0.3762(3)	0.022(5)
O14	0.2159(17)	0.4524(13)	0.3606(2)	0.009(3)
O15	0.463(2)	0.541(2)	0.3609(2)	0.017(3)
O16	0.333(2)	0.316(2)	0.4112(3)	0.023(5)
O17	0.667(2)	0.642(2)	0.4106(3)	0.022(5)
O18	0.343(3)	0.349(3)	0.4476(3)	0.035(6)
O19	0.559(2)	0.452(3)	0.4287(3)	0.025(4)
O20	0.647(3)	0.664(3)	0.4456(4)	0.037(7)
O21	0.456(3)	0.535(3)	0.4690(3)	0.034(5)
O22	0.3225(19)	0.0055(19)	0.3742(3)	0.015(4)
O23	0.652(3)	0.679(3)	0.4843(4)	0.046(7)
O24	0.226(4)	0.451(2)	0.4632(3)	0.046(6)
O25	0.2144(14)	0.111(2)	0.3937(2)	0.015(3)
O26	0.128(2)	0.2567(14)	0.3980(2)	0.015(3)
O27	0.4234(17)	0.209(3)	0.4342(3)	0.024(4)
O28	0.305(3)	0.318(3)	0.4809(3)	0.036(6)
O29	0.771(3)	0.884(5)	0.5032(5)	0.070(9)

Примечание. * Зафиксировано в процессе уточнения.

алюмосиликатного каркаса в изученном образце приведены в таблице 3. Колонки из канкринитовых, содалитовых, лосодовых и лиоттитовых полостей в каркасе и сами полости показаны на рис. 2. Локализованные позиции внекаркасных катионов Ca, Na, K, молекул воды, анионов Cl и позиции S также очень близки к данным Bonaccorsi et al. (2012). Часть атомов кислорода, координирующих S, локализовать не удалось, по-видимому, из-за довольно низкого качества экспериментальных данных и возможного разупорядочения атомов O сульфатных анионов в тетраэдрах SO_4 .

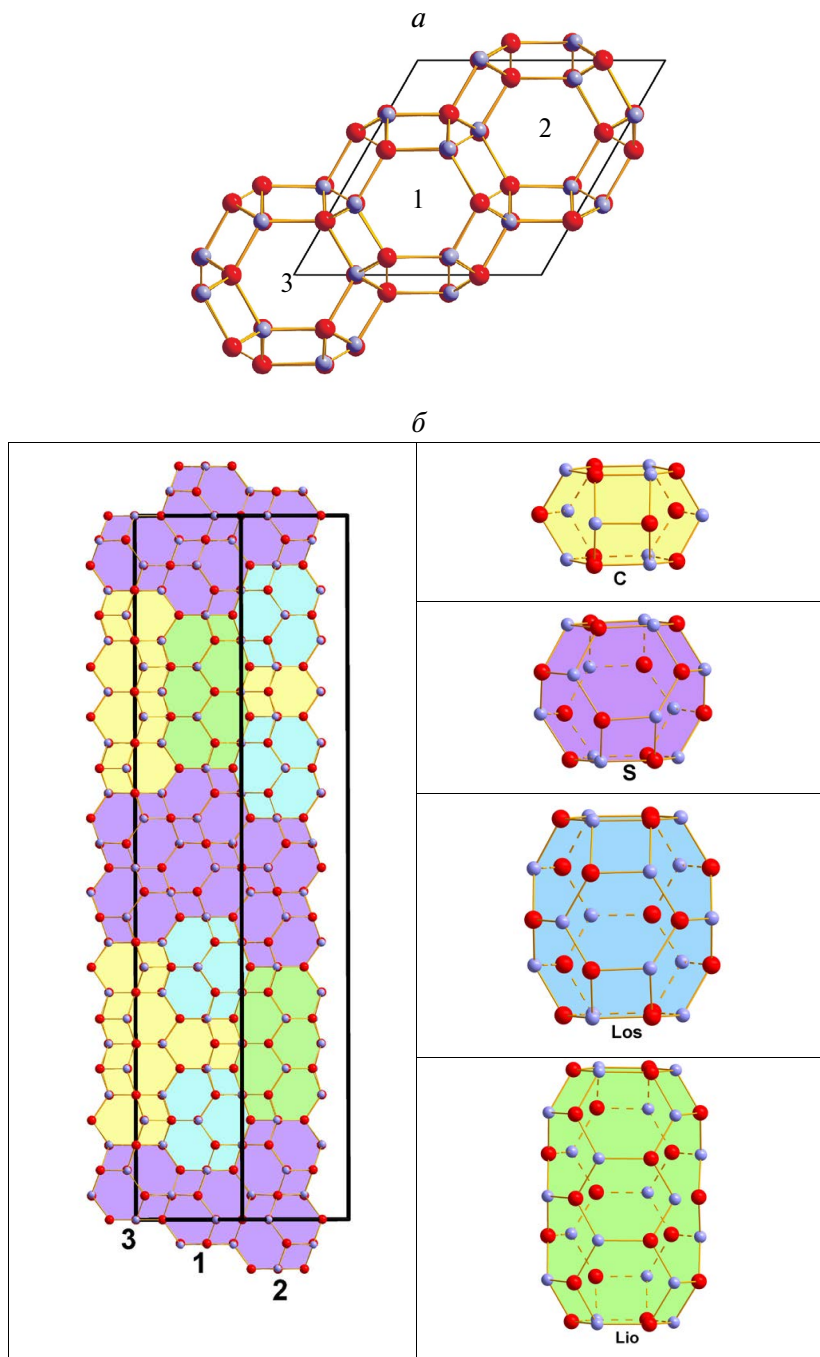


Рис. 2. Расположение колонок в структуре низконатриевого сакрофанита — вид вдоль (*a*) и перпендикулярно (*б*, слева) оси *c*, а также различные виды полостей, составляющие колонки: C — канкринитовая, S — содалитовая, Los — лосодовая и Lio — лиоттитовая полости (*б*, справа).

Fig. 2. The arrangement of columns in the structure of the sodium-depleted sacrofanite: views along (*a*) and perpendicular to (*б*, left) the *c* axis as well as different types of cages building the columns: C — cancrinite, S — sodalite, Los — losod and Lio — liottite cages (*б*, right).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурная модель, полученная для изученного нами образца, топологически очень близка к описанной ранее структуре в работе Bonaccorsi et al. (2012). Обе структуры характеризуются одинаковым алюмосиликатным каркасом с упорядоченным распределением Al и Si в тетраэдрических позициях и схожим расположением внекаркасных катионов, анионов и молекул воды.

Как отмечалось выше, характеристическая полоса колебаний атомов лиоттитовой полости при $547 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ (Chukanov et al., 2023) отсутствует в ИК-спектре голотипного образца сакрофанита (Burrigato et al., 1980), хотя в структуре 28-слойного МГК, описанного тоже как сакрофанит (Bonaccorsi et al., 2012), лиоттитовая полость есть. Это отмечалось нами как единственное исключение из закономерности, согласно которой полосы при 705 ± 8 , 528 ± 5 , 5474 и $555 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в МГК содалитовых, лосодовых, лиоттитовых и джузеппеттитовых полостей соответственно, а отсутствие какой-либо из этих полос указывает на отсутствие соответствующей полости (Chukanov et al., 2023). Полученные в настоящей работе данные снимают это противоречие: в ИК-спектре нашего образца, в структурно-топологическом отношении идентичного образцу, изученному в работе (Bonaccorsi et al., 2012) и содержащему лиоттитовую полость, присутствует характеристическая полоса лиоттитовой полости при 548 см^{-1} . Таким образом, нам остается предположить, что либо изученный нами МГК не является сакрофанитом и имеет каркас с иным законом чередования слоев тетраэдров, либо опубликованный ранее ИК-спектр (Burrigato et al., 1980) не относится к сакрофаниту. Последнее представляется нам более вероятным с учетом того, что во фрагменте кавернозного сиенита, где был первоначально найден сакрофанит, также присутствуют схожие друг с другом и с сакрофанитом визуально быкеллаит, аллориит, сульфитный аналог аллориита и лиоттит, причем некоторые из них образуют тесные сращения друг с другом, как гомоосевые, так и незакономерные. По сравнению с голотипным образцом сакрофанита, имеющим эмпирическую формулу ($Z = 14$) $\text{Na}_{6.25}\text{Ca}_{1.83}\text{K}_{1.49}\text{Fe}^{3+}_{0.005}(\text{Si}_{6.26}\text{Al}_{5.74}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}(\text{CO}_3)_{0.27}\text{Cl}_{0.20} \cdot 0.27\text{H}_2\text{O}$ (Burrigato et al., 1980), изученный в настоящей работе 28-слойный МГК содержит больше кальция и почти вдвое меньше натрия, что позволяет рассматривать наш минерал как низконатриевую разновидность сакрофанита.

Исследование 28-слойного МГК, выполненное в настоящей работе для фрагментов того же кристалла, что изучался ранее, подтверждает выявленное ранее существование в ИК-спектре полос, характеризующих наличие в каркасе полостей разных типов. Однако ИК-спектроскопия позволяет лишь выявить эти полости и оценить их относительное количество в элементарной ячейке, но не является методом, достаточным для идентификации топологического типа каркаса. Единственным надежным методом решения последней задачи остается рентгеноструктурный анализ.

Возможные механизмы образования многослойных МГК, в которых количество слоев в периоде повторяемости вдоль оси c может достигать 36, обсуждались нами ранее (Чуканов и др., 2021; Chukanov et al., 2021a). В частности, отмечалось, что нарушение периодичности чередования различных полостей должно приводить к возникновению механических напряжений в кристалле, что является термодинамически невыгодным. Кроме того, для кристаллов средних сингоний характерен рост вдоль главной оси по дислокационному механизму, когда высота ступеньки слоя, навивающегося на винтовую дислокацию, совпадает с величиной параметра c . Дислокационный механизм кристаллизации многослойных МГК подтверждается их морфологическими характеристиками (короткостолбчатый, изометричный или таблитчатый облик, гармошкообразные формы, в отличие от двухслойных МГК, для которых более типичны вытянутые вдоль $[001]$ кристаллы). В то же время интригует, почему установленная ранее топология каркаса 28-слойного МГК (Bonaccorsi et al., 2012) в точности совпадает

с топологией каркаса кристалла, изученного в настоящей работе, при том что, согласно законам комбинаторики, теоретическое количество возможных вариантов чередования слоёв при $N = 28$ превышает 80 000.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-17-00006 (НВЧ, НВЗ и ИВП: структурное исследование, кристаллохимический и минералогенетический анализ). Изучение химического состава и ИК-спектроскопическое исследование минерала выполнено по теме государственного задания, номер государственной регистрации 124013100858-3. Авторы благодарны Р. Аллори за предоставленный для исследований образец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е., Аллори Р., Зубкова Н.В., Густер Г., Пуцаровский Д.Ю., Ван К.В. Бьякеллаит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы канкринита // ЗРМО. 2008. Т. 137. № 3. С. 57—66.

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Густер Г., Пуцаровский Д.Ю. Сульфитный аналог аллориита из Сакрофано (Лацио, Италия): кристаллохимия и генетические особенности // ЗРМО. 2021. Т. 150. № 1. С. 48—62.

Crystal Structure Model of Sodium-Depleted Sacrofanite. Problem of the Sacrofanite Identification

N. V. Chukanov^{1, 2}, N. V. Zubkova¹, I. V. Pekov^{1, 3}, D. A. Ksenofontov¹, D. Yu. Pushcharovsky¹

¹Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievy Gory, Moscow, 119991 Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Kosygina str. 19, Moscow, 119991 Russia

A structural model of the sodium-depleted analogue of sacrofanite, a 28-layer mineral of the cancrinite group with the empirical formula $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23}\cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$ from sanidine syenite of the Sacrofano paleovolcano, Latium, Italy was obtained. The studied mineral is hexagonal, space group $P-62c$; the unit cell parameters [$a = 12.90519(13)$, $c = 74.2181(10)$ Å, $V = 10704.6(3)$ Å³] are close to those of holotype sacrofanite. The aluminosilicate framework of the studied sodium-depleted sacrofanite contains columns of zeolitic cavities of four types (cancrinite, sodalite, Losod, and liottite ones). Their presence is confirmed by IR spectroscopy data, unlike holotype sacrofanite whose published IR spectrum does not contain characteristic band of liottite cage at 547 ± 4 cm⁻¹.

Keywords: cancrinite group, sacrofanite, crystal structure, infrared spectroscopy, Sacrofano paleovolcano, Latium volcanic region

REFERENCES

Ballirano P., Maras A., Buseck P.R. Crystal chemistry and IR spectroscopy of Cl- and SO₄-bearing cancrinite-like minerals. *Amer. Miner.* 1996. Vol. 81. P. 1003—1012.

Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: Cancrinite-davyne group and C-S-H phases. *Revs. Miner. Geochem.* 2005. Vol. 57. P. 241—290.

Bonaccorsi E., Ballirano P., Cámara F. The crystal structure of sacrofanite, the 74 Å phase of the cancrinite–sodalite supergroup. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**. Vol. 147. P. 318–326.

Burragato F., Parodi G.C., Zanazzi P.F. Sacrofanite — a new mineral of the cancrinite group. *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* **1980**. Vol. 140(1). P. 102–110.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E., Allori R., Zubkova N.V., Giester G., Pushcharovsky D. Yu., Van K.V. Biachellaite, $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species of the cancrinite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2008**. Vol. 137. N 4. P. 57–66 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2009**. Vol. 51. N 7. P. 588–594).

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021a**. Vol. 323. Article N111098.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovsky D. Yu. Sulfite analogue of aloriite from Sacrofano, Latium, Italy: Crystal chemistry and specific features of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021b**. Vol. 150. N 1. P. 48–62 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2021. Vol. 63. N 8. P. 793–804).

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., V. Van K.V., Ermolaeva V.N., Vozchikova S.A., Pushcharovsky D. Yu. Steudelite, $(\text{Na}_3)[(\text{K}, \text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new cancrinite-group mineral with afghanite-type framework topology. *Phys. Chem. Miner.* **2022**. Vol. 49. N1.

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extraframework components in microporous cancrinite- and sodalite-related aluminosilicates. *Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2023**. Vol. 287. N 1. Paper 121993. P. 1–10.

De Rita D., Zarlenga F. Middle Pleistocene geology of the “Bassa Campagna Romana”. *Working Papers of Int. Congress “World of Elephants”*. Rome, **2001**. P. 38–42.

Liotti L., Tealdi E. Il vulcanesimo Sabatino ed i minerali della caldera di Sacrofano. *Rivista Minerologica Italiana*. **1983**. Vol. 2. P. 35–58.

Petríček V., Dušek M., Palatinus L. JANA2006. The crystallographic computing system. Praha: Institute of Physics, **2006**.

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Oxford, UK: Rigaku Corporation, **2018**.

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

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БУРБАНКИТА

© 2024 г. Д. чл. М. Ю. Сидоров^{1,*}, д. чл. А. А. Компанченко¹, д. ч. П. Ю. Плечов²,
Е. Н. Фомина¹, Е. Н. Козлов¹

¹Геологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209, Россия

²Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН,
Ленинский просп., 18, корпус 2, Москва, 119071, Россия

*e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Поступила в редакцию: 25.04.2024 г.

После доработки: 07.05.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Сопоставление рамановских характеристик шести минеральных видов (бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита, ремондита-(Ce), петерсенита-(Ce) и санроманита), входящих в группу бурбанкита, позволило выявить отличительные особенности в положении на волновой шкале полос полносимметричных валентных колебаний ν_1 , связанных с нормальными колебаниями анионной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$. Для колебаний ν_1 также определены значительные вариации в ширине колебательных полос. Наблюдаемые отличия в рамановских спектрах минералов группы бурбанкита зависят от химического состава исследованных образцов. Дополнительные полосы фотолюминесценции в некоторых спектрах являются прямым признаком присутствия в образцах значительных содержаний редкоземельных элементов. Рамановское исследование санроманита проведено впервые.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, минералы группы бурбанкита, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605524040077, **EDN:** PDCZRT

ВВЕДЕНИЕ

В группу бурбанкита входят восемь минеральных видов — бурбанкит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_3(\text{CO}_3)_5$, кальциобурбанкит $\text{Na}_3(\text{Ca}, \text{REE}, \text{Sr})_3(\text{CO}_3)_5$, ханнешит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ce}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5$, петерсенит-(Ce) $\text{Na}_4(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})_2(\text{CO}_3)_5$, ремондит-(Ce) $\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{Ca}, \text{Na})_3(\text{CO}_3)_5$, ремондит-(La) $\text{Na}_3(\text{La}, \text{Ca}, \text{Na})_3(\text{CO}_3)_5$, санроманит $\text{Na}_2\text{CaPb}_3(\text{CO}_3)_5$ и лишиит $(\text{Ca}_2\Box)\text{Sr}_3(\text{CO}_3)_5$. Типичным местом находок редкоземельных минералов из этой группы являются щелочные (главным образом карбонатитовые) массивы (Беловицкая, Пеков, 2004). Значимость бурбанкита для петрологических исследований установлена давно и показана во многих работах (Wall, Mariano, 1996; Zaitsev et al., 2002; Wall, Zaitsev, 2004). Достаточно отметить, что присутствие бурбанкита в виде микровключений в кальците и/или доломите карбонатитов говорит о (1) магматической природе минерала-хозяина, (2) отсутствии перекристаллизации и (3) специфических условиях минералообразования, предполагающих обогащение расплава щелочами и редкоземельными элементами (РЗЭ) (Chakhmouradian, Dahlgren, 2021) В то же время

бурбанкит и родственные ему минералы могут кристаллизоваться и на более поздних стадиях, что находит отражение в специфике их химического состава (Беловицкая, Пеков, 2004). Отметим также, что бурбанкит и родственные ему минералы для многих карбонатитовых месторождений представляются в качестве первичных концентраторов РЗЭ, при разложении которых формируются собственно редкоземельные руды (Moore et al., 2015; Фомина, Козлов, 2022). Сочетание этих факторов обуславливает интерес, вызываемый минералами группы бурбанкита.

Хотя в наиболее полном на настоящий момент сборнике по инфракрасным и рамановским спектрам минералов (Chukanov, Vidasina, 2020) представлены рамановские характеристики только для бурбанкита, в крупнейшей базе данных рамановских спектров минералов RRUFF (<https://rruff.info>, дата обращения — март 2024 г.) приведены также рамановские спектры кальциобурбанкита, ханнешита, петерсенита-(Ce) и ремондита-(Ce). Несмотря на это, обобщающего рамановского исследования минералов группы бурбанкита до сих пор не опубликовано.

В настоящей работе представлены итоги результаты рамановской спектроскопии образцов бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты), отобранных из различных массивов палеозойской Кольской щелочной провинции, а также образцов санроманита из коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва), и сопоставление полученных данных с рамановскими спектрами петерсенита-(Ce) и ремондита-(Ce), обнародованными в базе данных RRUFF. Особого внимания заслуживают фотолюминесцентные полосы, зафиксированные в рамановских спектрах образцов, обогащенных РЗЭ. Фотолюминесценция, возбуждаемая лазерами при регистрации рамановских спектров, представляет собой явление свечения вещества, вызываемое дефектами кристаллической решетки или примесями ионов переходных металлов (MacRae, Wilson, 2008). Возникающие из-за дефектов или примесей оптически активные центры характеризуются спектрами фотолюминесценции, нередко схожими по конфигурации и интенсивности с рамановскими и образующими с ними общие раман-фотолюминесцентные спектры исследуемых образцов (Рассулов, 2005; Lenz et al., 2015). Фотолюминесцентные полосы в рамановской спектроскопии рассматриваются как негативный фактор, ухудшающий качество спектров и затрудняющим их интерпретацию, однако в спектрах минералов группы бурбанкита они почти не накладываются на колебательные полосы, а их наличие является дополнительным признаком значительных содержаний РЗЭ. Полученные результаты могут представлять интерес для рамановской диагностики минералов группы бурбанкита, что особенно ценно при изучении микровключений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы кальциобурбанкита ГИМ 7545/1 (Вуориярвинский массив, участок Нессе-Вара, рис. 1, а), бурбанкита ГИМ 6543/2 (Хибинский массив, г. Соулайв, рис. 1, б) и ГИМ 6356/1 (Хибинский массив, г. Коашва, рис. 1, в), ханнешита ГИМ 7772 (Хибинский массив, г. Коашва, рис. 1, г) предоставлены для исследования Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты). Фрагменты кристаллов этих минералов были залиты эпоксидной смолой и отполированы. Полученные препараты были использованы для уточнения химического состава методом рентгеноспектрального анализа и регистрации рамановских спектров. Также исследовались включения ханнешита в пирите из эксплозивных карбонатитовых брекчий массива Салланлатва (образец Sal50—180.5—2, рис. 1, д). Образец санроманита FN1090 (рудник Санта Роза, провинция Икике, Чили, рис. 1, е) предоставлен для исследования Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН (Москва).

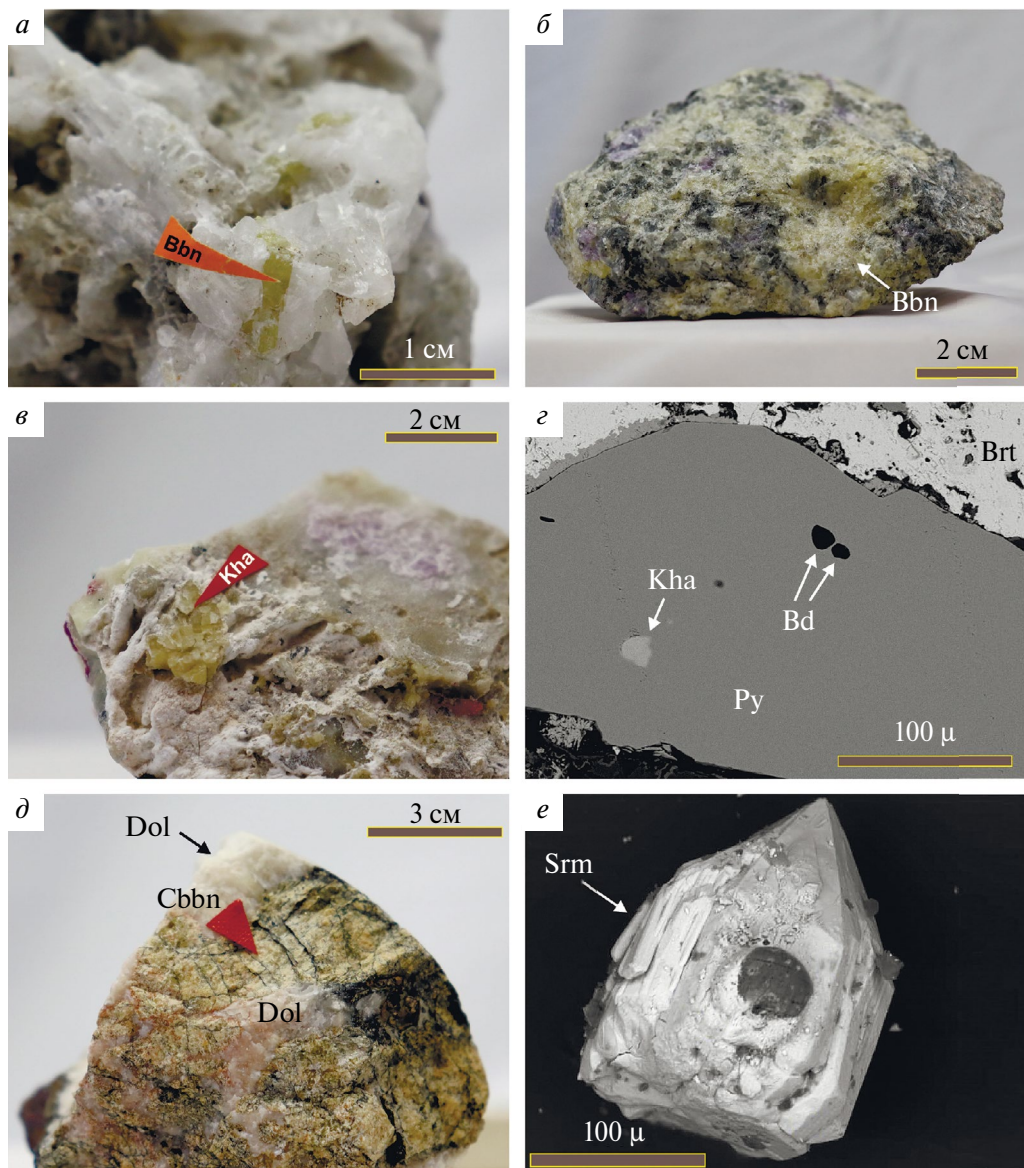


Рис. 1. Бурбанкит, ханнешит, кальциобурбанкит и санроманит.

(а) — образец бурбанкита ГИМ 6356/1; (б) — образец бурбанкита ГИМ 6543/2; (в) — образец ханнешита ГИМ 7772; (г) — образец ханнешита Sal50—180.5—2; (д) — образец кальциобурбанкита ГИМ 7545/1; (е) — образец санроманита FN1090. (а), (б), (в) и (д) — оптические фотографии, (з) и (е) — изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE). Brt — барит, Bd — бредлеит, Bbn — бурбанкит, Dol — доломит, Pct — пектолит, Py — пирит, Cbbn — кальциобурбанкит, Srm — санроманит, Kha — ханнешит.

Fig. 1. Burbankite, khanneshite, calcioburbankite, and sanrománite.

(а) — burbankite sample GIM 6356/1; (б) — burbankite sample GIM 6543/2; (в) — khanneshite sample GIM 7772; (г) — khanneshite sample Sal50—180.5—2; (д) — calcioburbankite sample GIM 7545/1; (е) — sanrománite sample FN1090. (а), (б), (в) and (д) — optical photograph, (з) and (е) — back-scattered images. Brt — barite, Bd — bradleyite, Bbn — burbankite, Dol — dolomite, Pct — pectolite, Py — pyrite, Cbbn — calcioburbankite, Srm — sanrománite, Kha — khanneshite.

Рамановские спектры бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита регистрировались в аншлифах, спектры санроманита — в отдельных кристаллах на рамановских спектрометрах EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенных с оптическими микроскопами Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты) и в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН (Москва). Мощность лазера (длина волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение — $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$, объектив микроскопа — $20\times$ (NA 0,4), время экспозиции — 500 миллисекунд, число повторений — 20, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала $\pm 1\text{ см}^{-1}$, диаметр лазерного луча около 2 мкм. Спектры регистрировались без учета кристаллографической ориентировки образцов. Химические составы бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита определялись на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 с ЭДС приставкой Ultim MAX 100 Silicon Drift Detectors (SDD) в Центре коллективного пользования Кольского научного центра РАН. Качественный химический состав санроманита был получен при анализе обломков кристаллов этого минерала, наклеенных на углеродную ленту с помощью электронного микроскопа JEOL JXA-733 в Минералогическом Музее РАН. Для сравнительного анализа из базы данных RRUFF (<https://rruff.info/>) взяты представительные рамановские спектры петерсенита-(Ce) (R120035) и ремондита-(Ce) (R120060).

При обработке рамановских спектров (приведении к базовой линии, нормализации, сглаживании и поиске максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3. 1 (Wojdyr, 2010).

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ БУРБАНКИТА

Минералы группы бурбанкита относятся к классу карбонатов и входят в подкласс безводных карбонатов с добавочными РЗЭ (Strunz, Nickel, 2002). Бурбанкит, кальциобурбанкит, ханнешит, санроманит и лишиит имеют гексагональную симметрию ($P6_3mc$), а ремондит-(Ce), ремондит-(La) и петерсенит-(Ce) псевдогексагональную моноклинную ($P2_1$). Гексагональные члены группы бурбанкита характеризуются наличием двух независимых катионных позиций — позицией *A*, занимаемой Na и Ca, и позицией *B*, которую занимают РЗЭ, Sr, Ba, Ca и Pb, а также тремя типами карбонатных групп $[\text{CO}_3]^{2-}$ разной ориентации. Десятивершинники *B*, соединенные с $[\text{CO}_3]^{2-}$ группами по вершинам, образуют слои из шестичленных колец, параллельных (001). Восьмивершинники *A* формируют бесконечные зигзагообразные колонки, в которых соседние полиэдры соединяются по граням. Структура ремондитов близка к бурбанкитовой, а в петерсените два из шести *B*-полиэдров упорядоченно заселяются Na, что приводит к удвоению параметра *a* (см. (Беловицкая, Пеков, 2004) и ссылки в этой статье). За исключением санроманита, все минералы группы бурбанкита формируются в щелочных и карбонатитовых массивах в широком температурном диапазоне (Беловицкая, Пеков, 2004).

Так, бурбанкит, самый распространенный минерал исследуемой группы, встречается в карбонатитовых массивах, где является одной из наиболее ранних редкоземельных фаз, которая в ходе последующих гидротермальных изменений замещается другими редкоземельными карбонатами — минералами группы анкилита, бастнезита и др. (Zaitsev et al., 2002). Кроме карбонатитов бурбанкит встречается в средне- и низкотемпературных щелочных гидротермалитах и пектолитовых метасоматитах (Беловицкая, Пеков, 2004), а также в виде твердофазных включений в минералах кимберлитов (Kamenetsky et al., 2014) и гранатовых перидотитов (Naemura et al., 2015). Кальциобурбанкит обнаружен в тех же обстановках, что и бурбанкит, но по распространенности значительно ему уступает. Ханнешит — редкий минерал карбонатитов, однако в массиве Ханнешин (Афганистан) он образует крупные скопления (Tucker et al., 2011). Лишиит — был недавно открыт в сиенит-карбонатитовом массиве Ша Сюн Дун (Shaxiongdong), провинция

Хубей, Китай (Bosi et al., 2024). Петерсенит-(Ce), ремондит-(Ce), ремондит-(La) — редкие представители группы бурбанкита, обнаруженные в карбонатах и щелочных гидротермалитах (Беловицкая, Пеков, 2004). Санроманит $\text{Na}_2\text{CaPb}_3[\text{CO}_3]_5$ найден в породах серебряного рудника Санта Роза (провинция Икике, Чили) в ассоциации с другими карбонатами (малахит, кальцит, трона, нахколит, хальконахколит, хуанго-дойит), а также ангидритом (Schlüter et al., 2007). Химические составы исследованных образцов бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита и санроманита, а также образца петерсенита-(Ce), охарактеризованного в базе RRUFF рамановским спектром, приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во время рамановского исследования все минералы группы бурбанкита не были повреждены лазерным лучом; при регистрации нескольких спектров в одной точке интенсивность и положение полос не изменялись. Наибольшее количество полос проявлено в спектрах кальциобурбанкита (11; рис. 2, в) и бурбанкита с низким содержанием РЗЭ (10; рис. 2, а), в спектрах редкоземельного бурбанкита (рис. 2, б) и ханнешита (рис. 3, а, б) зарегистрировано по 9 полос, в спектрах санроманита, а также ремондита-(Ce) и петерсенита-(Ce) из базы данных RRUFF — по 8 полос (рис. 4, а—в соответственно). На приведенных спектрах минералов группы бурбанкита колебательные полосы значительно варьируют по интенсивности в каждом спектре, однако общий рисунок распределения полос по интенсивности — самые интенсивные в области более 1000 см^{-1} , слабые полосы в области $670\text{—}750\text{ см}^{-1}$ и многочисленные полосы средней и слабой интенсивности в области менее 330 см^{-1} — остается неизменным для всех спектров. Широкие полосы с положениями пиков от 962 до 972 см^{-1} не являются колебательными и об их природе будет рассказано ниже. Колебания с частотами более 1200 см^{-1} в нашем исследовании не изучались. Зарегистрированные нами спектры бурбанкита в целом совпадают со спектрами, приведенными в литературных источниках (Buehn et al., 1999; Sitnikova et al., 2021) и в базе данных RRUFF. Рамановские спектры кальциобурбанкита и ханнешита также не обнаруживают значительных расхождений со спектрами этих минералов из базы данных RRUFF. Рамановское исследование санроманита проведено для этого минерала впервые. Значения пиков рамановских полос и их относительные интенсивности для зарегистрированных в нашем исследовании спектров и спектров из базы данных RRUFF приведены в табл. 2.

Разложение и классификация колебательных полос в рамановских спектрах соединений, в которых анионный комплекс $[\text{CO}_3]^{2-}$ является структурообразующим (прежде всего в карбонатах), не вызывает затруднений, так как они часто исследуются методом рамановской спектроскопии и для них накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических данных (Gillet et al., 1993; Buzgar, Aporei, 2009; De La Pierre et al., 2014). В карбонатах в подавляющем большинстве случаев наиболее интенсивные колебательные полосы отвечают полносимметричным валентным колебаниям ν_1 анионной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$, значительно менее интенсивные полосы связаны с асимметричными деформационными колебаниями ν_4 и несимметричными валентными колебаниями ν_3 , которые также отражают внутренние колебания $[\text{CO}_3]^{2-}$. Симметричные деформационные колебания ν_2 считаются запрещенными в рамановских спектрах, но иногда могут в них проявляться из-за слабого взаимодействия $[\text{CO}_3]^{2-}$ с катионами кристаллической решетки (Buzgar, Aporei, 2009). Низкочастотные колебательные полосы в спектрах карбонатов вызваны трансляционными и либрационными (вращательными) колебаниями катионов в кристаллической решетке и $[\text{CO}_3]^{2-}$. Как указывалось выше, большинство минералов группы бурбанкита имеют гексагональную симметрию и пространственную группу симметрии $P6_3mc$ (C_{6v}), а их примитивная ячейка содержит две формульные единицы $\text{A}_3\text{B}_3[\text{CO}_3]_5$ (52 атома). Общее

Таблица 1. Химические составы кальциобурбанкита, бурбанкита, ханнешита, санроманита и петерсенита-(Ce)
Table 1. Chemical compositions of calcioburbankite, burbankite, khanneshite, sanrománite, and petersenite-(Ce)

Компо- нент	Кальциобурбанкит ГИМ 7445/1		Бурбанкит				Ханнешит				Санроманит****		Петерсенит-(Ce) RRUFF 120035 *****
	Av. (n = 4)*	±σ***	ГИМ 6543/2		ГИМ 6356		ГИМ 7772		Sa150—180.5—2		FN1090		
			Av. (n = 8)	±σ	Av. (n = 9)	±σ	Av. (n = 13)	±σ	Av. (n = 7)	±σ	Av. (n = 2)	±σ	
Na ₂ O	13.81	0.60	11.41	0.19	14.82	0.23	11.72	0.25	8.49	0.50	8.64	1.36	11.21
CaO	10.49	0.16	8.95	0.11	5.02	0.24	7.45	0.72	6.82	0.61	6.16	0.37	4.05
K ₂ O	0.07	0.02	0.06	0.00	0.05	0.01	0.12	0.05	—	—	—	—	0.19
La ₂ O ₃	7.43	0.09	1.38	0.14	7.88	0.28	—	—	5.28	0.76	—	—	10.26
Ce ₂ O ₃	9.04	0.12	0.58	0.10	7.25	0.30	—	—	5.28	0.60	—	—	21.76
Pr ₂ O ₃	0.57	0.05	0.00	0.00	0.29	0.05	—	—	—	—	—	—	2.50
Nd ₂ O ₃	1.44	0.05	0.00	0.00	0.75	0.12	—	—	1.26	0.30	—	—	6.41
SrO	9.98	0.23	30.93	0.53	24.69	0.73	19.14	3.06	8.76	1.15	—	—	2.82
BaO	13.78	0.45	10.90	0.20	5.21	0.41	29.59	3.84	35.44	1.27	—	—	4.61
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	65.47	2.33	—
Сумма	66.61	1.21	64.15	1.08	68.85	0.64	68.03	0.75	70.41	1.03	80.26	3.32	63.82
CO ₂ ***	34.22	0.94	33.35	0.51	34.42	0.39	32.69	0.49	28.52	0.78	25.00	1.75	36.18
Сумма	100.83	2.13	97.51	1.60	100.27	1.02	100.72	0.97	98.93	1.68	105.26	5.07	100.00
Расчет на 6 катионов													
К. ф.													
Na ⁺	2.865	0.047	2.429	0.013	3.057	0.030	2.546	0.073	2.112	0.097	2.445	0.216	2.920
Ca ²⁺	1.203	0.016	1.052	0.010	0.572	0.026	0.894	0.076	0.937	0.064	0.971	0.127	0.580

Таблица 1 (окончание)

Компонент	Кальциобурбанкит		Бурбанкит				Ханнешит				Санроманит****		Петерсенит-(Ce)
	ГИМ 7445/1	±σ***	ГИМ 6543/2	Av. (n = 8)	±σ	Av. (n = 9)	±σ	ГИМ 7772	Av. (n = 7)	±σ	Av. (n = 2)	±σ	
K ⁺	0.010	0.002	0.009	0.000	0.000	0.007	0.002	0.019	0.005	—	—	—	0.030
La ³⁺	0.293	0.006	0.056	0.005	0.009	0.309	0.009	—	—	0.250	—	—	0.510
Ce ³⁺	0.354	0.006	0.023	0.004	0.012	0.283	0.012	—	—	0.249	—	—	1.070
Pr ³⁺	0.022	0.002	—	—	0.002	0.013	0.002	—	—	—	—	—	0.120
Nd ³⁺	0.055	0.002	—	—	0.005	0.028	0.005	—	—	0.058	—	—	0.310
Sr ²⁺	0.619	0.007	1.969	0.010	0.038	1.523	0.038	1.242	0.183	0.075	—	—	0.220
Ba ²⁺	0.578	0.026	0.469	0.004	0.018	0.218	0.018	1.301	0.183	0.098	—	—	0.240
Pb ²⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.585	0.090	—
Сумма	6.000	0.000	6.000	0.000	0.000	6.000	0.000	6.000	0.000	0.001	6.000	0.000	6.000
(CO ₃) ^{2-***}	5.000	0.000	5.000	0.000	0.000	5.000	0.000	5.000	0.000	0.000	5.000	0.000	5.000

Примечание. * Усредненные значения, в скобках приведено количество анализов. ** Среднеквадратичное отклонение. *** Весовые проценты CO₂ и коэффициенты в формулах рассчитаны по стехиометрии. **** Полуколичественные химические анализы санроманита. ***** Химический анализ и коэффициенты в формуле петерсенита-(Ce) взяты из базы данных RRUFF (<https://rruff.info/tags=71/R120035>, дата обращения 21.03.2024). — Ниже предела определения.

Таблица 2. Рамановские полосы кальциобурбанкита, бурбанкита, ханнешита, санроманита, петерсенита-(Ce) и ремондита-(Ce)
Table 2. Raman bands for calcioburbankite, burbankite, khanneshite, sanrománite, petersenite-(Ce), and rémondite-(Ce)

Вид колебаний	Кальциобурбанкит	Бурбанкит		Ханнешит		Санроманит	Петерсенит-(Ce)	Ремондит-(Ce)
	ГИМ 7445/1	ГИМ 6543/2	ГИМ 6356	ГИМ 7772	Sal50-180.5-2			
Трансляционные и либрационные колебания катионов и $(\text{CO}_3)^{2-}$	130w	150 m	161m	141sh	142sh	FN1090	R120035	R120060
	168m	177w	188sh	166m	165m	175m		
		208w	214w	211w		211m	217w	
	230m	228w			220w	225sh		
	275w	269w	280m	257m	260w		259m	257m
								274sh
ν_4 (ν_{4a} и ν_{4b}) асимметричные деформационные колебания $(\text{CO}_3)^{2-}$	306w		310w				306w	
	697w	691w	709w	686w	692w	685w	696m	701w
	708w	706w	723w	704m	704w	724w	715m	730w
ν_2 симметричные деформационные колебания						846w		
						857w		
Фотолюминесцентные полосы	965s		963s	962w	964s		968m	935sh/972m
	1059sh	1057sh	1061sh	1051sh	1053sh			
ν_1 симметричные валентные колебания $(\text{CO}_3)^{2-}$	1076s/17.3*	1073s/6.9	1076s/13.8	1067s/10.4	1070s/20.8	1061s/9.2	1076s/11.3	1080s/15.4
							1092sh	
Количество полос	11	9	10	9	9	8	8	8

Примечание. Интенсивности пиков: s — сильный; m — средний; w — слабый; sh — «плечевой» пик. * — ширина пика на половине высоты, см^{-1} .

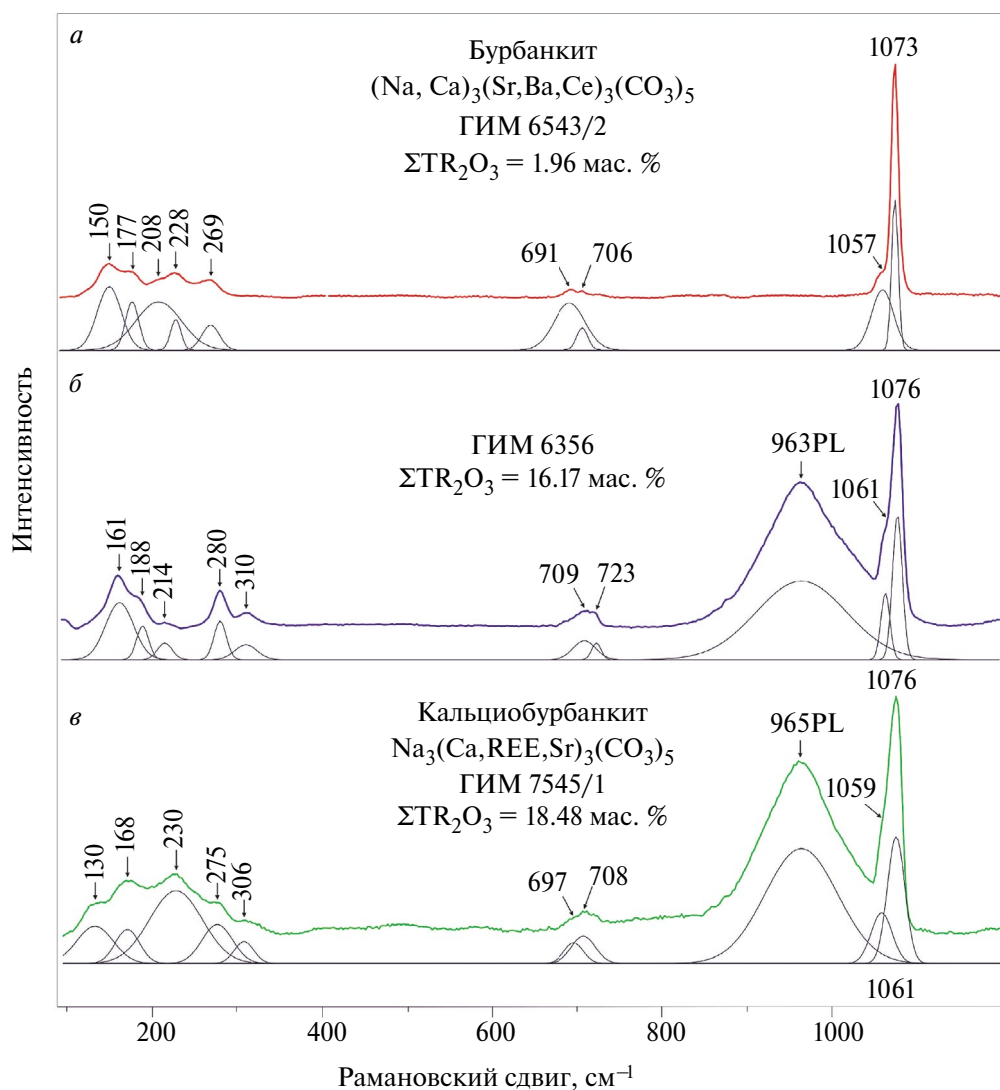


Рис. 2. Рамановские спектры бурбанкаита и кальциобурбанкаита.

a — бурбанкаит (ГИМ 6543/2); *б* — бурбанкаит (ГИМ 6356); *в* — кальциобурбанкаит (ГИМ 7545/1). Здесь и далее на рис. 3 и 4 черные кривые под спектрами являются гауссовскими функциями для нахождения пиков колебательных полос. PL — фотолюминесцентные полосы.

Fig. 2. Raman spectra of burbankite and calcioburbankite.

a — burbankite (GIM 6543/2); *б* — burbankite (GIM 6356); *в* — calcioburbankite (GIM 7545/1). Here and further in Fig. 3 and 4 black curves under the spectra are Gaussian functions for finding the peaks of the vibrational bands. PL — photoluminescent bands.

количество нормальных колебаний для минералов группы бурбанкаита можно вычислить по формуле $N = 3(p + mM) - 3 = 3(12 + 4 \times 10) - 3 = 153$, где p — содержание отдельных атомов в примитивной ячейке (для группы бурбанкаита 6×2), M — число молекулярных групп $[2 \times 5 (\text{CO}_3)^{2-}]$, каждая из которых состоит из m атомов (4) (Колесов, 2009). Эти колебания разделяются на внутренние и внешние (трансляционные и либрационные) следующим образом:

1. Внутренние колебания: $[\text{CO}_3]^{2-} 3M(m-2) = 3 \times 10(4-2) = 60$;
2. Трансляционные колебания: $3 \times (p + M) - 3 = 3 \times (12 + 10) - 3 = 63$;
3. Либрационные колебания: $3M = 3 \times 10 = 30$.

Для определения выявленных колебательных полос в спектрах минералов группы бурбанкита был выполнен расчет колебаний по симметрии методом фактор-группового анализа, методика проведения которого подробно изложена в (Пуле, Матье, 1973; Архипенко, 1984). Полное колебательное представление внутренних молекулярных и внешних кристаллических нормальных колебаний для группы бурбанкита с пространственной группой симметрии (C_{6v}) имеет следующий вид:

$$\Gamma = 17A_1 + 9A_2 + 17B_1 + 9B_2 + 26E_1 + 26E_2,$$

где колебания A и B — невырожденные, E — дважды вырожденные. Одно колебание A_1 и два колебания E_2 являются акустическими (нулевыми трансляционными), вычитаются из рассчитанных колебаний и, таким образом, общее количество нормальных колебаний для группы бурбанкита будет $(17 + 9 + 17 + 9 + 2 \times 26 + 2 \times 26) - 3 = 153$, что совпадает с предварительными расчетами. Из правил отбора следует, что нормальные колебания A_1 , E_1 и E_2 активны в рамановских спектрах, колебания A_1 и E_2 активны в инфракрасных спектрах, а колебания B_1 и B_2 являются неактивными. В минералах группы бурбанкита полносимметричные валентные колебания ν_1 анионной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ будут проявляться в виде нормальных колебаний A_1 и A_2 , асимметричные

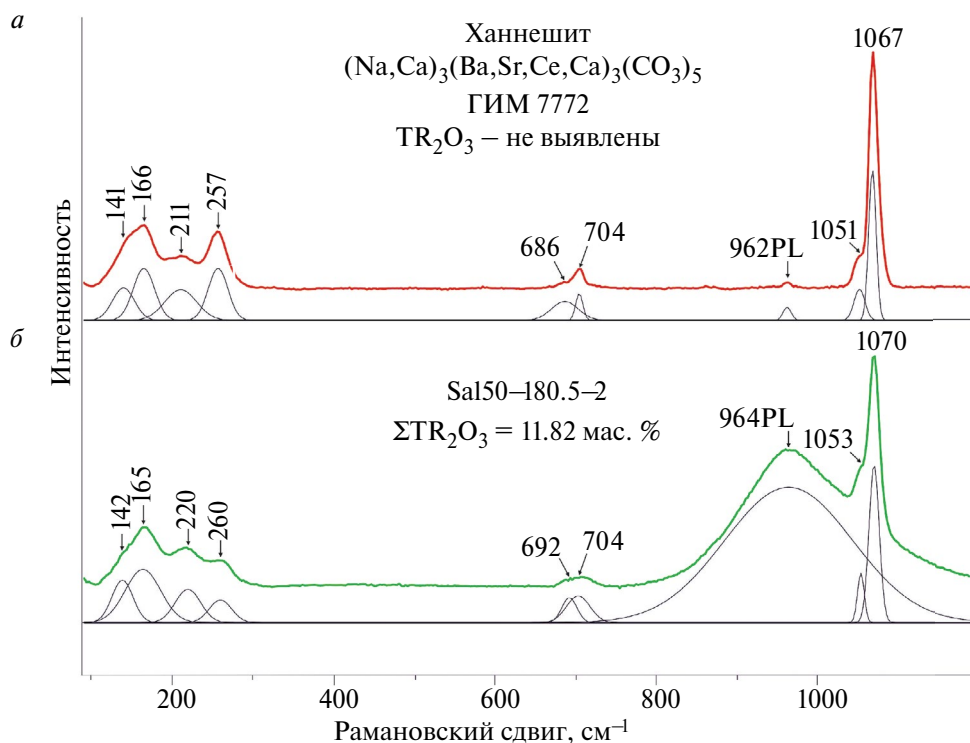


Рис. 3. Рамановские спектры ханнешита.
а — ханнешит (ГИМ 7772); б — ханнешит (Sal50—180.5—2).

Fig. 3. Raman spectra of khanneshite.
а — khanneshite (GIM 7772); б — khanneshite (Sal50—180.5—2).

деформационные колебания ν_4 и несимметричные валентные колебания ν_3 — в виде нормальных колебаний E_1 и E_2 . Наблюдаемое количество колебательных полос в спектрах почти всегда будет меньше рассчитанного, так как большинство колебаний расположены на волновой шкале очень близко друг к другу, характеризуются слабой интенсивностью и не регистрируются спектрометрами.

В минералах группы бурбанкита полносимметричные валентные колебания ν_1 анионной группы $[\text{CO}_3]^{2-}$ проявлены в виде наиболее интенсивных узких полос, положение пиков которых варьирует от 1061 см^{-1} для санроманита до 1080 см^{-1} для ремондита-(Ce). При этом в более чем половине спектров (для кальциобурбанкита, бурбанкита и ханнешита) в этих полосах наблюдаются дополнительные «плечевые» пики (см. табл. 2).

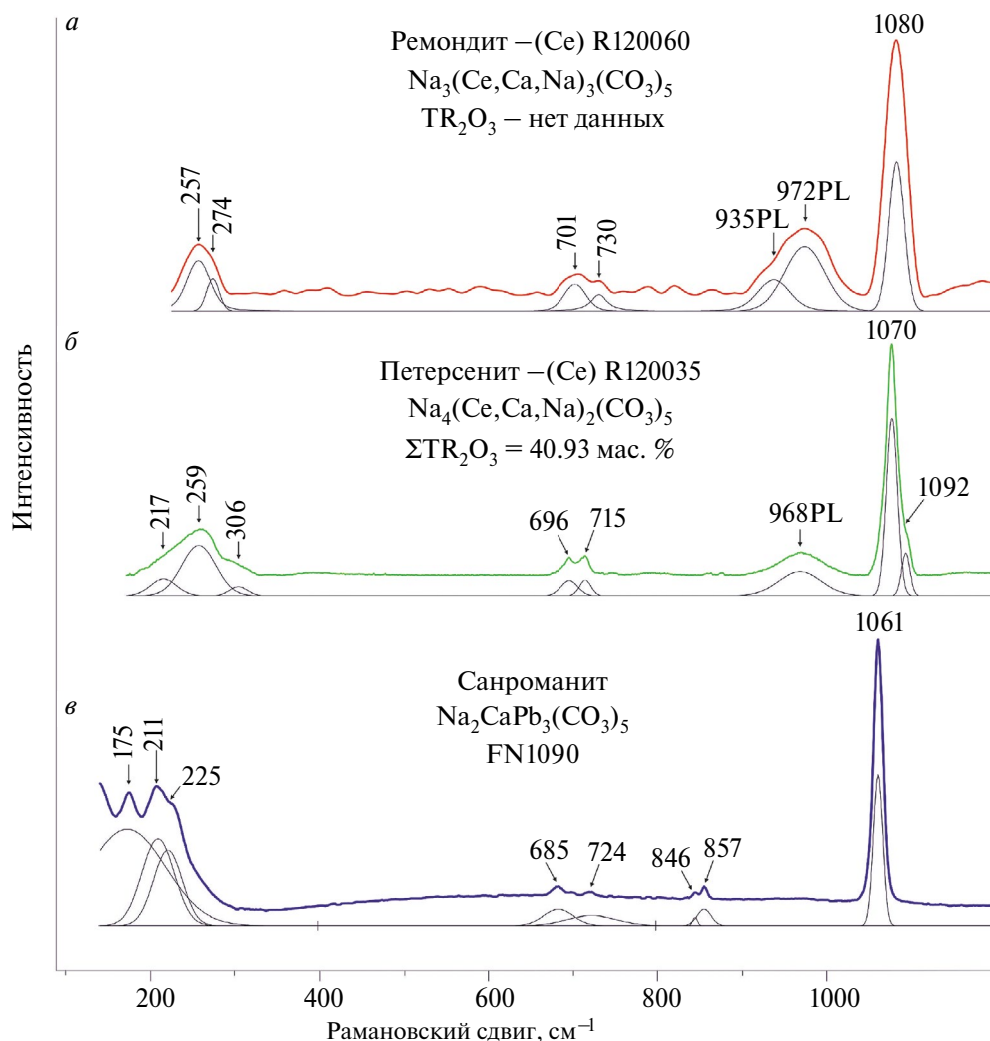


Рис. 4. Рамановские спектры ремондита-(Ce), пetersенита-(Ce) и санроманита.
 а — ремондита-(Ce) (R120060); б — пetersенита-(Ce) (R120035); в — санроманит (FN1090).

Fig. 4. Raman spectra of rémondite-(Ce), petersenite-(Ce) and sanrománite.

а — rémondite-(Ce) (R120060); б — petersenite-(Ce) (R120035); в — sanrománite (FN1090).

Различия в ширине полос колебаний ν_1 наиболее наглядно проявляются при сравнении минералов группы, принадлежащих одному виду, но отличающихся по содержанию РЗЭ. Так, для бурбанкита ГИМ 6356, в котором сумма оксидов РЗЭ ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$) достигает 16.17 мас. % величина ширины пика на половине высоты составляет 13.8 см^{-1} , в то время как для бурбанкита ГИМ 6543/2 ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = 1.96$ мас. %) этот показатель равен 6.9 см^{-1} . В полосах колебаний ν_1 образцов ханнешита Sal50—180.5—2 ($\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = 11.82$ мас. %) и ГИМ 7772 (РЗЭ не выявлены) величина ширина пика на половине высоты равна 20.8 и 10.4 см^{-1} соответственно. За исключением петерсенита-(Ce), такая же тенденция — чем больше РЗЭ в составе минерала, тем шире колебательная полоса ν_1 — отмечается в спектрах ремондита-(Ce) (15.4 см^{-1}), кальциобурбанкита (17.3 см^{-1} , $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3 = 18.48$ мас. %) и санроманита (9.2 см^{-1} , РЗЭ не выявлены).

Асимметричные деформационные колебания ν_4 проявлены в спектрах минералов группы бурбанкита в виде двух слабо интенсивных расщепленных или «плечевых» полос (ν_{4a} и ν_{4b}) в области от 670 до 740 см^{-1} . Наибольшая разница между пиками полос колебаний ν_{4a} и ν_{4b} наблюдается у санроманита (39 см^{-1}) и ремондита-(Ce) (29 см^{-1}), наименьшая — для кальциобурбанкита (11 см^{-1}). Частота пика полосы ν_{4b} уменьшается от ремондита-(Ce) (730 см^{-1}) к ханнешиту (704 см^{-1}), при этом определенных закономерностей в положении полос колебаний ν_{4a} и ν_{4b} для обогащенных и обедненных РЗЭ образцов бурбанкита и ханнешита не выявлено. Симметричные деформационные колебания ν_2 зафиксированы только в спектре санроманита в виде двух слабых полос 846 и 857 см^{-1} .

Трансляционные и либрационные колебания катионов в кристаллической решетке и анионного комплекса $[\text{CO}_3]^{2-}$ проявлены в области менее 330 см^{-1} . Их количество равно пяти для кальциобурбанкита и бурбанкита и четырем для ханнешита. На спектрах санроманита и петерсенита-(Ce) зафиксированы по три колебательные низкочастотные полосы, на спектре ремондита-(Ce) — две, но в действительности их количество может быть больше, так как регистрация спектров этих минералов начиналась на 50 — 130 см^{-1} дальше по волновой шкале, чем у других минералов исследуемой группы. В минералах, принадлежащих одному виду и отличающихся содержанием РЗЭ (образцы бурбанкита и ханнешита), в области низкочастотных полос можно провести соотнесение отдельных колебаний друг с другом, однако в целом такое соотнесение затруднено из-за сильной вариации интенсивностей колебательных полос, вызванной эффектом поляризации рамановских спектров.

В зарегистрированных в нашем исследовании и взятых из базы данных RRUFF спектрах минералов группы бурбанкита наблюдается закономерный сдвиг некоторых колебательных полос к меньшим частотам при увеличении ионного радиуса видообразующих катионов в ряду $\text{РЗЭ} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Ba}$ (рис. 5). Эта закономерность отмечается в ИК спектрах минералов из групп кальцита и арагонита (Коровкин и Ананьев, 2016), а также минералов группы нортупита (Сидоров и др., 2022) и группы бредлеита (Kozlov et al., 2021). Для ремондита-(Ce) и петерсенита-(Ce), в составе которых резко преобладают РЗЭ, для колебательных полос ν_1 характерны наибольшие частоты (1080 и 1076 см^{-1} соответственно, рис. 5, а, б), в то время как у санроманита, в котором видообразующим катионом является Pb, зафиксирована наименьшая частота колебания полосы ν_1 (1061 см^{-1} , рис. 5, в) из всех исследованных минералов группы бурбанкита. Для образцов бурбанкита, кальциобурбанкита и ханнешита выявленная закономерность менее очевидна, так как в них содержание катионов с разными ионными радиусами сильно варьирует в пределах одного минерального вида. Тем не менее, в минералах с примерно одинаковым содержанием Na, Ca и РЗЭ, но различным содержанием Sr и Ba разница в частотах колебательных полос ν_1 доходит до 6 см^{-1} . Так, в спектре образца бурбанкита ГИМ 6543/2, в котором содержание SrO больше чем BaO (30.93 мас. % и 10.91 мас. % соответственно), частота

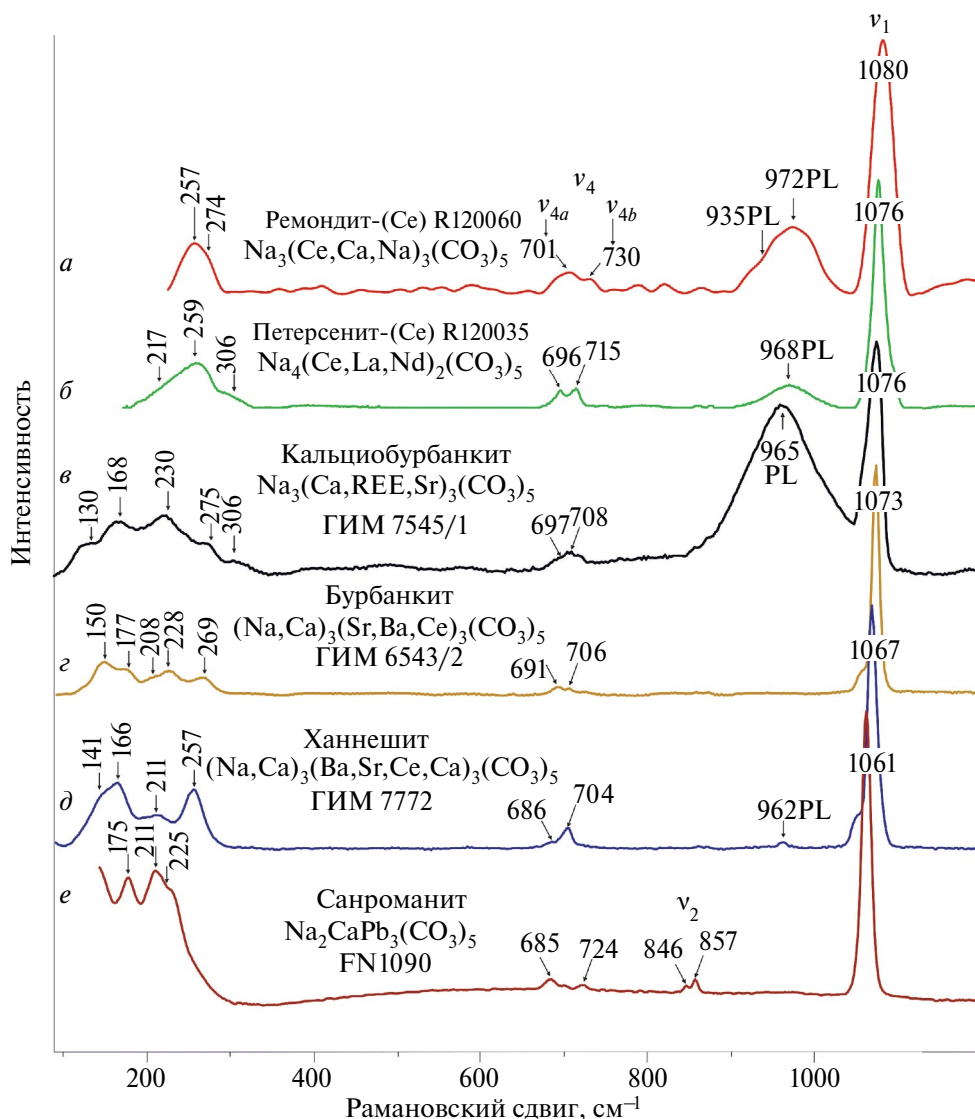


Рис. 5. Рамановские спектры ремондита-(Ce), петерсенита-(Ce), кальциобурбанкита, бурбанкита, ханнешита и санроманита.

a — ремондит-(Ce) (R120060); *б* — петерсенит-(Ce) (R120035); *в* — кальциобурбанкит (ГИМ 7545/1); *г* — бурбанкит (ГИМ 6543/2); *д* — ханнешит (ГИМ 7772); *е* — санроманит (FN1090).

Fig. 5. Raman spectra of rémondite-(Ce), petersenite-(Ce), calcioburbankite, burbankite, khanneshite, and sanrománite.

a — rémondite-(Ce) (R120060); *б* — petersenite-(Ce) (R120035); *в* — calcioburbankite (ГИМ 7545/1); *г* — burbankite (ГИМ 6543/2); *д* — khanneshite (ГИМ 7772); *е* — sanrománite (FN1090).

колебания полосы ν_1 достигает 1073 см^{-1} (рис. 5, *г*), в то время как в спектре образца ханнешита ГИМ 7772, в котором BaO больше SrO (SrO = 19.14 %, BaO = 29.59 %), частота колебания полосы ν_1 равна 1067 см^{-1} (рис. 5, *д*).

Помимо колебательных полос, в большинстве спектров минералов группы бурбанкита наблюдаются дополнительные полосы, появившиеся вследствие

фотолюминесценции. У минералов группы бурбанкита фотолюминесценция вызывается РЗЭ (люминоген-донор Ce^{3+} и люминоген-акцептор Sm^{3+} (Соколов и Рассулов, 2004)) и проявляется только в тех образцах, где были выявлены значительные содержания этих элементов. В образцах с низкими содержаниями РЗЭ или без них (бурбанкит ГИМ 6543/2 (рис. 2, а), ханнешит ГИМ 7772 (рис. 3, а) и санроманит FN1090 (рис. 4, в)) фотолюминесцентные полосы очень слабые или не проявлены вовсе. В нашем исследовании в спектрах образцов бурбанкита ГИМ 6356 ($\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3 = 16.17$ мас. % (рис. 2, б)), кальциобурбанкита ГИМ 7545/1 ($\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3 = 18.48$ мас. % (рис. 2, в)), ханнешита Sa150—180.5—2 ($\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3 = 11.82$ мас. % (рис. 3, б)), ремондита-(Ce) R120060 (нет данных (рис. 4, а)) и петерсенита-(Ce) R120035 ($\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3 = 40.93$ мас. % (рис. 4, б)) в области до 1200 см^{-1} наблюдается по одной широкой сильной или средней по интенсивности фотолюминесцентной полосе (в фотолюминесцентной полосе ремондита-(Ce) проявлен также дополнительный «плечевой» пик), а разница между пиками этих полос составляет не более 10 см^{-1} (от 962 до 972 см^{-1} , табл. 2). Следует отметить, что интенсивные полосы фотолюминесценции в спектрах минералов, обогащенных РЗЭ, проявлены на волновой шкале вплоть до $3000\text{—}3500\text{ см}^{-1}$. Специальное исследование люминесцентных свойств минералов группы бурбанкита, результаты которого приведены в (Соколов, Рассулов, 2004), также показало, что цвет и интенсивность фото- и рентгенолюминесценции обогащенных РЗЭ образцов отличаются от таковых в образцах, обедненных РЗЭ, у которых люминесценция проявлена слабо или отсутствует.

Несмотря на то, что в настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных по фотолюминесцентным спектрам минералов (MacRae, Wilson, 2008), определение фотолюминесцентных полос в рамановских спектрах, как это было продемонстрировано на примере циркона (Nasdala, Hanchar, 2004), может быть непростой задачей. Для минералов группы бурбанкита она была решена путем сравнения спектров образцов с разным содержанием РЗЭ, что позволило найти «лишние» полосы, не являющиеся колебательными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление рамановских характеристик шести минералов (бурбанкита, кальциобурбанкита, ханнешита, санроманита, ремондита-(Ce) и петерсенита-(Ce)) из восьми известных в настоящее время в группе бурбанкита позволило выявить некоторые отличительные особенности в положении на волновой шкале и ширине основных колебательных полос на их рамановских спектрах. Наблюдаемые отличия определяются химическим составом исследованных образцов и проявляются следующим образом:

1) ширина полос полносимметричных валентных колебаний ν_1 анионной группы $(\text{CO}_3)^{2-}$ приблизительно в 1.5—2 раза больше в образцах ремондита-(Ce), кальциобурбанкита, бурбанкита и ханнешита, обогащенных РЗЭ, чем в образцах бурбанкита, ханнешита и санроманита, в которых РЗЭ мало или они не выявлены;

2) как и в других карбонатах, в исследованных минералах группы бурбанкита наблюдается закономерный сдвиг колебательных полос к меньшим частотам при увеличении ионного радиуса видообразующих катионов в ряду $\text{РЗЭ} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Ba}$, что наиболее наглядно проявляется у полносимметричных валентных колебаний ν_1 .

Интенсивные полосы фотолюминесценции в рамановских спектрах минералов группы бурбанкита являются прямым признаком наличия в них значительных содержаний РЗЭ, что может быть полезным для качественной оценки их химического состава в тех случаях, когда применение прямых методов определения состава затруднено или невозможно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Настоящее исследование (отбор образцов бурбанкита, кальциобурбанкита, санроманита и ханнешита, изготовление препаратов, проведение рентгеноспектральных и рамановских анализов, интерпретация полученных результатов) выполнено при поддержке проекта Российского научного фонда «Рамановское изучение минералов уникальных коллекций Музея минералогии и геологии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН)» № 23-27-00410.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Архипенко Д.К. Интерпретация колебательных спектров минералов: методические рекомендации. Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО РАН, **1984**. 68 с.

Беловицкая Ю.В., Пеков И.В. Генетическая минералогия группы бербанкита // Новые данные о минералах. **2004**. Вып. 39. С. 51—65.

Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Из-во СО РАН, **2009**. 189 с.

Коровкин М.В., Ананьев Л.Г. Инфракрасная спектроскопия карбонатных пород и минералов. Томск: Томский политехнический университет, **2016**. 76 с.

Пуле А., Матве Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Москва: Мир, **1973**. 437 с.

Рассулов В.А. Локальная лазерная с учетом кинетики затухания люминесцентная спектроскопия минералов (на примере циркона). Методические рекомендации № 156. Москва: ВИМС, **2005**. 16 с.

Сидоров М.Ю., Компанченко А.А., Фомина Е.Н., Козлов, Е.Н. Рамановская спектроскопия минералов группы нортупита (тихит, марганцотихит и ферротихит) // Записки РМО. **2022**. Т. 151. № 2. С. 94—101.

Соколов С.В., Рассулов В.А. Люминесцентные свойства минералов группы бурбанкита // Записки РМО. **2004**. Т. 133. № 6. С. 73—88.

Фомина Е.Н., Козлов Е.Н. Комплексное исследование редкоземельных карбонатитов массива Вуориярви (Кольский регион) и модель их формирования // Вестник Кольского научного центра РАН. **2022**. № 2. С. 17—23.

Raman Spectroscopy of Burbankite Group Minerals

**M. Yu. Sidorov^{1,*}, A. A. Kompanchenko¹, P. Yu. Plechov², E. N. Fomina¹,
and E. N. Kozlov¹**

¹*Geological Institute of the Kola Science Center RAS, Apatity, Murmansk obl., Russia*

²*Fersman Mineralogical Museum, Moscow, Russia*

**e-mail: m.sidorov@ksc.ru*

Comparison of the Raman characteristics of six mineral species (burbankite, calcioburbankite, hanneschite, remondite-(Ce), petersenite-(Ce), and sanromanite) of the burbankite group revealed differences in the band positions of fully symmetric valence vibrations ν_1 related to normal vibrations of the $(\text{CO}_3)^{2-}$ anion group. Significant variations in band widths were also identified for ν_1 vibrations. The observed differences in the Raman spectra of burbankite group minerals depend on the chemical composition of the studied samples. Additional photoluminescence bands found in some spectra are shown to be a direct indication of significant content of rare earth elements in the samples. Raman study of sanromanite has been carried out for the first time.

Keywords: Raman spectroscopy, burbankite group minerals, Kola alkaline province

REFERENCES

- Arkhipenko D.K. Interpretation of minerals vibrational spectra: methodological recommendations. Novosibirsk: Institute of Geology and Geophysics SB RAS, **1984**. 68 p. (in Russian)
- Belovitskaya Yu.V., Pekov I.V. Genetic mineralogy of the burbankite group. *New Data on Minerals*. **2004**. Vol. 39. P. 50–64.
- Bosi F., Hatert F., Pasero M., Mill, S.J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC). *Eur. J. Mineral.* **2024**. Vol. 36. P. 599–604.
- Buehn B., Rankin A.H., Radtke M., Haller M., Knoechel A. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca)-carbonate in fluid inclusions from carbonatite-derived fluids; identification and characterization using laser Raman spectroscopy, SEM-EDX, and synchrotron micro-XRF analysis. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1117–1125.
- Buzgar N., Apopei A.I. The Raman study of certain carbonates. *Analele Științifice Ale Univ., 2009*. „AL. I. CUZA” IAȘ 97-112.
- Chakhmouradian A., Dahlgren S. Primary inclusions of burbankite in carbonatites from the Fen complex, southern Norway. *Miner. Petrol.* **2021**. Vol. 115. P. 161–171.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer Mineralogy. Springer International Publishing, Cham., **2020** 1376 p.
- De La Pierre M., Carteret C., Maschio L., André E., Orlando R., Dovesi R. The Raman spectrum of CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite: A combined experimental and computational study. *J. Chem. Phys.* **2014**. Vol. 140.
- Dudkin O.B., Minakov F.V., Kravchenko M.P., Kravchenko E.V., Kulakov A.N., Polezhaeva L.I., Pri-pachkin V.A., Pushkarev Yu.D., Runtgen G.I. Khibiny carbonatites. Apatity: Kolskiy brench of the AS USSR, **1984**. 100 c. (in Russian).
- Fomina E., Kozlov E. A comprehensive study of rare-earth carbonatites of the Vuoriyarvi massif (Kola region) and the model for their formation. *Vestnik KSC RAS*. **2022**. N 2. P. 17–23.
- Gillet P., Biellmann C., Reynard B., McMillan P. Raman spectroscopic studies of carbonates part I: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Phys. Chem. Miner.* **1993**. Vol. 20. P. 1–18.
- Kamenetsky V.S., Golovin A.V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M.B., Weiss Y. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. *Earth-Science Reviews*. **2014**. Vol. 139. P. 145–167.
- Kolesov B.A. Raman spectroscopy in inorganic chemistry and mineralogy. Novosibirsk: Publisher SB RAS, **2009**. 189 p. (in Russian).
- Korovkin M.V., Anan'ev L.G. Infrared spectroscopy of carbonate rocks and minerals. Tomsk: Tomsk Polytechnic University, **2016**. 76 p. (in Russian).
- Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 3. P. 283–297.
- Lenz C., Nasdala L., Talla D., Hauzenberger C., Seitz R., Kolitsch U. Laser-induced REE³⁺ photoluminescence of selected accessory minerals — An “advantageous artefact” in Raman spectroscopy. *Chem. Geol.* **2015**. Vol. 415. P. 1–16.
- MacRae C.M., Wilson N.C. Luminescence Database I — Minerals and Materials. *Microscopy and Microanalysis*. **2008**. Vol. 14. P. 184–204.
- Moore M., Chakhmouradian A.R., Mariano A.N., Sidhu R. Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence. *Ore Geology Reviews*. **2015**. Vol. 64. P. 499–521.
- Naemura K., Shimizu I., Svojtka M., Hirajima T. Accessory priderite and burbankite in multiphase solid inclusions in the orogenic garnet peridotite from the Bohemian Massif, Czech Republic. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2015**. Vol. 110. P. 20–28.
- Nasdala L., Hanchar J.M. Comment on: Application of Raman Spectroscopy to Distinguish Meta-morphic and Igneous Zircon (Xian et al., Anal. Lett. 2004, v. 37, p. 119). *Analytical Letters*. **2004**. Vol. 38. P. 727–734.
- Poulet A., Mathieu J.-P. Vibration Spectra and Symmetry of Crystals. Gordon and Breach, **1976**. 571 p.

Rassulov V.A. Local laser luminescence spectroscopy of minerals taking into account decay kinetics (using the example of zircon). Methodological recommendations No. 156. Moscow: All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources, **2005**. 16 p. (in Russian).

Schlüter J., Malcherek T., Pohl D. Sanromanite, $\text{Na}_2\text{CaPb}_3(\text{CO}_3)_5$, from the Santa Rosa mine, Atacama desert, Chile, a new mineral of the burbankite group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. **2007**. Vol. 183. P. 117—121.

Sidorov M., Kompanchenko A., Fomina E., Kozlov E. Raman Spectroscopic Study of Northupite Group Minerals (Tychite, Manganotychite, and Ferrotychite). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 94—101. (in Russian).

Sitnikova M.A., Do Cabo V., Wall F., Goldmann S. Burbankite and pseudomorphs from the Main Intrusion calcite carbonatite, Lofdal, Namibia: association, mineral composition, Raman spectroscopy. *Miner. Mag.* 2021. Vol. 85. P. 496—513.

Sokolov S.V., Rassulov V.A. Luminescent properties of burbankite group minerals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2004**. Vol. 133. N 6. P. 73—88. (in Russian).

Strunz H., Nickel E.H. Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.

Tucker R.D., Belkin H., Schulz K.J., Peters S.G., Buttlman K.P. Rare earth element mineralogy, geochemistry, and preliminary resource assessment of the Khanneshin carbonatite complex, Helmand Province, Afghanistan. In: *Summaries of Important Areas for Mineral Investment and Production Opportunities of Nonfuel Minerals in Afghanistan*. U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, **2011**. P. 1455—1475.

Wall F., Mariano A.N. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centered on the Kangankunde carbonatite, Malawi. In: *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits* (A.P. Jones, F. Wall, & C.T. Williams, editors). London: Chapman & Hall, **1996**. P. 193—225.

Wall F., Zaitsev A. Rare earth minerals in Kola carbonatites. In: *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province* (F. Wall, A.N. Zaitsev, editors). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. **2004**. P. 341—373.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*. **2010**. Vol. 43. P. 1126—1128.

Zaitsev A., Demény A., Sindern S., Wall F. Burbankite group minerals and their alteration in rare earth carbonatites — source of elements and fluids (evidence from C—O and Sr—Nd isotopic data). **2002**. *Lithos*. Vol. 62. P. 15—33.

ИСТОРИЯ НАУКИ

О КОБАЛЬТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В СЕРЕБРЯНЫХ РУДАХ РУССКОЙ ЛАПЛАНДИИ (МУРМАНСКАЯ ОБЛАСТЬ) – К 250-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ

© 2024 г. Д. чл. М. Н. Петровский

*Геологический институт ФИЦ, Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты,
Мурманская область, 184209 Россия
e-mail: petrovsk2@rambler.ru*

Поступила в редакцию 26.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

Статья посвящена 250-летию первой находки на территории России кобальтовой минерализации — минерала эритрина ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Находка была сделана бергмастером Берг-коллегии А. М. Карамышевым в 1774 г. в серебряно-рудной жиле Ройменского наволока, во время ученой поисково-разведочной экспедиции 1773—1774 гг., организованной Берг-колlegией в Русскую Лапландию. В статье, на основании архивных и опубликованных источников, прослежены события побудившие Берг-колlegию к попытке возрождения добычи серебра на Медвежем острове и Кандалакшском берегу Русской Лапландии. Реконструирована история организации и проведения в 1773—1774 гг. ученой поисково-разведочной экспедиции Берг-колlegии к местам добычи серебра в Русской Лапландии во времена правления Анны Иоанновны. Показано, что А. М. Карамышев является первооткрывателем кобальтовой минерализации в России.

Ключевые слова: кобальт, эритрин, XVIII век, Русская Лапландия, серебряные руды, Медвежий остров, мыс Ройменский наволока, Берг-коллегия, Филипп Полежаев, А.Э. Мусин-Пушкин, М.Ф. Соймонов, А.М. Карамышев

DOI: 10.31857/S0869605524040086, **EDN:** PCUQHQ

В 2024 г. исполняется 250 лет со времени первой находки в России кобальтовых руд — водного арсената кобальта, минерала эритрина $\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или как тогда говорили — «кобальтовых цветов». Обнаружил «кобальтовые цветы» весной 1774 г. в одной из жил Медвежьестровского серебряного рудника в Русской Лапландии бергмастер Берг-колlegии, будущий преподаватель химии, металлургии и минералогии Горного училища (с 26 июня (7 июля) 1774 г.) и будущий член-корреспондент Петербургской академии наук (с 12 (23) октября 1779 г.) Александр Матвеевич Карамышев (1744—1791). До этого времени на территории Российской империи минералы кобальта не были известны. Данная статья посвящена истории организации и проведению «ученой поисковой экспедиции» Берг-колlegии, проходившей под руководством А. М. Карамышева с октября 1773 по июнь 1774 г., к местам бывшей разработки серебряных руд на Медвежем острове и Кандалакшском берегу Белого моря. Во время этой экспедиции и была впервые в России открыта кобальтовая минерализация. Статья написана по имеющимся опубликованным и архивным источникам. К сожалению, к настоящему времени сохранилось очень мало материалов, относящихся к этой экспедиции, но в общих чертах историю, как событий предшествующих экспедиции и вызвавших интерес Берг-колlegии к возрождению добычи серебра в Русской Лапландии, так и событий, связанных с ее организацией и проведением, восстановить можно.

КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК О КОБАЛЬТЕ

Уже в древней истории человечества кобальт играл заметную роль. Кобальтовые стекла и глазури были обнаружены при археологических раскопках исторических памятников древних государств: Ассирии, Вавилона, Египта и Китая. Найденные там артефакты имеют возраст 3000—2500 лет до нашей эры. Кобальт был обнаружен в синих стеклах и в синей краске на керамике, произведенных мастерами Древней Греции и Древнего Рима (Качалов, 1959). Предполагается, что источником кобальта для древних мастеров Ближнего Востока и Южной Европы являлись богатые кобальтом мышьяковые руды, добывавшиеся на территории современного Марокко (Резник и др., 1995). С закатом Римской империи, в раннем средневековье, секреты производства кобальтовых стекол были утрачены. Возрождение производства кобальтового стекла произошло только лишь в конце XV в., когда достигло своего расцвета искусство венецианского стеклоделия (Качалов, 1959). Источником кобальтовых красок для венецианского стекла стали полиметаллические руды знаменитого месторождения Шнееберг в Рудных горах, открытого около 1470 г. При переработке этих руд саксонские металлурги получали кобальтовую краску, называвшуюся заффар (*zaffara*). О том, что стекло окрашивается в синий цвет веществом заффар, получаемом из шнеебергских руд, писал итальянский алхимик, минералог и металлург из Сиены — Ваноччо Бирингуччо (*Vannoccio Biringuccio*) в своей книге «Пиротехния», изданной в Венеции в 1540 г. (Biringuccio, 1540: P. 112—113). Эти сведения В. Бирингуччо приобрел во время своего проживания в Саксонии, где он изучал горное дело, минералогию и металлургию. От слова заффар произошло и название одного из кобальтовых минералов — саффлорита (CoAs_2). Искусство получения кобальтовой краски долго скрывалось саксонскими мастерами, и только в 1679 г. немецкий алхимик и стеклодел Иоганн Кункель (*Johannis Kunckelii*) в своей книге «Экспериментальное искусство стеклоделия» подробно описал метод производства заффара, посвятив этой проблеме 12-ю главу *Wie die Zaffara zu praepariren* (Kunckelii, 1679: P. 33—54).

Природа самого кобальта оставалась не раскрытой до второй четверти XVIII в. Многие авторы XV—XVII вв. причисляли к кобальтовым самые разнообразные минералы мышьяковистых руд, часто и не содержащие кобальт, поскольку при плавке этих руд, как содержащих кобальт, так и не содержащих его, выделялся ядовитый газ As_2O_3 . Из-за отравлений металлургов летучим оксидом мышьяка, кобальт и получил свое название, так как эти отравления приписывались германскими и скандинавскими плавильщиками проделкам духа-хранителя подземных богатств — Кобольда (*Kobold*). Впервые же металлический кобальт был получен в 1735 г. шведским химиком и минералогом Георгом Брандтом (*Georg Brandt*), описавшем его в своей «Диссертации о полуметаллах» (Brandt, 1735).

«КОБОЛЬТОСЛОВИЕ» — ИСТОРИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК О НАХОДКЕ
А.М. КАРАМЫШЕВЫМ В РУССКОЙ ЛАПЛАНДИИ КОБАЛЬТОВЫХ РУД

В 1761 г. немецкий минералог и химик, академик Петербургской академии наук (с 1761 г.) Иоганн Готлоб Леман (1719—1767) издал в Кёнигсберге книгу «Кадмиология или история красильного кобальта». В ней он обобщил все известные ученым на 1756 г. знания о висмуте, кадмии и кобальте: исторические сведения; сведения об их свойствах; минералах и о рудах, в которых они встречаются; о месторождениях этих металлов и их металлургии. В первой части книги Иоганн Леман написал, что, насколько ему известно, до настоящего времени в России месторождений красильного кобальта еще не найдено (Lehmann, 1761: P. 12—13).

В середине 70-х гг. XVIII в. «Кадмиологию» И. Г. Лемана, по заданию Ученого собрания Горного училища, перевел на русский язык друг А. М. Карамышева — обербергмастер Берг-коллегии, преподаватель иностранных языков и переводчик Горного училища Иван Иванович Хемнитцер (1745—1784). Книга сопровождалась обширными комментариями, выполненными И. И. Хемнитцером, и была опубликована в 1778 г. под названием «Кобальтословие, или описание красильного кобальта» (Леман, 1778).

Это книга отличалась от оригинальной книги Иоганна Лемана. Она была дополнена новыми сведениями о рудах кобальта, висмута и кадмия, полученными горняками, минералогами и металлургами за 20 лет, прошедших со времени написания «Кадмиологии». В переводе И. И. Хемнитцером также были убраны устаревшие сведения.

В первой части «Кобальтословия» в комментарии к словам Иоганна Лемана, что в России неизвестен красильный кобальт, Иван Иванович Хемнитцер привел описание открытого А. М. Карамышевым месторождения эритрина: «Но ныне он уже отыскан при Умбской серебряной копи, разстоянием от Медвежьяго острова в 30 верстах, Г: Обер Бергмейстером Карамышевым, который сообщил о сем Кобальте следующее: *Кобальтовый мягкий баканнаго¹ цвета обмет, или плесень*; называется так же и *Кобальтовыми цветами* (Кронст: § 246, I)². Состоит из Кобальтовой извести, смешанной с мышьяшною землею. Находился в Ройменской ширфовке в N: 1, не глубоко от поверхности земляной в рудной жиле, состоящей из известнаго шпата с кварцовыми гнездами, коя жила содержала в себе мелкий свинцовый блеск с серным и медным колчеданом: *Обмет* налетелой, и сидит на трапповой породе, вмешанной в жилу. Сия ширфовка лежит в Архангелогородской губернии, в Двинском уезде, при Белом море около Умской волости, разстоянием от Умской деревни на SO почти в двух верстах, на называемом Роймском наволоке, в середине высокой горы, которая началась от самого морского берега на SW, и соединяется в том же месте с другими горами, состоящими из горноваго камня³ (Кронст: § 260, I), смешанного с трапповою породою (Кронст: § 265). Жилу, как уже вышеупомянуто, составлял известный шпат, простирающийся с востока на запад, идущий лонглегер⁴, и падающий с полдня на север, на 74 градуса от дневного горизонта. Со стороны упомянутого наволока облегли: с восточной, морская Роймская губа; с полуденной, открытое Белое море; с западной, река Умба; с северной, Умская волость. Разстоит в прочем сия ширфовка от Роймской губы на сто сажен, от открытаго моря на полверсты, а от реки Умбы, прямо через наволоку, версты на полторы. По простиранию жилы учинена разработка в трех местах, из коих: N: 1. Разработан в длину на три, в ширину на одну, в глубину на пять сажень; в сем-то номере находился Кобальтовый обмет, глубиною с поверхности на 1½ аршина⁵, и показывался до 1 сажени в глубь, но потом совсем пресекался. Отступя от N: 1 на семь сажен по жиле на восток, бита была ширфовка N: 2, в которой хотя жила с свинцовым блеском и была, но Кобальтова признака не имела, что и с N: 3 случилось, который был разработан так же по жиле, на девять сажен разстоянием от N: 1 на запад. Жила с поверхности была шириною ¼ аршина, но чем глубже работа продолжалась, тем она уже становилась, так что на 3 саженьях вглубь была уже она только в 1 вершок шириною, а на 4½ саженьях со всем выклинилась. Свинцовая серебросодержащая руда находилась в ней сперва толщиною на 1½ вершок, а потом малыми гнездами, и перемешивалась с серным и медным колчеданом, наконец со всем и с жилою исчезла. *Сей рудный прииск найден был Архангелогородской губернии, Кольскаго уезда, Кандаляжской волости крестьянином Филипом Полежаевым, и объявлен в 1772 году, а разработка настоящая учинена 1773 года Г: Бергмейстером, что ныне Обер Бергмейстер, Александром Карамышевым, который и первые кобальтовые штуфы, испытав, прислал* (курсив. — М.П.). Сей кобальтовый признак по справедливости должно почесть первым кобальтовым прииском в России; ибо, сколько теперь известно, еще нигде в империи Кобальта не обретено, хотя и не должно сомневаться, чтоб онago в России не находилось, но скрыт в земных недрах, или от незнания пренебрежен, яко пустая горная порода, что и в Немецкой земле за сто лет делано было. Вышеупомянутая высокая гора, где в предгории Кобальт находился, тем ученому свету особливо известна, что господин Профессор Пиктет, по случаю последнего прохождения Венеры чрез Солнце,

¹ Розового цвета.

² Здесь и далее по тексту цитаты (Кронст...), это ссылка на «Минералогию» (Cronstedts, 1770) учителя А. М. Карамышева, профессора Уппсальского университета, шведского химика и минералога А. Ф. Кронштедта, открывшего в 1751 г. металлический никель.

³ Горновой камень — тальк-хлоритовый сланец.

⁴ В виде длинных таблиц, от старонемецкого: *long* — длинный; *leger* — паркет.

⁵ 1 аршин = 0.7112 м, 1 сажень = 3 аршина = 2.1336 м, 1 вершок = 4.445 см.

чинил в построенной нарочно для того на сей горе обсерватории, свои Астрономические наблюдения. Так же отыскан Кобальт череповатый⁶ в Барнаульском ведомстве по реке Чумышу, и делают тамо синее из него стекло; о чем сказывал мне Г: Обер Бергмейстер Качка⁷» (Леман, 1778: С. 20—24).

ДЕЛО 1769—1770 гг. «О ПРИИСКАНИИ РУД НА МЕДВЕЖЬЕМ ОСТРОВЕ И ДРУГИХ МЕСТАХ БЕЛОГО МОРЯ»

В вышеприведенной цитате из «Кобальтословия» сказано, что рудную жилу на Ройменском наволоке обнаружил крестьянин Кандалакшской волости Филипп Полежаев и об этом он объявил в 1772 г., а А. М. Карамышев разведку жилы проводил в 1773 г. Данное сообщение содержит не очень исторически достоверные сведения.

Впервые эта жила на мысу Ройменский наволок около села Умба была обнаружена в 1736 г. во время работы Медвежьеостровского серебряного рудника, обер-бергмастером и руководителем этого рудника, Конрадом де Травесом. Тогда же была выполнена и ее первая разведка, окончившаяся неудачей. Конрад де Травес уведомлял Генерал-Берг-Директориум, что при проходке разведочного шурфа добыто всего лишь 6 пудов чистой блеклой руды, а при углублении шурфа свыше 1.5 сажений, он вошел в большую и очень глубокую пропасть, в которую провалились и погибли горняки. Далее он сообщал, что поскольку блеклой руды на забое оказалось мало и при проходке шурфа погибли горняки, чтобы избежать дальнейших несчастных случаев, работы на жиле прекращены (Петровский, 2021: С. 29). Медвежьеостровский серебряный рудник, эксплуатировавшийся с 1734 по 1740 г., был окончательно ликвидирован в 1741 г. (Петровский, 2022). В бурное время дворцовых переворотов в Петербурге о нем забыли, но не забыли жители Поморья и продолжали искать на Беломорском побережье Русской Лапландии серебряную руду.

Повторно серебросодержащая рудная жила на Ройменском наволоке была обнаружена жителем села Кандалакша Филиппом Полежаевым не в 1772 г., как сказано в «Кобальтословии», а в июле 1768 г. Ф. Полежаев уведомил о своей находке Архангелогородского губернатора Андрея Егоровича Головцына. В своем «объявлении» он также указал, что на найденной им жиле имеются следы старинных «ломок руды», поэтому он и взял отсюда образцы руд, хотя и не знает, что это за руды. С этого «объявления» и началось дело 1769—1770 гг. «О приискании руд на Медвежьем острове и других местах Белого моря», хранящегося в фонде 19 «Финансы — коллекция Государственного архива Российской империи» Российского государственного архива древних актов (РГАДА).

А. Е. Головцын, после получения «объявления» Ф. Полежаева и приложенных к нему образцов руды, в свою очередь, собрал все известные в Архангельском городе сведения, как о добыче руды на Медвежьем острове, так и о рудных богатствах Поморья. Также в присутствии А. Е. Головцына бывшим маркшейдером Медвежьеостровского рудника Христианом Кондратием был выполнен анализ собранных Филиппом Полежаевым образцов руды. Затем А. Е. Головцын составил на имя Екатерины II рапорт, который и отправил Петербург 31 января (11 февраля) 1769 г. В своем рапорте он привел все полученные им сведения и высказал предложение, чтобы Берг-коллегия, если императрица это соизволит, возобновила добычу серебра на Медвежьем острове и Ройменском наволоке, поскольку у него самого нет для этого ни финансовых, ни людских возможностей. Приведем этот важный и интересный исторический документ полностью:

*«Всперсвелейшей державнейшей Великой Государыне Императрице самодержице
всероссийской государыне всемилостивейшей архангелогородского губернатора
Головцына всеподданнейший рапорт.*

Кольского уезда села Кандалакши крестьянин Филип Полежаев прислал ко мне объявление, что в минувшем июле месяце был он Двинского уезда в Умбской волости

⁶ Минерал *глаукодом* (Co, Fe)AsS.

⁷ Гавриил Симонович Качка (1730—1818).

и по народному о имевшейся на Умбском наволоке серебряной руде разговору для лутчаго об оной знания, быв на том наволоке, нашел серебряной руды жилу в разстоянии от Умбы две версты между Умбою рекою и Карабельною губою, которой жилы как в ширину, так и в длину есть немало; а руды во оной жиле ширины четверти три аршина, а глубины познать не можно, на коем наволоке леса еловые и березовые и приезжая большими судами стоять безопасно можно. Да в Кольском уезде миновав село Порьегубу, на наволоке обыскана им же рудная жила а медная ль оная или другова какова рода, того он не знает, но только видно, что и напредь сего та жила ломана, и руда доставана была почему из обоих тех мест сколько можно было имевшим при себе молотом руд и он достал и ко мне на пробу прислал. И тем рудам бывшим здесь при рудокопных заводах саксонской нации маркшейдером а ныне в городе Архангельском жительствующим публичным нотариусом Христианом Кондратием, которой до долговременному своему при рудокопных делах упражнению знание имеет, учинена по искусству горному чрез огонь при мне проба, и по той ево пробе оказалась первая — свинцова с серебром, называема свинцовой глянц⁸, с белым шпатом и кварцем, смешена с блендой⁹, а вторая — медная с серебром, называемая блейсилберер¹⁰, с белым шпатом, смешана с блендой же, чему им и записка учинена, которую в оригинале на высочайшее Вашего Императорского Величества рассмотрение всеподданнейше поднести дерзновение беру.

Да того ж села Кандалакши крестьянин Афонасей Полежаев же объявил мне, что он знает серебряной руды жилу в разстоянии от Кандалакши в 20 верстах при вараке, называемой Гремяхе, и в развалившейся той жилы щеле видны были мяхкие два прута, о чем покойной отец ево ему сказывал, что оные тянуты были, но как гнутца, а не ломятца, вытянуть невозможно было. Да от той же Кандалакши в 60 верстах между Керетью и Кандалакшою ко острову, называемому Великому, над Черною рекою прилегла губа, которой в горе видимы большие и малые камешки цветом светлозеленые, кои, егда в воду положены будут, распускаютца, и являютца из них светлозеленая краска, и как он, так равно и другие того села Кандалакши жители таковые камешки собирают для крашения оконнишних рам и ставней. Но таковых камешков в натуре на пробу он ничего не представил. Сверх же того на Медвежьем острове по прошествии зимы весною и летом с восточной стороны на берегу между мелкими камешками находят Порьегубского села обыватели цельного серебра слитки. Да и он Полежаев, быв на том месте Сороцкой волости с покойным крестьянином Иваном Собинским, у коего он в работе находился, таковые слитки нахаживал и ему Собинскому, отдавал.

В сходственность котораво ево Полежаева о сей последней руде объявления и архангелогородской купец Петр Крылов по верноподданнической к Вашему Императорскому Величеству и отчеству ревности объявил мне, что Сороцкой волости житель Егор Собинский, которой, как мне известно, был Ивану брат, у коего Афонасей Полежаев в работе живал и оному Егору обще с архангелогородцами Федором Чирцовым и Федоров Прядуновым дозволено было по имянному блаженныя и вечнодостойныя памяти государыни императрицы Анны Иоанновны указу обыскивать в Поморье рудные места, назад тому с шесть лет, будучи здесь в городе Архангельском, сказывал ему Крылову в разговорах, что реченного Медвежья острова на восточной стороне выкидывает из моря штуки серебра, которые по обсушении воды между протчим камением он Собинской нахаживал и для просмотра из тех найденных штук ему Крылову одну самородного серебра с камнем отдал, которая у него налицо и состоит; почему он Собинской и примечал, что конечно на той восточной стороне рудной жиле быть надобно, и склонил ево к обысканию той жилы, вспомошествование денежной суммы коей он Крылов тысячу рублей и положил, но за пересечением ево Собинского жизни совершенного окончания не возымело, а тысяча рублей при том на всякие надобности, без чего оботтитца было невозможно, употреблена

⁸ Серебросодержащий галенит (PbS).

⁹ Цинковая обманка, сфалерит (ZnS).

¹⁰ Искажненное немецкое *bleich Silbererz* — блеклая серебряная руда; в данном случае это серебросодержащий *теннантит* (Cu₁₂As₄S₁₃).

без остатка; и вышеписанную серебра штуку, кою он от Собинского получил, тож из данного ему Собинскому с товарищами ево Чирцовым и Прядуновым имянного указа копию ко мне представил, которые копию, руду, тако ж и оставшей от пробы нотариусом Конрадием руды ж к Вашему Императорскому Величеству з здешним прокурором Нарышкиным отправить, а при той Вашему Императорскому Величеству всеподданнейше донести не преминул, что в разстоянии от города Архангелского в 10 верстах за Двиною рекою при реке Заостровке в деревне Валдушке напредь сего были Шаховские плавильные заводы, на коих с 1737 года бывшей генерал-берг-директор Шенберг по данной ему тогда привилегии плавил руды серебряную, медную и свинцовую, которые доставаны были Двинского уезда в Трех островах на Лопарской стороне, а с Медвежьего острова доставанную серебрянную руду, о которой вышеписанные Полежаев и Крылов ныне объявляют, что между камнем находят слитки серебра, отправлял он Шенберг неплавленную в кабинет Ея Императорского Величества. Но как оное рудное дело Шенбергом производилось и чего для и по каким резонам оставлено, о том по губернской канцелярии никакова знания нет, ибо была при нем особливая здесь кантора, а о сем я только по любопытству своему чрез вышеписанного маркшейдера Конрадия, которой в точном ево тогда ведении при том деле состоял разведать мог.

Да Двинского уезда ведомства Сумского острога в деревне Войце рудокopная яма¹¹ более тридцати лет в действии состоит, из которой находящиеся ведомства берг коллегии горные служители достают золотую и медную руды, и в которой работе употребляют крестьяне приписные к Петровским заводам и по вынятии из той ямы руды, очищая, отправляют для сплавления в Олонецкой уезд на Петровские заводы в разстоянии от Войцы с триста верст. А оная яма, откуда помянутые руды достают, глубиною до семидесяти сажень, из коей воду выливают насосами, но какая от того польза происходит, о том государственная берг-коллегия известна.

Но как означенная яма весьма глубока и воду из оной выливают насосами, а не машиной, каковые в Венгрии и в прочих рудокopных глубоких ямах на выливание воды употребляют, коими до 24 000 ведер в сутки из ям воды выливаетца, тут нет, то не препятствует ли без выливания машиною воды реченные руды доставать, да и может ли оная яма столько пользы приносить, чтоб таковую машину к тому употребить, и от государственной берг-коллегии чрез искуснейших людей были ль в том чинены достоверные свидетельства, мне совсем то неизвестно. И для того, осмеливаюсь Вашему Императорскому Величеству сим всеподданнейше представить, не соизволите ль Ваше Императорское Величество высочайше повелеть государственной берг коллегии как для описания вышеизъясненных в Умбском наволоке в Порьегубской волости на Медвежьем острову мест и изыскания и свидетельства по искусству точно руд знающих в том деле людей отправить, которые ежели и о находящейся в Войце рудокopной яме пред сим в самую подробность свидетельств чинено не было и ту яму проездом, яко оная от большей лежащей к Умбской волости дороги в стороне только в 80 верстах обстоит, осмотреть бы могли.

А у меня для точного вышеобъявленных показанных вновь крестьянами Полежаевыми и купцом Крыловым мест обыскания и описания по горному искусству людей и подлежащих инструментов, равно же и денег на то нет, а чтоб поморских мест и всей Архангелогородской провинции жители, есть ли где рудные жилы имеютца, не тая и не опасаясь ничего, об оных объявляли мне, подтверждение от меня учинено.

Всемилоушейшая государыня Вашего Императорского Величества всеподданнейший и всенижайший раб

Егор Головцын

Архангельский город

Генваря 31 дня 1769 году»¹².

Рапорт А. Е. Головцына заинтересовал Екатерину II, и уже 17 (28) февраля 1769 г. статс-секретарь императрицы Сергей Матвеевич Козьмин (1723—1788) переслал его

¹¹ Воицкий медно-золотой рудник.

¹² РГАДА Ф. 19. Р. XIX. Оп. 1. Ед. хр. 109. Л. 1—6 об.

президенту Берг-коллегии графу Аполлосу Эпафродитовичу Мусину-Пушкину (1725—1771), сопроводив его письмом, в котором от имени Екатерины II Берг-коллегии повелевалось рассмотреть возможность возобновления добычи серебра на Медвежьем острове и возможность восстановления Шаговского завода частными лицами¹³.

После получения письма от С. М. Козьмина А. Э. Мусин-Пушкин озаботился поиском частных лиц, которые согласились бы «своим коштом» восстановить рудник и завод. В апреле 1769 г. верхотурский купец и заводчик Василий Походяшин, совместно с калужским купцом Андреем Губкиным, «образовав компанию», передали в Берг-коллегию на имя Екатерины II «Прошение с экстрактом», чтобы им «всемилоостивейшее повелели пожаловать сей промысел»¹⁴. Данное прошение 26 мая (6 июня) 1769 г. А. Э. Мусин-Пушкин переслал статс-секретарю С. М. Козьмину, сопроводив его письмом, в котором писал: «В согласие высочайшего Ея Императорского Величества повеления, прописанного в письме Вашем ко мне от 17 числа февраля сего года, о заведении рудопрмышленичьей компании удалось мне согласить к заведению онаго промысла около Архангельскаго города и в других местах людей, сколько мне об них известно, надежных, которые и прозбу к Ея Императорскому Величеству с приложением своих кондициев мне отдали, которую при сем и прилагаю»¹⁵. Далее Аполлос Эпафродитович высказал свое мнение о том, что прежде чем заключать договор с купцами, необходимо более подробно изучить «горные и плавильные обстоятельства», связанные с Медвежьеостровским рудником и Шаговским заводом, «как того нынешнему государственному положению соображения требуют»¹⁶. Екатерина II, опираясь на мнение А. Э. Мусина-Пушкина, договор с купцами Походяшиным и Губкиным не заключила.

Берг-коллегия же занялась сбором информации о Медвежьеостровском руднике и прилегающих рудных местах, и к 23 февраля (6 марта) 1770 г. подготовила, «собрав сколько нашлось по берг-коллегии, и по сведениям от бывших там работников и оковых людей всех тех мест и других бывших там рудных работ и приисков прежнего и нынешняго оных состояния» для императрицы «Рапорт с экстрактом и мнением президента Берг-коллегии графа А. Е. Мусина-Пушкина»¹⁷. В «рапорте» была представлена история работы Медвежьеостровского и Воицкого рудников, Лапландского и Шаговского заводов; рассмотрены причины прекращения работы серебряного и медного рудников в Лапландии и Шаговского медного завода. Увы, объем статьи не позволяет привести этот интересный и многостраничный документ. В «мнении», приложенном к рапорту, А. Э. Мусин-Пушкин предлагал, исходя из собранных им сведений, ликвидировать Воицкий рудник, «уничтожа оной бесплодный рудник, которой сначала беспорядочно зачат», как убыточный, и возобновить работу Медвежьеостровского рудника, и не частными лицами, а казенными горными людьми, определив на Медвежий остров работников Воицкого рудника. Но, кроме того, он считал, что прежде необходимо организовать экспедицию на Медвежий остров и «прочие рудные места», чтобы «осмотреть точность мест, таковы ли оныя, как мне об оных сказано». К рапорту была приложена, составленная Берг-коллегией, карта с расположением в Кандакашском заливе Белого моря «мест рудных признаков» (рис. 1 и 2).

Тем не менее, несмотря на положительную реакцию императрицы на данный «рапорт», экспедиция Берг-коллегии к местам старинных горных разработок в Русской Лапландии, предложенная А. Э. Мусиным-Пушкиным, так и не была организована, и на то были свои объективные причины.

¹³ Там же. Л. 10.

¹⁴ Там же. Л. 20—26 об.

¹⁵ Там же. Л. 27.

¹⁶ Страна находилась в состоянии войны с Турцией (русско-турецкая война 1768—1774 гг.). Екатерина II объявила войну Турции 18 (29) ноября 1768 г. В середине (конце) января 1769 г. крымские татары совершили набег на Новороссию, а в начале марта 1769 г. начались первые активные военные действия русской армии.

¹⁷ РГАДА Ф. 19. Р. XIX. Оп. 1. Ед. хр. 109. Л. 11—19.



Рис. 1. Карта, составленная Берг-коллегией к «Рапорту с экстрактом и мнением президента Берг-коллегии графа А. Э. Мусина-Пушкина на имя Екатерины II»¹.

Fig. 1. Map compiled by the Berg College for the “Report with an extract and opinion of the President of the Berg College, Earl A. E. Musin-Pushkin, addressed to Catherine II”

В легенде² к карте написано: «Чертеж Белого моря с лежащим на нем Медвежьим островом в Порьегубском заливе, на котором находилось на предь чего натуральное серебро и признаки свинцовых и серебряных руд, а в которых местах на том Медвежьем острове и в протчих окая лежащих местах его натуральное серебро и признаки находились означить по сему».

¹ РГАДА Ф. 19. Р. XIX. Оп. 1. Ед. хр. 109. Л. 28.

² Комментарии к оригинальной легенде сделаны исходя из содержания «Рапорта с экстрактом» А. Э. Мусина-Пушкина и описания рудника, выполненного Конрадом де Травесом.

1. Первая и вторая шахты, в которых добывались натуральное серебро и серебряная руда, находились и «простираение свое имели с вельми добрым признаком» (обе шахты расположены на Медвежьем острове. Первую Мусин-Пушкин ошибочно называет «Надежда рудник», в действительности согласно плану, составленным Конрадом де Травесом, эта шахта «Двухглавый Орел»³ с 5 штольнями⁴ и глубиной 15 сажен. Вторую Мусин-Пушкин называет «Щастие», в действительности это шахта «Надежда» глубиной 4 сажени; расстояние между шахтами 10 сажен; обе шахты вскрывали одну и ту же рудную жилу на берегу моря, кроме самородного серебра добывалась «глянцовая серебряная руда» — минерал *серебряный блеск* или *аргентит* (Ag_2S); согласно В. М. Севергину, «глянцовая или стекловатая руда» — это обычная серебряная руда Медвежьего острова (Севергин, 1798; С. 81). — М.П.). 2. Третья шахта — «в ней признак простираения с доброю надеждою» (это первая и самая знаменитая шахта Медвежьего острова — «Дай Бог Счастья», ее глубина 30 сажен, и в ней пройдено 6 штолен. У Мусина-Пушкина названа «Орел». Здесь также добывались самородное серебро и аргентит. — М.П.). 3. Шурф — «в нем значивался доброй признак и чего доказывалось, что та жила с первою согласна, но лежит во вне острова» (в жиле самородное серебро и «блейчглянцовая руда» — *блеклый блеск*, или *блеклая руда*, также является обычной серебряной рудой Медвежьего острова (Севергин, 1798; С. 87). — М.П.). 4. «Признак серебряной руды, которой тогда еще был не разведан за зимним временем» (жила расположена на острове Малый Седловатый, руда «блейчглянцовая». — М.П.). 5. «Рудоискателями найдено натуральное серебро в 3-х шестах⁵ от номера 3, не работано за зимним же временем» (жила расположена на Медвежьем острове. — М.П.). Около оных лежащая признаки». 6. «На Хедо острове разстоянием от Медвежьего острова в $1\frac{1}{2}$ версты» (шахта с двумя штольнями глубиной 10 сажен, руда «блейчглянцовая». — М.П.). 7. На прямом грунте в урочище Пердуниха (шурф на жиле с «глянцовой рудой». — М.П.). 8. На Которанском наволоке» (шурф на жиле с «глянцовой рудой». — М.П.). 9. «В Кандалашском заливе на Которанском его наволоке» (шурф на жиле с «глянцовой рудой». — М.П.). 10. На Еханданском мысу (шахта глубиной 10 сажен на жиле с «блейчглянцовой рудой», собственного названия не имеет. — М.П.). 11. «Близь Умбской обсерватории от Медвежьего острова в 30 верстах» (на Ройменском наволоке шурф глубиной $1\frac{1}{2}$ сажени, пройденный по жиле содержащей «блейчглянцовую руду смешанною с *светлокрасною серебряной рудою*»; светло-красная серебряная руда — *прустит* (Ag_3AsS_3), обычная руда Медвежьего острова (Севергин, 1798; С. 87). — М.П.).»

³ РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 3. Ед. хр. 2027. Л. 6; РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 3. Ед. хр. 2030. Л. 235.

⁴ В современном понимании на Медвежьеостровском руднике нет штолен, а только штреки, поскольку ни одна из выработок не имела выхода на дневную поверхность. Но в оригинале XVIII в. написано — штольни.

⁵ Шест — старорусская мера длины равная 10 казённым сажням, или 21.366 м, соответственно 3 шеста ≈ 64.10 м.

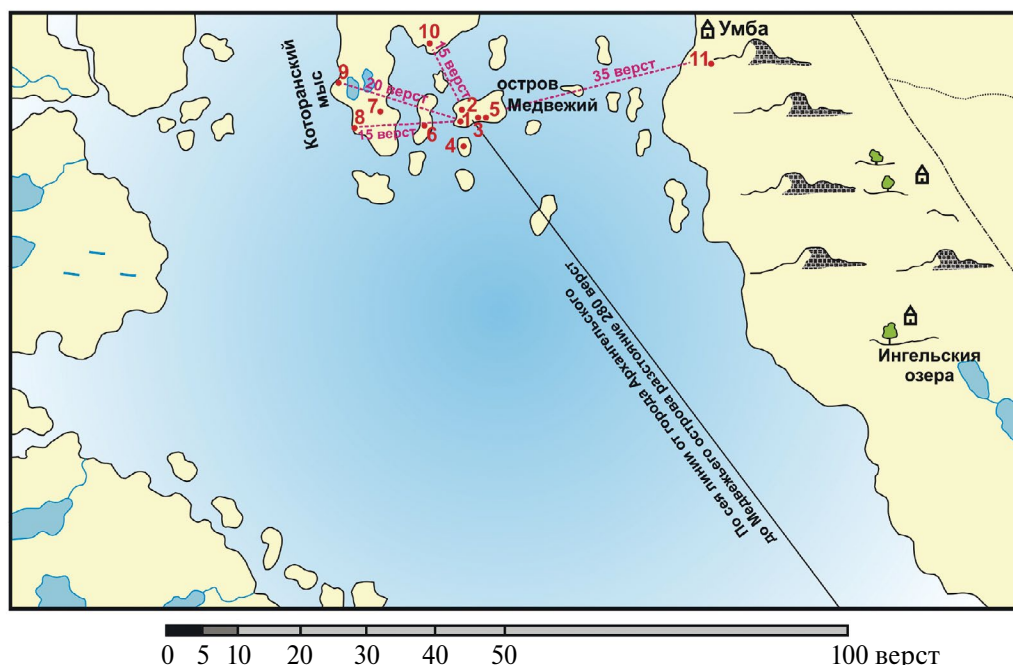


Рис. 2. Увеличенная и реконструированная вырезка из карты, приведенной на рис. 1. Условные обозначения см. рис. 1.

Fig. 2. Enlarged cutout from the map shown in fig. 1. For symbols, see fig. 1.

РЕВИЗИОННАЯ ПОЕЗДКА М. Ф. СОЙМОНОВА В ОЛОНЕЦКИЙ ГОРНЫЙ ОКРУГ В 1772 Г. И ЕГО ПРЕДЛОЖЕНИЕ ОБ ОРГАНИЗАЦИИ ЭКСПЕДИЦИИ

О серебряном руднике Медвежьего острова забыли до более благоприятного 1773 г. Времена были беспокойными: шла русско-турецкая война; осенью 1770 г. в России началась эпидемия чумы, пик которой пришелся на июль–ноябрь 1771 г. и вылился осенью этого же года в «чумной бунт». Но главной причиной, отвлекшей Берг-коллегию от других забот, стало кижское восстание приписных крестьян Олонецкого горного округа, начавшееся в конце 1769 г. и продлившееся до середины весны 1771 г., когда его удалось подавить воинской командой под началом вице-президента Мануфактур-коллегии генерал-майора Д. Г. Лыкошина (Кижское... 1977). В эскалации этого конфликта важную роль сыграла политика А. Э. Мусина-Пушкина, не желавшего идти на уступки крестьянам и арестовавшего в марте 1770 г. челобитчиков от Олонецких горных людей. А в скором времени после подавления восстания, 29 июня (10 июля) 1771 г., А. Э. Мусин-Пушкин умер, и заниматься проблемой возрождения горных заводов Севера России довелось совершенно другим людям.

Организация экспедиции А. М. Карамышева в Русскую Лапландию связана с деятельностью нового президента Берг-коллегии Михаила Федоровича Соймонова (1730–1804) по ревизии Олонецких заводов после кижского восстания. Соймонов был назначен новым президентом Берг-коллегии в самый разгар эпидемии чумы. Именной указ от 27 августа (7 сентября) 1771 г. гласил: «...поручено главное правление Берг-коллегии нашего Сената обер-прокурору Михайле Соймонову на таком основании, на каком был покойный президент оныя коллегии граф Мусин-Пушкин, и жалованье ему производить по сему месту»¹⁸.

Отчет особой следственной комиссии во главе с Д. Г. Лыкошиным, расследовавшей причины произошедшего в Олонецком горном округе «непослушания и возмущения», свидетельствовавший о «худом состоянии» Олонецких заводов, царящей там «чрезвычайной дороговизне» и о «сущем изнеможении тамошних крестьян и мастеровых людей», был рассмотрен в Берг-коллегии 18 (29) ноября 1771 г. На этом заседании было составлено заключение Берг-коллегии, в котором Сенату предлагалось, чтобы в Олонецком горном округе привести заводы в порядок, упорядочить цены на поставку угля, ввести поощрения за открытие руды, создать хлебные магазины, организовать привоз и продажу хлеба без перекупщиков и отдать все заводы в ведение Берг-коллегии¹⁹. Сенат заслушал отчет и заключение на заседании 7 (18) декабря и в своем решении, признал работу следственной комиссии и заключение Берг-коллегии удовлетворительными. Этим же решением Сената следственная комиссия была распущена, и было признано необходимым для ревизии Олонецких заводов командировать на них М. Ф. Соймонова. Михаил Федорович, «взяв с собой из Берг-коллегии горных чинов, кого за потребно разсудит», был обязан осмотреть «не токмо известные отныне медные, железные и других металлов рудники, но и те, еслиб вновь оказались, таким образом, чтобы испытав единожды совершенно состояние их, иметь прямое заключение с какою пользою употреблять возможно... приохотить и приучить рудоискателей, чтоб они о приисканных ими рудниках объявляли в казну а не партикулярным людям». М. Ф. Соймонову также предписывалось «отрешить от службы» в заводской Петровской канцелярии всех старых служителей «не оставя из прежних никого» и «определить к должностям способных и надежных людей», и в целом «соединенным усилием» умножить «заводское действие» (Полное собрание... 1830. С. 392–395).

¹⁸ РГАДА Ф. 248. Оп. 44. Ед. хр. 3902. Л. 536.

¹⁹ РГАДА Ф. 248. Оп. 44. Ед. хр. 3904. Л. 4–6 и 37–73.

23 декабря 1771 г. (1 января 1772 г.) М. Ф. Соймонов предложил Берг-коллегии список из 15 «горных обер- и унтер-офицеров» для командирования на Олонецкие заводы, и вторым в этом списке значился опытный маркшейдер «капитан-поручичья ранга» Александр Матвеевич Карамышев²⁰, накануне вернувшийся в Россию после обучения в Швеции и 15 (26) декабря при вступлении на государственную службу принесший «клятвенное обещание». Из Петербурга Михаил Федорович и сопровождавшие его горные офицеры отправились в Петрозаводск в начале января 1772 г. (более точная дата неизвестна), а 16 (27) января они приступили к осмотру Олонецких Петровских заводов. Маркшейдер А. М. Карамышев и бергтешворены Александр Никитич Гладков (1747—?) и Алексей Иванович Шурлин (1747—1796) были определены М. Ф. Соймоновым для подробного осмотра и изучения работы рудников. Как позже писал в своей автобиографии Михаил Федорович (она была написана в 1803 г., а опубликована в 1887 г. внучатым племянником Михаила Федоровича М. В. Соймоновым. — М.П.): «В продолжение же двух месяцев бытности Соймонова на Петровском заводе отправленные от него в четырех кадрилях горными офицерами с рудокопщиками приискано и раскрыто до 40 медных и железных рудных жил, а в Воицком руднике разчищено прежнее положение богатой медной руды, содержащей по местам и самородное золото в кварцевом камне иногда и нарочитаго веса кусками (как видим, Мусин-Пушкин был не прав, считая Воицкий рудник убыточным. — М.П.)» (Михаил Федорович... 1887). После своего возвращения в Петербург, М. Ф. Соймонов 23 марта (3 апреля) 1772 г. представил А. М. Карамышева, А. Н. Гладкова и А. И. Шурлина, «за отменное усердие и искусство свое», к повышению в чине. Таким образом, эти три горных офицера, пробыв всего лишь два месяца на Олонецких горных заводах, проявив свою энергию и знания, стали бергмастерами (Раскин, Шафрановский, 1975).

Во время пребывания в Петрозаводске Михаил Федорович допросил о рудах Медвежьего острова и Ройменского наволока рудоискателя Филиппа Полежаева, присланного, по требованию М. Ф. Соймонова, Архангелогородским губернатором А. Е. Головцыным в Канцелярию Олонецких Петровских заводов в феврале 1772 г..²¹ Отсюда становится понятным, почему в «Кобальтословии» указано, что Полежаев объявил о своей находке серебряной руды на Ройменском наволоке в 1772 г. — М. Ф. Соймонов и А. М. Карамышев лично опрашивали Филиппа Полежаева в феврале 1772 г., а всех исторических нюансов И. И. Хемницер не знал.

Особый интерес для нас представляет отчет о проделанной работе на Олонецких заводах²², переданный, после возвращения в Петербург, М. Ф. Соймоновым в Сенат, и заслушанный на заседании Сената 25 апреля (6 мая) 1772 г. В отчете для нашей темы наиболее важной частью является документ, разработанный М. Ф. Соймоновым и Д. Г. Лыкошиным и озаглавленный «Мнение о размножении Олонецких заводов». В нем авторы высказались о необходимости организации разведочной экспедиции Берг-коллегии летом 1773 г. к местам старинных горных разработок на Медвежьем острове: «Сколь много изобилуют здешние края металлами, в первых, то доказывает великое число прежних приисков серебряных, медных и железных руд, так и ныне вновь открытые и примеченные свинцовых серебросодержащих руд 10 и медных 24 жилы и весьма богатое почти во всех, а особливо в медных рудах не только собственное, но и золотого металла содержание; во вторых, положение ж здешних гор, непрерывными цепями связанных и начиная от самого Воицкаго рудника до Белого моря и до островов Медвежьих простирающихся, откуда самородное прежде серебро привозилось и теперь всемерно довольно еще находитца и протяжение там открытых прежде

²⁰ РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 2. Ед. хр. 1325. Л. 6—7.

²¹ РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 2. Ед. хр. 1323. Д. 13.

²² РГАДА Ф. 248. Оп. 44. Ед. хр. 3904. Л. 139 (рапорт), Л. 140—166 (экстракт), Л. 167—173 (мнение), Л. 174—185 (доклад).

и ныне видимых жил, клонящихся обыкновенно на главные румбы и самая внутренность гор, составленная из наилучших кварцов и шпатов, проросшая во многих с поверхности местами асбестом или каменным льном и негде кристалльными друзами, по всем горным правилам подает всесовершенную надежду в будущее лето открыть великие рудные жилы или гнезда (курсив. — М.П.)»²³.

Несмотря на высказанное Берг-коллегией Сенату предложение, организовать разведочную экспедицию на Медвежий остров летом 1773 г., М. Ф. Соймонову не удалось. Возможно, это связано с тем, что в военное время, в первую очередь, острой была другая проблема — восстановление и приведение в порядок Олонецких заводов, где уже были открыты новые месторождения и были ясны перспективы по добыче руды, чтобы «принести желаемые казне плоды». Медвежий же остров был призрачной перспективой, основанной только лишь на исторических сведениях, на сообщении Филиппа Полежаева и двух отобранных им образцах руды. Правительство, по-видимому, не пожелало тратить деньги на экспедицию с не очень ясными результатами. Но здесь вмешался случай в виде Академии наук, и экспедицию в Русскую Лапландию все-таки удалось отправить накануне зимы — в октябре 1773 г.

ЭКСПЕДИЦИЯ А.М. КАРАМЫШЕВА В РУССКУЮ ЛАПЛАНДИЮ В 1773—1774 ГГ.

Александр Матвеевич Карамышев, после возвращения из поездки на Олонецкие заводы, в апреле 1772 г. был отправлен на Урал с поручением М. Ф. Соймонова изучить постановку дела и причины малой производительности местных золотых приисков (Раскин, Шафрановский, 1975). На Урале А. М. Карамышев пробыл около года, а весной 1773 г. был отозван М. Ф. Соймоновым в Петербург и уже оттуда отправлен в Петрозаводск, где полным ходом шли работы по реконструкции Олонецких заводов и их рудников.

Когда А. М. Карамышев находился на Урале, академик Иван Иванович Лепехин (1740—1802), во время своей экспедиции на Европейский Север России в 1771—1772 гг., в июле 1772 г. по рекомендации А. Е. Головцына посетил и осмотрел шахты Медвежьеостровского рудника и рудную жилу на Ройменском наволоке, там же он собрал большую коллекцию серебряных руд. Эту коллекцию, доставленную в Петербург в начале октября солдатом Иваном Горюшковым, на заседании Конференции Академии наук, проходившем 8 (19) октября 1772 г., было решено передать для изучения академику Каспару Фридриху Вольфу (1734—1794) (Протоколы... 1900. С. 70). Сам же И. И. Лепехин в сопроводительном рапорте писал: «В 80 верстах от Кандалакши над Порье губою лежит Медвежий остров, который, как известно, славен серебряными промыслами; бывшие на нем серебряные копи с лишком за 30 лет оставлены. Мы его положение с возможным рачением осматривали и думаю, что еще не все из него сокровища исчерпаны. Я многожды от окольных жителей слыхал, что некто сорочинской поморянин, Собинской прозываемой, после оставленной казенной работы участные свои на острове имел промыслы и нередко нахаживал слитки серебра в щебеню восточной стороны вараки; о чем ныне и Государственной Берг-Коллегии небезызвестно. Итак есть ли сочтено будет, что остров сей стоит дальнейшей попытки, надобно будет поперешную прокопать проходную, через что может быть внутренние жилы вновь окажутся. Верстах в 30 от сего острова на реке Умбе в Ройминском наволоке саженьях во 100 от той горы, на которой поставлена была Умбская обсерватория, в кварцовой прожиле оказываются признаки серебристой руды с медною помаскою, также и в Хендалакском наволоке в одной версте от устья реки Умбы близ самой воды, в куй-пагу

²³ Там же. Л. 172.

только жилу видеть можно, а в прибылую воду вся жила покрывается, которые в императорскую Академию Наук при сем посылаются» (Таранович, 1934).

Академик К. Ф. Вольф, исследовав образцы представленных руд, сделал заключение о перспективности добычи серебра в Русской Лапландии. 23 августа (3 сентября) 1773 г. конференция Академии наук постановила передать заключение К. Ф. Вольфа в Берг-коллегию²⁴ (Протоколы... 1900. С. 98). Мнение Академии, изучившей реальные образцы разнообразных руд из Русской Лапландии, было весомым аргументом для Сената в пользу организации разведочной экспедиции на остров Медвежий: сразу же нашлись деньги, а в сентябре был сформирован отряд из унтер-офицеров и рудокопщиков Олонецких заводов²⁵. Экспедицию возглавил А. М. Карамышев, а в помощь ему были приданы три унтер-шихтмейстера: Александр Евдокимович Яковлев (брат его жены), Андрей Федорович Дерябин²⁶ и Григорий Никифорович Петров. О том, как проходила экспедиция, и каковы были ее результаты, в фондах Берг-коллегии документов нет, почему так произошло, я расскажу позже. В настоящее время единственным известным источником о самой экспедиции являются воспоминания жены А. М. Карамышева — Анны Евдокимовны (в девичестве Яковлевой, а по второму мужу Лабзиной) (Воспоминания... 1914).

Как я уже отмечал выше, в Русскую Лапландию экспедиция А. М. Карамышева отправилась в октябре 1773 г., а когда более точно, остается неизвестным. Но в любом случае отправка экспедиции даже в первой половине октября по старому стилю, — в Карелии это предзимье, в Лапландии начало зимы, а на Белом море период сильных осенних штормов, — время не самое лучшее. В своих воспоминаниях Анна Евдокимовна писала, что до Медвежьего острова они плыли на корабле по Белому морю, при этом заезжали на Соловецкие острова «к Соловецким чудотворцам». До моря же они добирались на лодках по рекам и только в одном месте на протяжении 12 верст им пришлось идти пешком и перетаскивать лодки по суше, и все их путешествие от Петрозаводска до Медвежьего острова было не легким (Воспоминания... 1914. С. 45). Исходя из сказанного А. Е. Лабзиной, можно сделать вывод, что их путь пролегал не по «осударевой дороге», где северный участок протяженностью 94 версты от деревни Вожемсалма, расположенной на берегу Выгозера, до пристани Нюхча на Белом море представлял собой сухопутную дорогу для повозок. Скорее всего, из Выгозера они шли по реке Выг до села Сорока (современный Беломорск), где и наняли корабль для поездки на Медвежий остров. Экспедиции А. М. Карамышева повезло добраться до места до того времени, когда замерзнет Кандалакшский залив Белого моря. Почти все время пребывания экспедиции в Лапландии пришлось на зиму (снег на Кандалакшском берегу сходит в апреле — начале мае), а экспедиция продлилась до июня 1774 г. И это время было не легким, им пришлось жить на Медвежьем острове в сырых землянках, где они «спали в мокре». Самой же Анне Евдокимовне выпала участь повара и прачки экспедиции, а ей в то время было 15 лет: «...стиравши сама белье, и варила на всех рыбу. Учитель мой был один старик из работников, который оставался со мной, пока выучил меня всему» (Воспоминания... 1914. С. 45). До схода снега экспедиция не выезжала за пределы Медвежьего острова, а ее основное время было потрачено на попытку осушить старые шахты, составить их планы и изучить вскрытые рудником

²⁴ РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 2. Ед. хр. 1325. Л. 38.

²⁵ РГАДА Ф. 248. Оп. 44. Ед. хр. 3904. Л.

²⁶ Историк и генеалог Б. Л. Модзалевский высказывал мнение, что это будущий директор Департамента горных и соляных дел и Горного кадетского корпуса (Воспоминания... 1914. С. 46—47). Если это так и не существовало в конце XVIII века двух разных выпускников Горного училища — Дерябиных Андреев Федоровичей, то распространенная в исторической литературе дата рождения А. Ф. Дерябина (директора) 2 (13) октября 1770 г. несколько абсурдна и не отвечает действительности, и он был, как минимум, лет на 10 старше.

серебряные руды, но эта работа по полному осушению шахт была тщетной. Горные офицеры сделали машины для отлива воды и все же они «не могли ни в чем успеть, потому что вода натекала из моря» (Воспоминания... 1914. С. 46). Работа экспедиции за пределами Медвежьего острова началась только после схода снега, «и работа была только летом, когда солнце не закатывается, а всегда на горизонте». В начале июня 1774 г. экспедиция покинула Русскую Лапландию и отправилась в Петрозаводск. В день возвращения экспедиции в Петрозаводск, чтобы срочно ознакомиться с ее результатами, домой к Карамышевым пришел начальник Олонецких заводов обер-бергмастер Аникита Сергеевич Ярцев (1736—1819): «По приезде нашему муж мой от дороги хотел отдохнуть, и начальник, бывши ему друг, сам к нему пришел и вместе разсматривали планы, которые сняты были с рудника, и отчеты, как шло дело» (Воспоминания... 1914. С. 46). В этот же день между А. М. Карамышевым и А. С. Ярцевым произошла крупная ссора, ее причиной стал А. Ф. Дерябин, с которым Александр Матвеевич сдружился за время экспедиции и которого решил забрать с собой в Петербург, для того чтобы Андрей Федорович получил образование в открывающемся Горном училище. Аникита Сергеевич был категорически против отъезда А. Ф. Дерябина — ему не хотелось терять хорошего работника. На следующий день А. М. Карамышев был арестован и посажен на гауптвахту, а А. С. Ярцев отправил Соймонову рапорт об аресте Карамышева. На гауптвахте Александр Матвеевич просидел неделю — время необходимое на доставку рапорта А. С. Ярцева в Петербург и получение приказа М. Ф. Соймонова об освобождении А. М. Карамышева. В своем приказе М. Ф. Соймонов распорядился, освободить Александра Матвеевича из под ареста, отдать ему шпагу и отправить в Петербург. Вместе с А. М. Карамышевым должны были быть отправлены в Петербург «серебряные руды (2 ящика) собранные в шахтах на Медвежьем острове и проч., планы рудника и отчеты для хранения в Минералогическом кабинете Горного училища», а также Андрей Федорович Дерябин²⁷. Данное обстоятельство и объясняет причину того, почему в архивах Берг-коллегии отсутствуют какие-либо материалы об экспедиции А. М. Карамышева в Русскую Лапландию — они были доставлены в Горное училище, где, возможно, и сохранились до настоящего времени. По крайней мере, во второй половине XIX в. они там еще были и хранились в Минералогическом музее Горного института, где их в 1867 г. изучал хранитель Минералогического музея Академии наук А. Ф. Гёбель (Helmersen, 1868).

А. С. Ярцев приказал А. М. Карамышеву покинуть Петрозаводск в течение 24 часов и сдать в команду Олонецких заводов находящегося при нем унтер-шихтмейстера А. Ф. Дерябина. Александр Матвеевич сказал Аниките Сергеевичу Ярцеву, что Дерябина у него уже нет, потому что он уже уехал в Петербург, хотя в действительности последний прятался у Карамышевых в платяном шкафу. А. С. Ярцев не поверил Александру Матвеевичу и устроил в его доме обыск — но безуспешный. В итоге Андрея Федоровича Дерябина пришлось выносить из дома и грузить в повозку завернутым в постельное белье, поскольку после неудачного обыска солдаты стояли около повозок и смотрели, что Карамышевы грузят и собираются увозить с собой из Петрозаводска (Воспоминания... 1914. С. 47).

В Петербург Карамышевы и Дерябин приехали 30 июня (11 июля) 1774 г. и поселились у вице-президента Берг-коллегии Михаила Матвеевича Хераскова (1733—1807). Еще когда Александр Матвеевич находился в Петрозаводске, Михаил Федорович Соймонов 26 июня (7 июля) 1774 г., за два дня до официального открытия Горного училища, из числа офицеров Берг-коллегии назначил первых преподавателей его классов. А. М. Карамышев стал преподавателем химического класса, ему же вменялось в обязанность преподавать и металлургию. Распоряжением М. Ф. Соймонова

²⁷ РГАДА Ф. 271. Оп. 1. ч. 2. Ед. хр. 1343. Д. 38.

от 12 (23) августа А. М. Карамышев дополнительно был назначен руководителем минералогического класса и «Кабинета минералов и ископаемых тел» — прообраза Минералогического музея Горного института. В ученики и помощники Александру Матвеевичу были определены четыре унтер-шихтмейстера из Берг-коллегии, среди них был и А. Ф. Дерябин (Воспоминания... 1914. С. 47; Раскин, Шафрановский, 1975. С. 49). А. М. Карамышеву этим же распоряжением предписывалось и «исправлять все пробы минеральным камням, присылаемым от Берг-коллегии», по-видимому, М. Ф. Соймонов полагал, что Берг-коллегия теперь будет проводить химический анализ присылаемых проб не в своей лаборатории, а в Горном училище. Преподавательская деятельность Александра Матвеевича не слагала с него полномочий по деятельности в Берг-коллегии, которую он и «отправлял со всяким старанием», выполняя периодические поручения М. Ф. Соймонова и заведую Минералогическим кабинетом Берг-коллегии; за это он в ноябре 1775 г. был повышен в чине до обер-бергмастера (Раскин, Шафрановский, 1975. С. 51—52).

Став преподавателем Горного училища, А. М. Карамышев проводил в нем и изучение собранных им в Лапландии образцов серебряных руд. Здесь же, в химическом классе училища, он подтвердил «испытанием», как писал в «кобальтословии» И. И. Хемнитцер, и правильность своего открытия кобальтовых цветов в рудной жиле Ройменского наволока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

А. М. Карамышев, к великому сожалению, не опубликовал результаты своих минералогических исследований серебряных руд Русской Лапландии. Он вообще написал очень мало научных работ. Их список, приведенный Н. М. Раскиным и Н. Н. Шафрановским, в который также включены и рукописи, состоит всего лишь из 16 наименований (Раскин, Шафрановский, 1975. С. 131—132). Причем семь из них посвящены не геологическим наукам, а ботанике, сельскому хозяйству, почвоведению... и даже способу избавиться от комаров в помещениях. Если бы И. И. Хемнитцер не привел в «Кобальтословии» сведения, сообщенные ему Александром Матвеевичем о найденных им в рудной жиле на мысу Ройменский наволоке кобальтовых цветах, мы бы вообще не узнали об этом значимом для российской минералогии XVIII в. открытии. Но, без сомнения, важность сделанного открытия понимали как сам Александр Матвеевич Карамышев — ученик А. Ф. Кронштедта и Г. Брандта, так и Иван Иванович Хемнитцер, поэтому сведения о нем и были включены в книгу. Об этом же говорят и слова И. И. Хемнитцера в его обращении М. Ф. Соймонову: «Важность онаго, как в разсуждении стеклянного, так и фарфороваго дела, Вам известна» (Леман, 1768. С. 1).

О других результатах экспедиции, пока не найден отчет А. М. Карамышева, мы можем только предполагать. Но один вывод можно сделать достаточно уверенно. Поскольку Берг-коллегия больше не проводила никаких попыток по возрождению разработки серебряной руды в Русской Лапландии, заключение А. М. Карамышева о перспективности промышленной добычи серебра на Медвежьем острове и прилегающих местах, было отрицательным. Своими исследованиями А. М. Карамышев подтвердил сделанный за тридцать лет до описываемых событий руководителем Медвежьеостровского рудника обер-бергмастером Конрадом де Травесом вывод: руда там «пресеклась».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воспоминания Анны Евдокимовны Лабзиной (1758—1828). С предисловием и примечаниями Б.Л. Модзалевского и вступительной заметкой С.Ф. Ольденбурга. СПб: Тип. Б.М. Вольфа, 1914. 163 с.

Качалов Н.Н. Стекло. М.: АН СССР, **1959**. 465 с.

Кижское восстание 1769—1771 гг. Документы / Ред. Я.А. Балагуров. Петрозаводск: изд. «Карелия», **1977**. 127 с.

Леман И.Г. Кобальтословие или описание красильного кобальта по званию, породам и месторождениям онаго и по добываемым при оном металлам, ископаемым, рудам и камням, также и о содержании оного по опытному искусству, о употреблении его и о других случающихся при том обстоятельствах Ч. 1—2 / Перев. с нем. языка обер-бергмейстером И. Хемнитцером. СПб: Горное училище, **1778**. 200+234 с.

Михаил Федорович Соймонов. Автобиография // Горный журнал. 1887. № 10. СПб: Тип. и Хромолит. А. Траншеля, **1887**. С. 147—180.

Петровский М.Н. Геологические исследования Русской Лапландии во второй половине XIX в.: экспедиции А.Ф. Гёбеля (1868—1870 гг.) и Д.К. Киля (1872 г.) — их вклад в геологические знания о Российской империи (части III и IV) // История науки и техники. **2021**. № 10. С. 24—46.

Петровский М.Н. К истории горнозаводского дела в Русской Лапландии XVIII века // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. **2022**. Т. 1. № 1. С. 104—120.

Полное собрание законов Российской империи с 1649 года. Вып. 1. Т. 19. 1770—1774 гг. СПб.: Тип. II Отдел. Соб. Е.И.В. Канцелярии, **1830**. 1081 с.

Протоколы заседаний Конференции Императорской академии наук с 1725 по 1803 года. Т. 3. 1771—1785. СПб: Тип. Имп. Акад. Наук, **1900**. 976 с.

Раскин Н.М., Шафрановский Н.Н. Александр Матвеевич Карамышев (1744—1791). Л.: Наука, **1975**. 133 с.

Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т. 1. Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта. М.: Машиностроение, **1995**. 440 с.

Севергин В.М. Первые основания минералогии или естественной истории ископаемых тел. Кн. 2. СПб: Тип. ИАН, **1798**. 437 с.

Таранович В.П. Путешествие академика И.И. Лепёхина по северу Европейской России в 1771 и 1772 годах // Архив истории науки и техники. Вып. 4. Л.: АН СССР, **1934**. С. 357—358.

On the Cobalt Mineralization in Silver Ores of the Russian Lapland (Murmansk Region): To the 250th Anniversary of the Discovery

M. N. Petrovskiy

Geological Institute of the FRC Kola Science Center RAS, Apatity, Russia

e-mail: petrovsk2@rambler.ru

The article is dedicated to the 250th anniversary of the first discovery of cobalt mineralization in Russia — the mineral erythrin ($\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). The find was made by Bergmaster of the Berg-Collegium A.M. Karamyshev in 1774 on the silver ore vein in the Roymensky navolok, during the scientific search and exploration expedition of 1773—1774, organized by the Berg-Collegium to Russian Lapland. The article, based on archival and published sources, traces the events that prompted the Berg-Collegium to attempt to revive silver mining on the Medvezhiy Island and the Kandalaksha coast of Russian Lapland. The history of organization and conduct in 1773—1774 has been reconstructed scientific search and exploration expedition of the Berg-Collegium to silver mining sites in Russian Lapland during the reign of Anna Ioannovna. It is shown that A.M. Karamyshev is the first discoverer of cobalt mineralization in Russia.

Keywords: cobalt, erythrin, XVIII century, Russian Lapland, silver ores, Medvezhiy Island, Cape Roymensky navolok, Berg-Collegium, Philip Polezhaev, A.E. Mussin-Pushkin, M.F. Soimonov, A.M. Karamyshev

REFERENCES

- Biringuccio V. De la pirotechnia.* Venice: Venturino Roffinello, **1540**. 477 p.
- Brandt G.* Dissertatio de semimetallis. *Acta Literaria et Scientiarum Sveciae*. Vol. 4. Upsaliae: Regiae Academiae Typographiae, **1735**. P. 1—10.
- Complete collection of laws of the Russian Empire since 1649. Is. 1. Vol. 19. 1770—1774. Saint Petersburg: Typography of the II Department of His Imperial Majesty's Own Chancellery, **1830**. 1081 p. (in Russian).
- Cronstedts A.F.* Versuch einer Mineralogie. Kopenhagen—Leipzig: verlegt E.O. Prost und Rothens Erben, **1770**. 296 p.
- Helmersen G.* Bericht über eine Arbeit von Hrn. Magister Göebel: Untersuchungen über den XVIII jahrhundert an der lappländischen Küste stattgefundenen Bergbau. *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de St.-Petersbourg*. Vol. XII. N5. Saint Petersburg: Typography IAS, **1868**. P. 465—472.
- Kachalov N.N.* Glass. Moscow: AS USSR, **1959**. 465 p. (in Russian).
- Kizhi uprising 1769—1771. Documents / Ed. by Y.A. Balagurov. Petrozavodsk: Publishing House "Karelia", **1977**. 127 p. (in Russian).
- Kunkelii J.* Ars Vitrarya Experimentalis, oder vollkommene Glasmacherkunst. Frankfurt—Leipzig: in Verlegung Christoph Riegels, **1679**. 472 p.
- Lehmann J.G.* Cadmiologia, oder Geschichte des Farben-Kobolds: nach seinen Kahmen, Arten, Lagerstätten, darbey brechenden Metallen, Mineralien, Erzten und Steinen: wie auch dessen Verhältniss nach der Probier-Kunst, dessen Gebrauch und andern dabey vorfallenden Umständen: nebst Beschreibung derer darzu gehörigen Oefen, Maschinen und Arbeiten, theils aus andern Schriften, grösstentheils aber aus eigener Erfahrung und sorgfältig angestellten Versuchen und Wahrnehmungen zusammen getragen, und mit denen nöthigen Kupfern erläutert. Erster — Zweiter Theil. Königsberg: Verlegt seel. Gebh. Ludwиг Woltersdorfs Wittwe, **1761**. 104+115 p.
- Lehmann J.G.* Cobaltology or description of dyeing cobalt by rank, rocks and deposits of cobalt and by the metals, fossils, ores and stones mined from it, also about its content according to experimental art, about its use and about other circumstances that occur in those circumstances. Parts 1—2 / Translated from German by Chief Bergmeister I. Chemnitzer. Saint Petersburg: Mining School, **1778**. 200+234 p. (in Russian).
- Memoirs of Anna Evdokimovna Labzina (1758—1828). With a foreword and notes by B.L. Modzalevsky and an introductory note by S.F. Oldenburg. Saint Petersburg: Typography of B.M. Wolf, **1914**. 163 p. (in Russian).
- Mikhail Fedorovich Soimonov. Autobiography. *Mining J.* **1887**. N10. Saint Petersburg: Typography and Chromolithography of A. Transchel, **1887**. P. 147—180 (in Russian).
- Minutes of meetings of the Conference of the Imperial Academy of Sciences from 1725 to 1803. Vol. 3. 1771—1785. Saint Petersburg: Typography IAS, **1900**. 976 p. (in Russian and German).
- Petrovskiy M.N.* Geological studies of Russian Lapland in the second half of the 19th century: expeditions of A.F. Goebel (1868—1870) and D.K. Kiel (1872) — their contribution to geological knowledge of the Russian Empire (Parts III and IV). *History of science and technology*. **2021**. N 10. P. 24—46 (in Russian).
- Petrovskiy M.N.* To the history of mining-factories business in Russian Lapland of the 18th century. *Trans. Kola Science Centre. Series: Natural Sci. Human*. **2022**. Vol. 1. N 1. P. 104—120 (in Russian).
- Raskin N.M., Shafranovsky N.N.* Alexander Matveevich Karamyshev (1744—1791). Leningrad: Nauka, **1975**. 133 p. (in Russian).
- Reznik I.D., Sobol S.I., Khudyakov V.M.* Cobalt. Vol. 1. Historical essay. Raw materials sources of cobalt. Pyrometallurgy of cobalt. Moscow: Mashinostroyeniye, **1995**. 440 p. (in Russian).
- Severgin V.M.* The first foundations of mineralogy or the natural history of fossil bodies. Bk. 2. Saint Petersburg: Typography IAS, **1798**. 437 p. (in Russian).
- Taranovich V.P.* The journey of academician I.I. Lepyokhin in the north of European Russia in 1771 and 1772. *Archive of the history of science and technology*. Vol. 4. Leningrad: AS USSR, **1934**. P. 357—358 (in Russian).

ДИСКУССИЯ, БИБЛИОГРАФИЯ, ОБЗОРЫ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ Г.А. ЮРГЕНСОНА «ИЗУМРУД, АКВАМАРИН, ГЕЛИОДОР...»

© 2024 г. Д. чл. А. И. Трубачев

Забайкальский государственный университет, Чита, 672039 Россия

E-mail: trubachev1704@gmail.com

Поступила в редакцию: 02.05.2024 г.

После доработки: 02.05.2024 г.

Принята к публикации: 17.06.2024 г.

Рассмотрены основные положения научно-популярной книги Г. А. Юргенсона «Изумруд, аквамарин, гелиодор...», посвященной описанию форм кристаллов, состава и структуры, истории познания и использования драгоценных разновидностей берилла. Книга иллюстрирована photographиями образцов берилла, хранящихся в крупнейших музеях мира. В ней на современном уровне рассмотрена природа их окраски, особенности химического состава, условия образования, важнейшие месторождения. Книга является существенным вкладом в познание берилла и может быть рекомендована как геологам и геммологам, так и широкому кругу любителей камня.

Ключевые слова: Г. А. Юргенсон, изумруд, геммология

DOI: 10.31857/S0869605524040096, **EDN:** PCULDW

Осенью 2023 года увидела свет новая книга почетного члена РМО профессора Георгия Александровича Юргенсона с чарующим названием «Изумруд, аквамарин, геолитор...». Книга посвящена бериллу, разновидности которого известны человеку прежде всего как драгоценные камни. Как показал автор книги, в этом заключается интерес к ним на протяжении тысячелетий.

На современном научном уровне познания ювелирных разновидностей берилла, одного из замечательных представителей минерального царства, в доступной любому образованному человеку литературной форме впервые приведено весьма полное их описание. Из книги читатель узнает о формах кристаллов этих замечательных камней, причинах разнообразия их широчайшей цветовой гаммы; о том, как и в каких условиях растут кристаллы берилла ювелирного качества, чем они отличаются от простых, непригодных для огранки камней. Он узнает о тысячелетней истории знакомства с ювелирным бериллом, об уникальных камнях, о владельцах редчайших и драгоценнейших из них. Автор раскрывает перед читателем тайны чар изумруда, аквамарина, гелиодора и других замечательных представителей благородного семейства берилла. В книге дана история изучения берилла в древности и современности, особо отмечена роль Аль-Бируни, детально рассмотрены особенности химического состава и строения кристаллов берилла, показана роль в его познании работ В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, Н. В. Белова, Н. И. Гинзбурга, И. И. Куприяновой.

В книге семь глав. Три из них призваны дать общее понятие о берилле и истории его познания, а четыре посвящены наиболее известным его разновидностям: изумруду, аквамарину, гелиодору и воробьевиту-морганиту. В первых двух главах приведены

современные представления о составе и свойствах берилла. Здесь же автор приводит новые сведения о примесях мышьяка, висмута, золота, серебра, редкоземельных элементов, циркония и формах их нахождения в кристаллах берилла Шерловой Горы. В монографии приведены и современные представления об условиях и процессах образования различных разновидностей берилла.

В книге дана история познания каждой из этих разновидностей берилла, их месторождений в России и во всем мире. Каждая из глав завершается легендами об их магическом влиянии на судьбы людей. Однако, в отличие от экстрасенсов, автор книги исходит из объективной реальности, обусловленной особенностями восприятия их разными людьми.

Ряд глав книги начинается со «старых дневников», где автор вспоминает о встречах и работе с учеными, которые оказали на него особое влияние как на исследователя и знатока минералов, своих ближайших сотрудников, рабочих-горняков, старателей.

Фактический материал для написания книги автор многие годы собирал на месторождениях, которые он лично изучал, а это многие десятки российских, в первую очередь забайкальских месторождений, и некоторые зарубежные объекты. Достаточно много данных автор собрал в музеях России, США, Европы, которым и сам дарил свои образцы.

В книге приведено огромное количество иллюстраций — фотографий и рисунков кристаллов изумруда, аквамарина, гелиодора, воробьевита-морганита, биксбита, цезиевого минерала группы берилла пеззоттаита. Основное число цветных иллюстраций выполнено автором, изучавшим многие из описываемых месторождений и видевшим эти камни в крупнейших музеях мира.

Отрадно, что в книге даны сведения о месторождениях ювелирного берилла в Забайкалье — в Борщовочном кряже, Адун-Челоне, а особенно много материала о знаменитой Шерловой Горе. Этот материал дополняет сведения из публикации Г. А. Юргенсона и О. В. Кононова, вышедшей в 2014 году в «Минералогическом альманахе».

Отметим, что автором книги выполнена огромная работа по сбору и систематизации знаний о самых знаменитых драгоценных разновидностях берилла, тщательно подобран и оформлен великолепный иллюстративный материал. Специально рассмотрены геммологические особенности берилла как драгоценного камня, формы огранки, различия в стоимости сырья и ограненных камней и ювелирных изделий из них.

Особенностью книги, как сказано выше, является логичное вплетение в сугубо научные данные о берилле информации об истории изучения его месторождений автором в Забайкалье, на Урале и в Афганистане, где он принимал участие в исследовании месторождений изумруда провинции Панджшер и самоцветов пегматитовых полей Нуристана.

Данные, касающиеся конституции минералов (кристаллической структуры, химического состава, кристалломорфологии и др.) из-за их значительной сложности понятны специалистам, но представляют определенную трудность для простого читателя. Однако без них нельзя в полной мере понять свойства рассмотренных минералов и области их применения, а также то, за что эти минералы так высоко ценятся во все времена во всем мире.

При написании этой книги автор широко использовал литературу — российскую, зарубежную и, конечно же, свои многочисленные публикации, что свидетельствует о широте и глубине проработки рассматриваемой проблемы.

Книгу следует отнести к категории научно-популярных изданий высокого уровня. Материал в ней изложен достаточно понятным языком не только ученым и специалистам, но и всем, кто понимает, что такое минеральное сырье, каковы области его применения и экономическая значимость. Книга будет полезна и интересна

старшеклассникам, и потому ее следует рекомендовать школьным библиотекам. Может быть, по прочтении этой замечательной книги наша молодежь пойдет приобретать профессию геологов, которых ныне явно не хватает стране.

Книга Г. А. Юргенсона «Изумруд, аквамарин, гелиодор...» уже пользуется заслуженным успехом, и тираж ее в существенной своей части разошелся. Она стала настольной книгой геммологов, используется как учебное пособие по истории минералогии и минералогии как таковой. Несомненно, уже в ближайшие годы потребуется ее переиздание.

Review on the Book by G. A. Yurgenson “Emerald, Aquamarine, Heliodor...”

A. I. Trubachev

Transbaikal State University, Chita, Russia

The book by G. A. Yurgenson “Emerald, aquamarine, heliodor...” devotes to the popular scientific description of crystal forms, composition and structure, the history of knowledge and use of precious varieties of beryl. It examines the nature of their colour, formation conditions, and the most important deposits. The original information obtained by the author about beryl deposits in Russia and Afghanistan is included. The book is illustrated with photographs of beryl samples stored in the world’s greatest museums. The book is definitely an important contribution to the knowledge of beryl and can be recommended both to geologists and gemologists, and to a amateur mineralogists.

Keywords: G. A. Yurgenson, emerald, gems

Свидетельство о регистрации средства массовой информации № 0110140 от 4 февраля 1993 г.,
выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати	г. Дата выхода в свет	г.
Формат 70 x 100 ¹ / ₁₆ . Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.		
Тираж	экз. Заказ	Цена свободная

Учредители: Российская академия наук,
Российское минералогическое общество

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-037-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика