

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 5 · 2024

О возрасте гранита знаменитого Гром-камня — постаменты памятника Петру I «Медный Всадник» в Санкт-Петербурге

М. А. Иванов, С. С. Шевченко, С. А. Сергеев, Г. Н. Попов, Н. Н. Ефремова

3

Особенности состава минералов и параметры метаморфизма гранулитов Хапчанского орогенного пояса (Анабарский щит)

А. В. Юрченко, С. Г. Скублов, Н. И. Гусев, Л. Ю. Романова

13

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

«Горчичное» золото эпипермального золото-серебряного рудопроявления Эвевпента (Камчатка)

П. С. Жегунов, Е. С. Житова, А. В. Кутырев, П. Е. Швейгерт, К. А. Грибушин, С. В. Москалева

38

Благороднометалльно-полиметаллическая минерализация в мезопротерозойском перидотит-шонкинито-массиве Спиридон-Ты (Кольский полуостров)

М. Н. Петровский

55

Минеральные ассоциации пород терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса (Кольский полуостров)

Н. И. Забавчик, Ю. А. Михайлова, Я. А. Пахомовский

77

Пурпурит из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро, Кольский полуостров

Л. М. Лялина, Е. А. Селиванова, А. А. Золотарев (мл.), Е. Э. Савченко, А. А. Компанченко

111

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Изоморфизм в ванадините. I. Вариации химического состава и твердые растворы

А. О. Карпов, А. А. Агаханов, И. В. Пеков

127

Катионное упорядочение в звягините: новые данные о его составе и структуре

Т. Л. Паников, О. Ф. Гойчук, В. Н. Яковенчук, А. Н. Гостева, И. В. Пеков, С. В. Кривовичев

156

ХРОНИКА

Лауреаты медали им. Н. И. Кокшарова РМО 2024 года

С. В. Кривовичев

175

«XX Международное совещание по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии минералов и VI международное совещание по органической минералогии»

М. Г. Кржижановская, А. Р. Изатулина, В. В. Гуржий, А. А. Золотарев мл., С. В. Кривовичев

179



НАУКА

— 1727 —



О возрасте гранита знаменитого Гром-камня — постамента памятника Петру I «Медный Всадник» в Санкт-Петербурге	
<i>М.А. Иванов, С. С. Шевченко, С.А. Сергеев, Г. Н. Попов, Н. Н. Ефремова</i>	3
Особенности состава минералов и параметры метаморфизма гранулитов Хапчанского орогенного пояса (Анабарский щит)	
<i>А. В. Юрченко, С. Г. Скублов, Н. И. Гусев, Л. Ю. Романова</i>	13
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ	
«Горчичное» золото эпите rmального золото-серебряного рудопоявления Эвепента (Камчатка)	
<i>П. С. Жегунов, Е. С. Житова, А. В. Кутырев, П. Е. Швейгерт, К. А. Грибушин, С. В. Москалева</i>	38
Благороднометалльно-полиметаллическая минерализация в мезопротерозойском перидотит-шонкинитовом массиве Спиридон–Ты (Кольский полуостров)	
<i>М. Н. Петровский</i>	55
Минеральные ассоциации пород терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса (Кольский полуостров)	
<i>Н. И. Забавчик, Ю. А. Михайлова, Я. А. Пахомовский</i>	77
Пурпурит из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро, Кольский полуостров	
<i>Л. М. Лялина, Е. А. Селиванова, А. А. Золотарев (мл.), Е. Э. Савченко, А. А. Компанченко</i>	111
МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ	
Изоморфизм в ванадините. 1. Вариации химического состава и твердые растворы	
<i>А. О. Карпов, А. А. Агаханов, И. В. Пеков</i>	127
Катионное упорядочение в звягините: новые данные о его составе и структуре	
<i>Т. Л. Паниковровский, О. Ф. Гойчук, В. Н. Яковенчук, А. Н. Гостева, И. В. Пеков, С. В. Кривовичев</i>	156
ХРОНИКА	
Лауреаты медали им. Н. И. Кокшарова РМО 2024 года	
<i>С. В. Кривовичев</i>	175
«XX Международное совещание по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии минералов и VI международное совещание по органической минералогии»	
<i>М. Г. Кржижановская, А. Р. Изатулина, В. В. Гуржий, А. А. Золотарев мл., С. В. Кривовичев</i>	179

About the Age of Granite of the Famous Thunderstone Pedestal of the Monument to Peter the Great “The Bronze Horseman” in Saint Petersburg <i>M. A. Ivanov, S. S. Shevchenko, S. A. Sergeev, G. N. Popov, N. N. Efremova</i>	3
Mineral Composition and Parameters of Metamorphism of Granulite in the Khapchan Orogenic Belt (Anabar Shield) <i>A. V. Yurchenko, S. G. Skublov, N. I. Gusev, L. Yu. Romanova</i>	13
MINERALS AND MINERAL PARAGENESES	
Mustard Gold of the Evevpenta Epithermal Gold-Silver Ore Occurrence (Kamchatka) <i>P. S. Zhegunov, E. S. Zhitova, A. V. Kutyrev, P. E. Schweigert, K. A. Gribushin, S. V. Moskaleva</i>	38
Noble Metal and Polymetal Mineralization of the Mesoproterozoic Spiridon-Ty Peridotite- Shonkinite Massif in the Kola Peninsula <i>M. N. Petrovskiy</i>	55
Mineral Association of the Terrigenous-Volcanogenic Strata of the Kontozero Volcano-Plutonic Complex (Kola Peninsula, Russia) <i>N. I. Zabavchik, J. A. Mikhailova, Ya. A. Pakhomovsky</i>	77
Purpurite form Spodumene Pegmatite of Kolmozero Deposit, Kola Peninsula, Russia <i>L. M. Lyalina, E. A. Selivanova, A. A. Zolotarev (jr), Ye. E. Savchenko, A. A. Kompanchenko</i>	111
MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY	
Isomorphism in Vanadinite. 1. Chemical Variation and Solid Solutions <i>A. O. Karpov, A. A. Agakhanov, I. V. Pekov</i>	127
Cation Ordering in Zvyaginite: New Data on Composition and Structure <i>T. L. Panikorovskii, O. F. Goychuk, V. N. Yakovenchuk, A. N. Gosteva, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev</i>	156
CHRONICLES	
2024 Recipients of the N. I. Koksharov Medal of the Russian Mineralogical Society <i>S. V. Krivovichev</i>	175
XX International Meeting on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals and VI International Conference on Organic Mineralogy <i>M. G. Krzhizhanovskaya, A. R. Izatulina, V. V. Gurzhiy, A. A. Zolotarev, S. V. Krivovichev</i>	179

О ВОЗРАСТЕ ГРАНИТА ЗНАМЕНИТОГО ГРОМ-КАМНЯ — ПОСТАМЕНТА ПАМЯТНИКА ПЕТРУ I «МЕДНЫЙ ВСАДНИК» В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ

© 2024 г. Д. чл. Иванов М. А.¹, Шевченко С. С.²,
Сергеев С. А.², д. чл. Попов Г. Н.³, Ефремова Н. Н.⁴

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

² Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского,
Средний проспект, 72, Санкт-Петербург, 197110 Россия

³ ООО «Пангея», ул. Возрождения, 20, Санкт-Петербург, 198188 Россия

⁴ Государственный музей городской скульптуры, Невский пр., 179, Санкт-Петербург,
191167 Россия

Поступила в редакцию: 26.12.2023 г.

После доработки: 08.10.2024 г.

Принята к публикации: 09.10.2024 г.

Возраст гранита Гром-камня, из которого изготовлен постамент памятника Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге определен как ~1595 млн лет. Такое значение возраста получено при изотопно-геохимическом изучении кристаллов акцессорного циркона, извлеченных из биотита гранитного постамена памятника ювелирным штихелем. Исследования проводились на вторично-ионном микрозонде SHRIMP-IIe в Центре изотопных исследований Института Карпинского (г. Санкт-Петербург). Выполнено 15 локальных изотопных U-Pb анализов по 12 кристаллам циркона. Ответить на вопрос о коренном источнике Гром-камня не представляется возможным, так как граниты указанного возраста пока что не отмечены ни в Выборгском (1665—1615 млн лет), ни в Салминском (1547—1535 млн лет), ни в других географически близких к Санкт-Петербургу гранитоидных массивах. Тем самым

¹ 24 мая 2024 года на 76-м году жизни скончался член Ученого совета Российского минералогического общества и редколлегии нашего журнала, профессор Санкт-Петербургского горного университета Михаил Александрович Иванов. Ушел из жизни замечательный человек, продолжатель славных традиций отечественной минералогической школы, преподаватель от Бога, воспитавший не одно поколение студентов-горняков. Со студенческой скамьи Михаил Александрович занимался изучением пегматитов Мамской провинции. Следуя примеру своих учителей, он отдал талант ученого онтогеническим исследованиям и изучению конституции минеральных индивидов и агрегатов. Обладая многогранным художественным даром, он выражал любовь к камню в графических этюдах — каменных пейзажах, радовавших коллег необыкновенным лиризмом и поэтикой дальних странствий. Всю свою жизнь М. А. Иванов посвятил служению Горному институту, где он прошел путь от ассистента до профессора, в разные годы возглавлял кафедры исторической и динамической геологии и минералогии, кристаллографии и петрографии, был деканом геологоразведочного факультета, проректором по учебной работе. Никогда не забудут его ученики вдохновенных лекций о минералах и красочных рисунков на доске, которыми профессор сопровождал эти лекции. Немало сил было отдано и работе в Минералогическом обществе, где Михаил Александрович обладал непререкаемым авторитетом главного художника. По его эскизам были созданы значки и памятные медали Общества последних десятилетий, ставшие частью истории РМО. Память о российском минералоге Михаиле Александровиче Иванове навсегда сохранится в сердцах его коллег и учеников.

Гром-камень как бы подтверждает исторически сложившиеся представления о своей уникальности и намекает, что родину его следует искать среди проявлений еще не выявленных фаз раннерифейского гранитоидного магматизма в ближайших регионах.

Ключевые слова: Гром-камень, памятник «Медный всадник», Санкт-Петербург, изотопно-геохронологические исследования, циркон, возраст гранита

DOI: 10.31857/S0869605524050018, **EDN:** PCTZPO

ВВЕДЕНИЕ

Легендарный Гром-камень, как и сам памятник Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге, окружен ореолом таинственности, навеянной не только образами художественной литературы, но и загадочностью происхождения.

Остаются невыясненными не только обстоятельства его появления в заболоченном пригороде Санкт-Петербурга, где он был обнаружен в 1768 году, но и вопросы о его геологической природе. Неудивительно, что на научных форумах, организуемых Государственным музеем городской скульптуры Санкт-Петербурга и Российским минералогическим обществом, интерес к этой теме объединяет специалистов по истории архитектурных памятников Санкт-Петербурга и геологов (Музей под открытым..., 2018, 2021).

В последние годы геологическая природа Гром-камня была прояснена минералогическими исследованиями А. Г. Булаха с коллегами по Санкт-Петербургскому государственному университету и Санкт-Петербургскому горному университету императрицы Екатерины II (Булах и др., 2017, 2021).

Изучение структурно-текстурных особенностей и минерального состава четырех гранитных глыб, из которых собран постамент памятника, без сомнения указывает на их изначальную принадлежность каменному монолиту, разбитому на части в процессе обработки при строительстве памятника. Положение этого монолита и его фрагментов в процессе обработки, перемещения и установки поэтапно реконструировано от первоначального состояния Гром-камня, до завершения строительных работ (Иванов и др., 2022).

Структура гранита и данные о составе его главных породообразующих и акцессорных минералов свидетельствуют об отличии этой горной породы от типичных рапакиви (выборгита, питерлита), как ранее указывалось на страницах исторических публикаций. Установлено сходство с топазсодержащими трахитоидными биотитовыми гранитами и пегматитами (штокшайдерами), характерными для поздних фаз раннерифейских гранитоидных массивов Северо-Запада России и Фенноскандинавии, в том числе ближайшего к Санкт-Петербургу Выборгского массива (Булах и др., 2017, 2021). Эти данные вселили надежду на то, что происхождение и вероятное место отрыва легендарного Гром-камня от массива родственных ему пород в недалеком будущем будут выяснены.

ПОСТАНОВКА ВОПРОСА И ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

В связи с повышенным интересом к геологической истории Гром-камня особую актуальность приобретает вопрос об определении его возраста U-Pb изотопным методом по циркону. Но как этот минерал найти и извлечь из постамент памятника? Это казалось невозможным до тех пор, пока не вспомнилась известная особенность циркона и других акцессориев гранитоидных пород концентрироваться преимущественно в темноцветных минералах. Это определило возможность решить проблему деликатно, без ущерба для памятника. Мелкие чешуйки биотита срезались с поверхности

постаменту ювелирными штихелями и собирались в общую пробу. Когда после двух дней такой работы общий вес пробы достиг нескольких граммов, из нее уже в лабораторных условиях с помощью тяжелых жидкостей был извлечен циркон — несколько десятков идиоморфных кристаллов величиной 0.1–0.7 мм.

В процессе реставрационных работ 2021 года из расщелины между блоками постаменту был извлечен случайно обнаруженный небольшой обломок гранита. Государственный музей городской скульптуры передал его Санкт-Петербургскому горному университету императрицы Екатерины II для научных исследований (в настоящее время образец исследуется в Горном музее). Из части этого обломка были изготовлены петрографические шлифы, в которых подтвердилась приуроченность акцессорного циркона к биотиту (рис. 1).

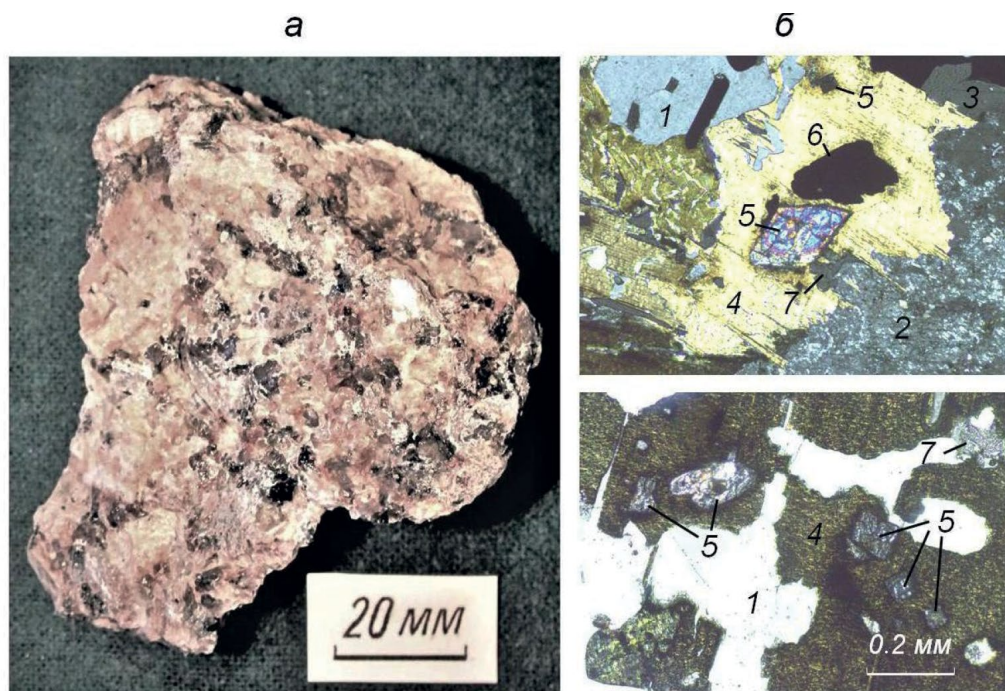


Рис. 1. Обломок гранита «Гром-камень», извлеченный из расщелины в постаменте памятника «Медный всадник»: *а* — общий вид; *б* — в шлифах при введенном анализаторе.

1 — кварц, 2 — микроклин, 3 — олигоклаз, 4 — биотит, 5 — циркон, 6 — флюорит, 7 — апатит.

Fig. 1. A fragment of the “Thunder Stone” granite extracted from a crack in the pedestal of the “Bronze Horseman” monument: *a* — general view; *b* — transmitted light image with an analyzer.

1 — quartz, 2 — microcline, 3 — oligoclase, 4 — biotite, 5 — zircon, 6 — fluorite, 7 — apatite.

МЕТОДИКА ГЕОХРОНОЛОГИЧЕСКОГО ДАТИРОВАНИЯ

Геохронологические исследования циркона осуществлялись на вторично-ионном микрозонде SHRIMP-IIe в Центре изотопных исследований (ЦИИ) Института Карпинского (г. Санкт-Петербург).

Всего в пробе насчитывалось 45 зерен циркона, относящихся, судя по сходству морфологии и внутренней ростовой неоднородности, к единой популяции.

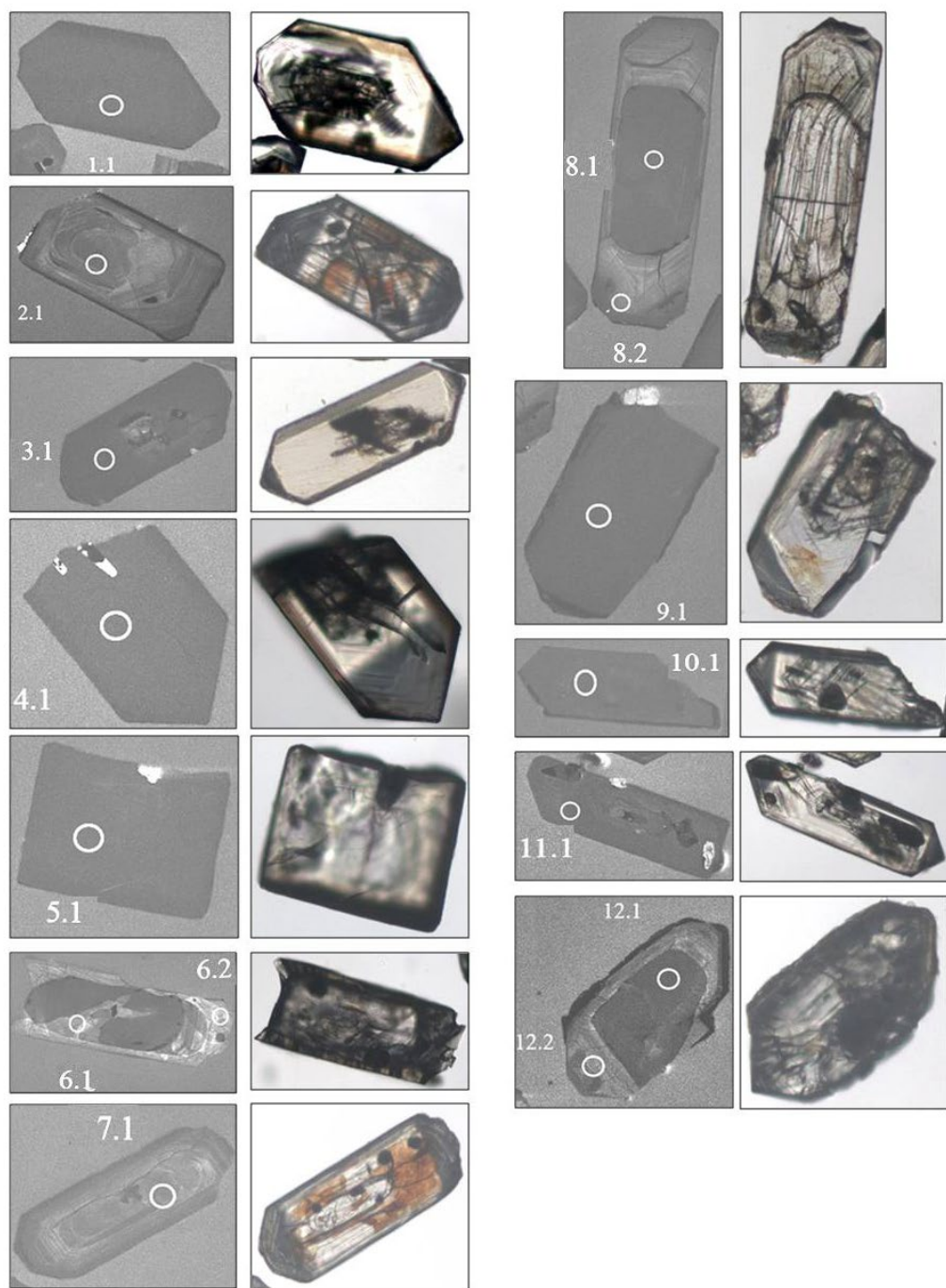


Рис. 2. Катодолюминесцентные (слева) и в проходящем свете (справа) изображения единичных кристаллов циркона пробы МВ-1, датированных на SHRIMP-IIe. Окружности на кристаллах (диаметр 30 мкм) демонстрируют локализацию мест ионного пробоотбора.

Fig. 2. Cathodoluminescence (left) and transmitted light (right) images of zircon crystals from sample MB-1, which were dated at SHRIMP-IIe. Circles with the diameter of 30 μm show localization of ion spots.

Все кристаллы удлиненного облика, призматического («цирконового») габитуса. Коэффициент удлинения от 2 до 5 при размерах от 200 до 700 мкм. Грани и ребра хорошо выражены, со слабыми следами коррозии. Вторичных обрастаний кристаллов не отмечается. В некоторых кристаллах встречены многочисленные минеральные и газово-жидкие включения.

Наиболее представительные кристаллы, отобранные вручную под микроскопом, были имплантированы в безсвинцовую эпоксидную смолу (шайба диаметром 2.5 см) вместе с зернами международных цирконовых стандартов TEMORA и 91500. Затем кристаллы сошлифовывались на половину своей толщины и полировались. На препарат наносилось токопроводящее золотое покрытие в установке катодно-вакуумного распыления в течение одной минуты при силе тока 20 mA. В дальнейшем зерна цирконов документировались в проходящем и отраженном свете, а также с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan MX2500 с системой CLI/QUA2 для получения катодолюминесцентных (CL) и в обратно-отраженных электронах (BSE) изображений, характеризующих внутреннее зонально-секториальное строение кристаллов циркона. Рабочее расстояние составляло 25–28 мм, ускоряющее напряжение — 20 кВ, ток практически полностью сфокусированного пучка на цилиндре Фарадея — 4–6 nA.

Подробное изучение неоднородности строения кристаллов позволило осуществить выбор достаточного количества участков для анализа, в максимальной степени отвечающих гомогенным, свободным от включений, вторичных изменений и механических повреждений доменам зерен. Общий вид исследованных кристаллов приведен на рис. 2.

Измерения U-Pb изотопных отношений проводились по адаптированной в ЦИИ методике (Schuth et al., 2012), описанной в работе (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка молекулярного кислорода составляла 4 nA, диаметр кратера пробоотбора — 30 мкм при глубине до 2 мкм. U-Pb отношения нормализовались на значение 0.0668, приписанное стандартному циркону TEMORA, что соответствует возрасту этого циркона 416.75 ± 0.24 млн лет (Black et al., 2003). Стандарт циркона 91500 с содержанием урана 81.2 ppm и возрастом по $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в 1062 млн лет (Wiedenbeck et al., 1995) использовался как концентрационный стандарт. Растровая одномоментная очистка прямоугольного (50×65 мкм) участка минерала перед датированием позволяла минимизировать поверхностное загрязнение. Обработка полученных данных осуществлялась с помощью программы SQUID (Ludwig, 2001).

Погрешности единичных анализов (отношений и возраста) приводятся на уровне 1σ , а погрешности вычисленных возрастов, в том числе конкордантных — на уровне 2σ . Построение графиков с конкордией проводилось с использованием программы ISOPLOT/EX (Ludwig, 2003). Коррекция на нерадиоγενный свинец проводилась по измеренному ^{204}Pb и современному изотопному составу свинца в модели Стейси-Крамперса (Stacey, Kramers, 1975).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При заданных условиях выполнено 15 локальных изотопных U-Pb анализов по 12 наиболее представительным кристаллам циркона в сечениях по [001] (таблица). Точки анализа (кратеры ионного пробоотбора), имеющие диаметр 30 мкм и глубину 2 мкм, представлены на рис. 2. У изученных кристаллов не отмечены вторичные обрастания и так называемые «ядра». Вместе с тем следует отметить, что зонально-секториальная неоднородность в сечениях некоторых индивидов может создавать впечатление обрастания краевыми зонами роста более однородной и отличающейся по составу

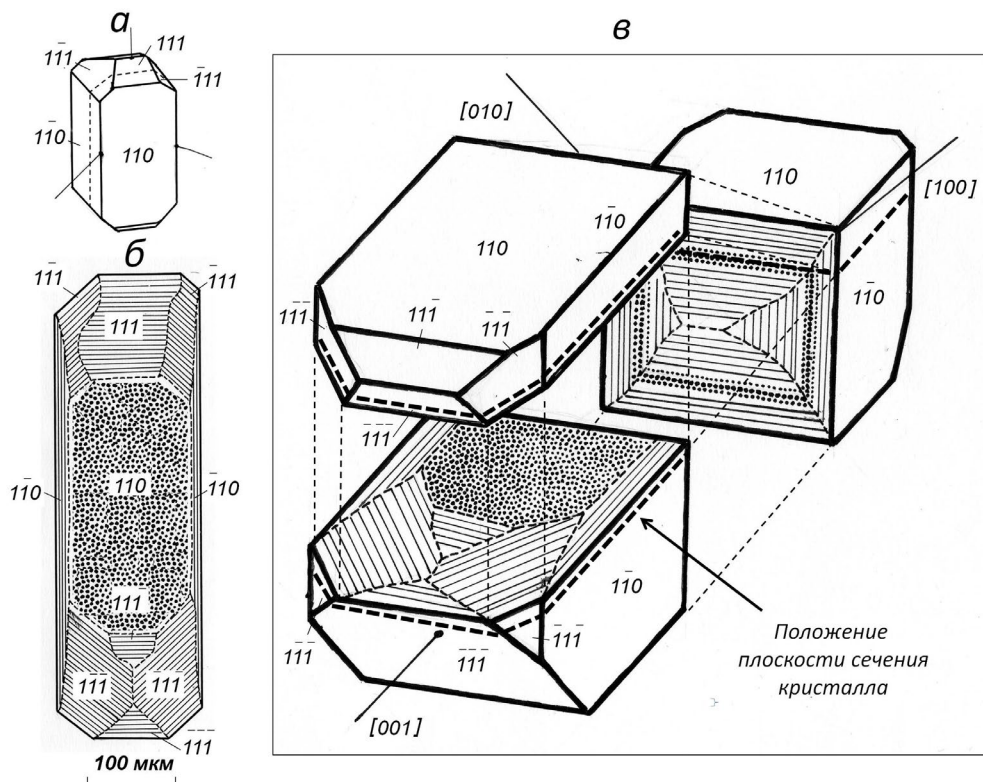


Рис. 3. Морфология и внутреннее строение одного из изученных кристаллов циркона (рис. 2, кристалл с точками пробоотбора 8.1, 8.2): *a* — общий вид (пунктирной линией показана плоскость среза); *б* — зональность и секториальность на срезе кристалла; *в* — объемная модель зонально-секториального строения.

Fig. 3. Morphology and internal structure of one of the studied zircon crystals (Fig. 2, crystal with sampling spots 8.1, 8.2): *a* — general view (dotted line indicates the cut plane); *b* — concentric and sectorial zoning within the crystal section; *c* — 3D model of the concentric and sectorial zoning within the crystal.

центральной («ядерной») части (рис. 2, пробы 6, 7, 8, 12). Это хорошо видно, например, в сечениях кристалла с точками пробоотбора 8.1 и 8.2. Если же сопоставить вид сечений этого кристалла в CL и в оптическом изображении, то с очевидностью выясняется другое: центральная темная область — это срез кристалла, параллельный одной зоне роста грани призмы $\{110\}$ (рис. 3).

Характерным является наличие темной в CL микрозональной области в центральной части ряда кристаллов, с контурами, субсогласными с внешними гранями. По-видимому, они представляют собой сечения внутренних частей пирамид роста граней тетрагональных призм $\{100\}$ и $\{010\}$ (рис. 3). Такие темные области (анализы 1.1, 4.1, 6.1, 8.1, 12.1) либо окаймлены более светлыми тонкозональными оторочками различной мощности (2.1, 6.2, 7.1, 8.2, 12.2), либо занимают всю площадь сечения индивидов (3.1, 5.1, 9.1, 10.1, 11.1) (рис. 2).

По содержанию урана вещество темных оболочек почти на порядок отличается от вещества оболочек светлых: средние содержания 1230 г/т ($n = 9$) и 257 г/т ($n = 5$) соответственно. Результаты измерений в кристалле 6.2 с аномально сложным строением исключены из геохимических расчетов. Характерно, что Th/U отношения в темных

и светлых оболочках, по величине практически неразличимы (0.33 и 0.39), что типично для циркона из гранитоидов.

Существенных различий в U-Pb возрасте вещества внутренних и внешних частей кристаллов циркона не выявлено. Очевидно, что такие данные могут свидетельствовать о кристаллизации циркона в течение относительно кратковременного эпизода эволюции магматического расплава. Внешние и внутренние части кристаллов подверглись слабому воздействию вторичных, вероятно, гипергенных, процессов, приводящих к частичной потере радиогенного свинца (точки 6.1, 7.1, 2.1), поэтому их изотопная система является дискордантной (рассчитанная дискордантность в них соответственно составляет 48.16 и 8 %). Вторичные изменения имеют, по-видимому, неогеновый возраст, что не сказывается на релевантности их возраста по соотношению изотопов свинца $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Параметры линейной (СКВО = 1.6) зависимости в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ — $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ по всей совокупности ($n = 15$) аналитических данных устанавливают возраст кристаллов циркона по верхнему пересечению изохроны с конкордией в 1602 ± 7 млн лет (рис. 4). Мы полагаем, что средневзвешенное значение возраста кристаллизации циркона по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, рассчитанное только по конкордантным и субконкордантным результатам — 1595 ± 5 млн лет (рис. 5), более адекватно и должно рассматриваться как время кристаллизации циркона и, соответственно, возраст породы-носителя составляет **около 1595 млн лет**.

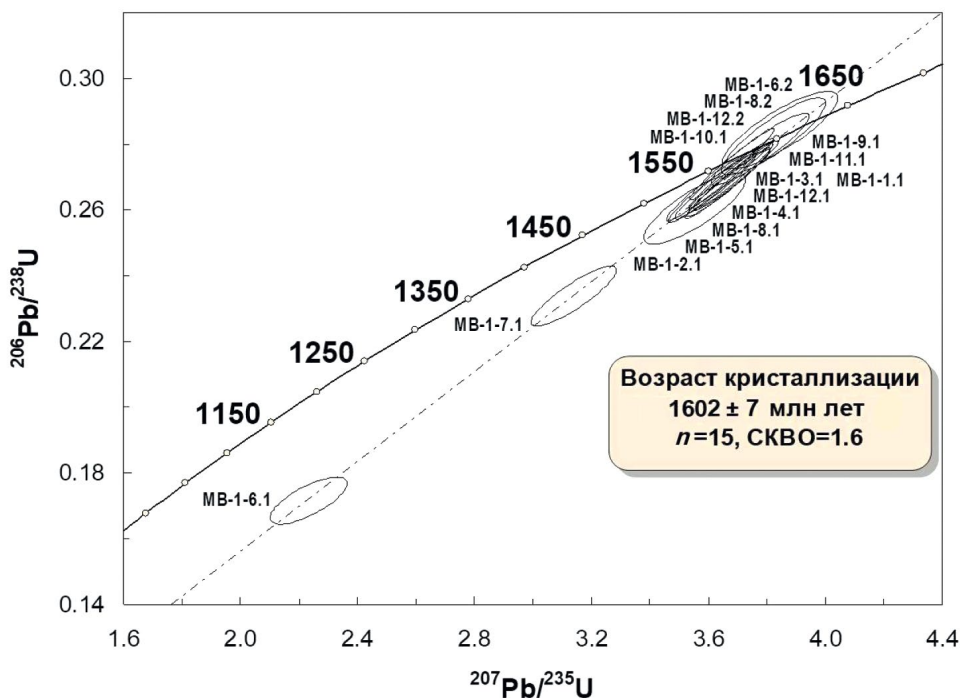


Рис. 4. U-Pb изотопная диаграмма с конкордией для проанализированных кристаллов циркона. Эллипсы соответствуют погрешности 2σ .

Fig. 4. U-Pb isotope diagram with concordia for the analyzed zircon crystals. Ellipses correspond to 2σ error.

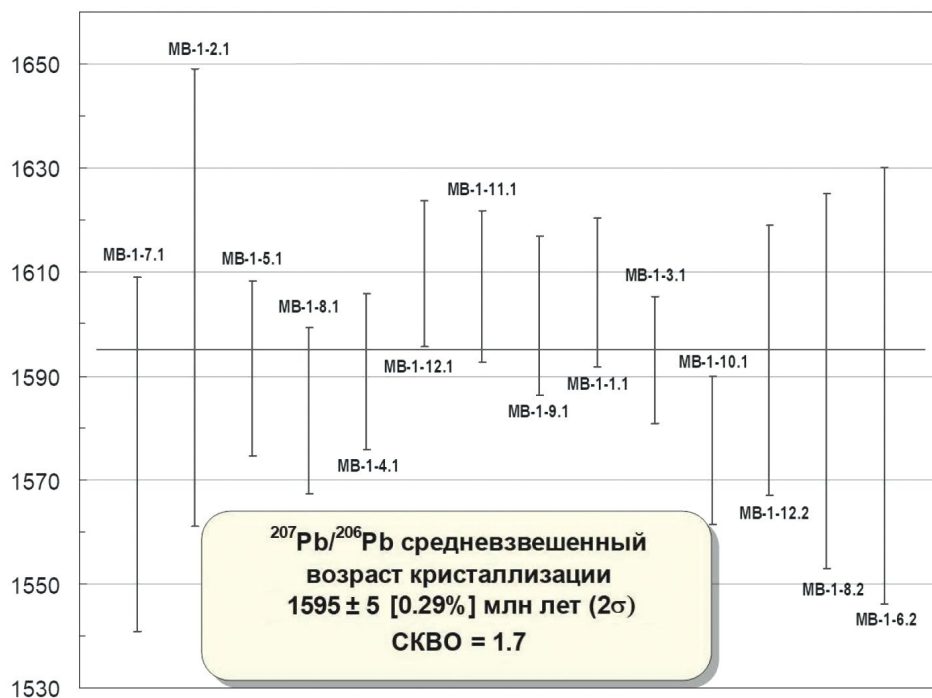


Рис. 5. Диаграмма $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ возраста для 14 проанализированных кристаллов циркона. Ошибки индивидуальных анализов 2σ .

Fig. 5. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age diagram for 14 analyzed zircon crystals. Errors of individual analyses are presented at the 2σ level.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Граниты с возрастом 1595 млн лет пока что не выявлены ни в Выборгском (1665—1615 млн лет), ни в Салминском (1547—1535 млн лет) массивах гранита рапакиви (Ларин, 2011; Heinonen et al., 2017). Это обстоятельство, а также исключительно крупные размеры и монолитность исходного валуна Гром-каменя, не очень характерные для моренных отложений Южной Карелии и Карельского перешейка, позволяют предположить наличие еще не установленных промежуточных фаз раннерифейского гранитоидного магматизма в южной части Фенноскандинавского щита. О возможном расширении разнообразия геологической истории магматизма в регионе указывалось и на основании результатов U-Pb датирования методом ID-TIMS циркона трахитоидных гранитов, относимых к третьей фазе Выборгского массива (Губановская интрузия) — 1620 млн лет (устное сообщение С. Г. Скублова на Годичном собрании РМО в 2023 г.).

Как видим, Гром-камень оправдал свою репутацию явления необычного и в определенной степени загадочного. По геохронологической характеристике он не вписывается в картину современных представлений о геологической истории регионов, географически близких к месту его обнаружения. Тем самым он как бы «намекает» на то, что родину его следует искать в этих краях среди еще не выявленных геологических проявлений раннерифейского гранитоидного магматизма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Булах А. Г., Попов Г. Н., Иванов М. А., Янсон С. Ю., Гавриленко В. В., Платонова Н. В. Минеральный состав и архитектоника пьедестала «Медного всадника» в Санкт-Петербурге // ЗРМО. 2017. № 6. С. 111—125.

Булах А. Г., Попов Г. Н., Янсон С. Ю., Иванов М. А. Новые данные о гранитном постаменте памятника Петру I «Медный всадник» в Санкт-Петербурге // Записки Горного института. 2021. Т. 248. С. 180—189.

Иванов М. А., Булах А. Г., Попов Г. Н. Превращение Гром-камня в постамент памятника (историческая реконструкция) // Вознесся Всадник Медный над исполинскою скалой...: альбом, сб. ст./ Гос. Музей городск. скульптуры. СПб: «ФриЛансПарк», 2022. С. 173—176.

Ларин А. М. Граниты рапакиви и ассоциирующие породы. СПб.: Наука, 2011. 403 с.

Музей под открытым небом. Проблемы сохранения памятников в городской среде // Сборник научн. Трудов V научн.-практ. конф. «Музей под открытым небом» СПб: МедиаКомфорт; СПбГУПТД, 2021. 140 с.

Музей под открытым небом. Стратегия сохранения скульптуры в городской среде / В. В. Александрова, М. А. Бахарева, И. П. Беляева и др. Санкт-Петербург: Знакъ, 2018. 140 с.

About the Age of Granite of the Famous Thunderstone Pedestal of the Monument to Peter the Great “The Bronze Horseman” in Saint Petersburg

Ivanov M. A.¹, Shevchenko S. S.², Sergeev S. A.², Popov G. N.³, Efremova N. N.⁴

¹Saint Petersburg Mining University

²Russian Geological Research Institute (VSEGEI)

³Pangea LLC

⁴The State Museum of Urban Sculpture

The age of the Thunderstone granite, which is the pedestal of the Bronze Horseman monument to Peter the Great in Saint Petersburg, is dated at ~1595 Ma. This age was obtained by U-Pb dating of accessory zircon separated with a jewelry gravel from the biotite flakes. The study was carried out on a secondary ion microprobe SIMS SHRIMP-IIe at the Center of Isotopic Research of the Karpinsky Institution (Saint Petersburg). 15 local U-Pb isotopic analyses were performed on 12 zircon crystals. It is not yet possible to recognize the source of the Thunder Stone, since granites of the same age have not yet been found either in the Vyborg batholith (1665—1615 million years), or in the Salminsky batholith (1547—1535 million years), or in other granite intrusions located in the proximity of Saint Petersburg. Thus, the Thunder Stone seems to confirm the historically established idea about its uniqueness and hints that its homeland should be sought among the manifestations of the yet unidentified phases of Early Riphean granitoid magmatism in the nearest regions.

Key words: Thunder-stone, Bronze Horseman monument, Saint Petersburg, isotope dating, zircon, age of granite

REFERENCES

Black L. P., Kamo S. L., Allen C. M., Aleinikoff J. N., Davis D. W., Korsch R. J., Foudoulis C. TEMORA 1: a new zircon standard for U-Pb geochronology. *Chem. Geol.* 2003. Vol. 200. P. 155—170.

Bulakh A. G., Popov G. N., Ivanov M. A., Yanson S. Yu., Gavrilenko V. V., Platonova N. V. Mineral composition and architectonics of the Bronze Horseman pedestal in St. Petersburg. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2017. N 6. P. 111—125 (in Russian).

Bulakh A. G., Popov G. N., Yanson S. Yu., Ivanov M. A. New data on the granite pedestal of the monument to Peter I "The Bronze Horseman" in St. Petersburg. *Journal of Mining Institute*. **2021**. Vol. 248. P. 180—189.

Heinonen A. P., Rämö O. T., Mänttari I., Andersen T., Larjamo K. Zircon as a proxy for the magmatic evolution of Proterozoic ferroan granites; the Wiborg rapakivi granite batholith, SE Finland. *J. Petrol.* **2017**. Vol. 58. P. 2493—2517.

Ivanov M. A., Bulakh A. G., Popov G. N. Transformation of the Thunderstone into a monument pedestal (historical reconstruction). In: The Bronze Horseman rose above the giant rock...: State Museum of urban sculpture. Saint Petersburg: FriLansPark, **2022**. P. 173—176 (*in Russian*).

Larin A. M. Rapakivi granites and associated rocks. Saint Petersburg: Nauka, **2011**. 403 p. (*in Russian*).

Ludwig K. R. SQUID1.02, A User Manual, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, USA, **2001**.

Ludwig K. R. User's Manual for Isoplot/Ex, Version 3.00, A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publication, Berkeley, USA, **2003**.

Open-air museum. Problems of preserving monuments in the urban environment. *Proc. V sci.-pract. conf. "Open-air museum"*. Saint Petersburg: MediaComfort, **2021**. 140 p. (*in Russian*).

Open-air museum. Strategy for preserving sculpture in the urban environment. Ed by V. V. Alexandrova, M. A. Bakhareva, I. P. Belyaeva. Saint Petersburg: Znak, **2018**. 140 p. (*in Russian*).

Schuth S., Gornyy V. I., Berndt J., Shevchenko S. S., Sergeev S. A., Karpuzov A. F., Mansfeldt T. Early Proterozoic U-Pb zircon ages from basement gneiss at the Solovetsky Archipelago, White Sea, Russia. *Int. Journal of Geosci.* **2012**. Vol. 3. N 2. P. 289—296.

Stacey S., Kramers J. D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1975**. Vol. 26. P. 207—221.

Wetherill G. W. Discordant uranium-lead ages. *Trans. Amer. Geophys. Union*. **1956**. Vol. 37. p. 320—326.

Wiedenbeck M., Allé P., Corfu F., Griffin W. L., Meier M., Oberli F., Von Quadt A., Roddick J. C., Spiegel W. Three Natural Zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geo-standards Newsletter*. **1995**. Vol. 19. P. 1—23.

Williams I. S. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In: McKibben M. A., Shanks III W. C. and Ridley W. I. (eds.), Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. *Rev. Econ. Geol.* **1998**. Vol. 7. P. 1—35.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА МИНЕРАЛОВ И ПАРАМЕТРЫ МЕТАМОРФИЗМА ГРАНУЛИТОВ ХАПЧАНСКОГО ОРОГЕННОГО ПОЯСА (АНАБАРСКИЙ ЩИТ)

© 2024 г. Д. чл. А. В. Юрченко^{1, *}, д. чл. С. Г. Скублов^{1,2, **}, Н. И. Гусев^{3, ***},
Л. Ю. Романова³

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург,
199034 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21 линия, 2,
Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Геологический институт им. А.П. Карпинского, Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106
Россия

*e-mail: yurchenko-nastya@yandex.ru

**e-mail: skublov@yandex.ru

***e-mail: nikolay_gusev@karpinskyinstitute.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.

После доработки 02.10.2024 г.

Принята к публикации 09.10.2024 г.

Определение температур и давлений метаморфического минералообразования в гранулитах хапчанской серии производилось методами минеральной, в том числе микроэлементной и мультиравновесной геотермобарометрии, позволяющими оценивать, наряду с P – T параметрами, также степень равновесности составов минералов. Пиковые условия метаморфизма затушеваны при посткульминационном диффузионном перераспределении железа и магния между минералами на регрессивной стадии. Максимальные температуры и давления, полученные методом winTWQ, составили 820–855 °C и 6.6–7.0 кбар. Регрессивная стадия метаморфизма характеризуется синхронным снижением этих параметров до 560 °C и 3 кбар. Выявленный тренд и стадийность метаморфизма находят подтверждение в составе биотита: снижение температуры положительно коррелирует с уменьшением в минерале содержаний Ti, REE и Sr. Редкоэлементный состав граната с четко выраженной отрицательной Eu аномалией и высоким значением Sm_N/Gd_N отношения является типичным для низкокальциевых гранатов гранулитовой фации.

Ключевые слова: гранулиты, термобарометрия, параметры метаморфизма, гранат, биотит, редкоземельные элементы, геохимия минералов, Хапчанский пояс, Анабарский щит

DOI: 10.31857/S0869605524050021, **EDN:** PCPXAM

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные комплексы характерны для многих докембрийских кратонов, что свидетельствует о том, что тектонические процессы в истории Земли могли происходить в экстремальных условиях. Определение P – T условия метаморфизма для таких комплексов актуально, но осложнено регрессивными преобразованиями пород, а в случае полиметаморфических комплексов — возможным наложением более

позднего низкотемпературного метаморфического события на более раннее высокотемпературное. Охлаждение пород приводит к перераспределению железа и магния между сосуществующими минералами, что приводит к более низким температурам минеральных равновесий. Поэтому для установления пиковых условий метаморфизма используют минералы, в состав которых входят элементы с пониженными коэффициентами внутрикристаллической диффузии — Ca, Al (гранат, ортопироксен, плагиоклаз) или примеси редких элементов (Pattison et al., 2003; Kawasaki, Motoyoshi, 2016; Clark et al., 2019; Абдрахманов и др., 2021; Гульбин и др., 2022; Abdrakhmanov et al., 2024).

В северной части Евразийского континента древним докембрийским ядром является Сибирский кратон, сформировавшийся в результате амальгамации архейских глубокометаморфизованных блоков в палеопротерозое 1.9–1.8 млрд лет назад (Розен и др., 2006; Donskaya, 2020). На большей части своей территории Сибирский кратон перекрыт мощным осадочным чехлом мезопротерозойского и раннемелового возраста. Анабарский щит является северным выступом глубоко эродированного основания докембрийского кристаллического фундамента, преобладающая часть которого сложена метаморфическими породами гранулитовой фации. Породы Анабарского щита испытали гранулитовый метаморфизм, по меньшей мере, дважды: в архее — 2.7 млрд лет и в раннем протерозое — 1.97 млрд лет (Архей..., 1988; Rosen, 2003). Условия метаморфизма: 750–950 °C, 5.5–11 кбар (Вишневский, 1978) и 870–930 °C, 10–11 кбар (Архей..., 1988). Высокие температуры образования пород Анабарского щита подтверждаются наличием в его центральной части чарнокитов (Ножкин и др., 2022) и сапфиринсодержащих гранулитов (Лутц, Копанева, 1968; Ножкин и др., 2019), которые являются индикаторами ультравысокотемпературного (УНТ) метаморфизма. В случае сапфиринсодержащих пород пиковые условия метаморфизма составили: 920–1000 °C и 9–11 кбар, при этом возраст метаморфизма был определен как протерозойский (Ножкин и др., 2019).

По результатам U–Pb датирования циркона в породах Анабарского щита фиксируется время как архейского, так и протерозойского гранулитового метаморфизма (Гусев и др., 2021, и ссылки в этой работе). Однако наиболее ранние процессы гранулитового метаморфизма с возрастом 2.7 млрд лет проявлены локально, тогда как большая часть возрастных оценок оказывается существенно моложе — 2.0–1.8 млрд лет (Розен и др., 2006) и совпадает с возрастом амальгамации архейских гранулитовых террейнов. Наше исследование посвящено определению параметров метаморфизма пород хапчанской серии, для которых протерозойский метаморфизм является единственным. Достоверно установлено, что породы хапчанской серии сформировались в осадочном бассейне в интервале 2.46–2.10 млрд лет (Zlobin et al., 2002; Гусев, 2013), а время метаморфизма установлено как 1928 ± 21 млн лет (Гусев, 2013), что позволяет при их изучении получить более корректные оценки параметров протерозойского метаморфизма. Это исследование объединяет данные петрографии, результаты изучения химического состава минералов, данные геотермобарометрии с целью установления условий метаморфизма и построения P – T тренда гранулитовых пород Анабарского щита для лучшего понимания их тектоно-метаморфической эволюции.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В пределах Анабарского щита обнажаются террейны трех тектонических провинций (рис. 1, а): Маганской тоналит-трондьемит-гнейсовой на западе, Анабарской гранулит-ортогнейсовой в средней части и Хапчанской гранулит-парагнейсовой на востоке щита (Rosen, Turkina, 2007). Шовные зоны между провинциями представлены на западе Анабарского щита — Котуйкан-Монхолинской, на востоке — Салтах-Билляхской сутурами. Вдоль Салтах-Билляхской сутуры контактируют архейские гранулиты Джелиндинской глыбы и гранулиты палеопротерозойского Хапчанского орогенного пояса (Розен и др., 2006).

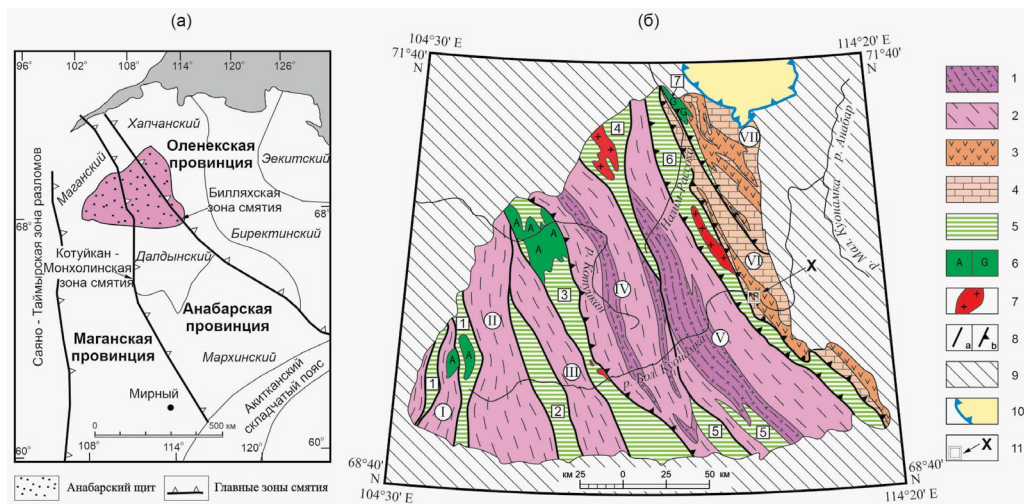


Рис. 1. Тектонические схемы: *a* — северной части фундамента Сибирского кратона по (Rosen et al., 1994; Griffin et al., 1999); *б* — Анабарского щита.

1, 2 — архейские гранулитовые глыбы, формации: 1 — метабазит-плагиогнейсовая (далдынская серия), 2 — плагиогнейсовая (верхнеанабарская серия); 3, 4 — палеопротерозойский гранулитовый Хапчанский пояс, формации: 3 — метавулканогенная; 4 — метакarbonатно-парагнейсовая (хапчанская серия); 5 — зоны смятия (тектонит-гранит-мигматитовая формация); 6, 7 — интрузивные образования, формации: 6А — анортитовая, 6G — габбро-диоритовая; 7 — гранитовая; 8 — главные разломы: а — крутопадающие, б — надвиги; 9 — платформенный чехол; 10 — Попигайская астроблема; 11 — Хардахский участок. Гранулитовые глыбы (цифры в кружках): I — Западная, II — Верхнекуонамская, III — Ильинская, IV — Далдынская, V — Джелиндинская, VI — Хапчанская, VII — Попигайская. Шовные зоны смятия (цифры в квадратах): 1 — Чурбукулехская, 2 — Ламуйская, 3 — Котуйкан-Монхольская, 4 — Ченгелехская, 5 — Харапская, 6 — Билляхская, 7 — Салтахская.

Fig. 1. Tectonic schemes: *a* — of the northern Siberian Craton after (Rosen et al., 1994; Griffin et al., 1999), *б* — Anabar shield.

1, 2 — Archean granulite blocks, associations: 1 — metamafic-plagiogneiss (Daldyn Group), 2 — plagiogneiss (Upper Anabar Group); 3, 4 — Paleoproterozoic granulite Khapchan belt, associations: 3 — metavolcanogenic; 4 — metacarbonate-paragneiss (Khapchan Group); 5 — shear zone (tectonite-granite-migmatite associations); 6, 7 — intrusive rocks, associations: 6A — anorthosite, 6G — gabbro-diorite; 7 — granite; 8 — main faults: а — steep, б — overthrusts; 9 — platform cover; 10 — Popigai astrobleme; 11 — Khardakh site. Granulite blocks (numbers in circles): I — Western, II — Upper Kuonamka, III — Il'inskaya, IV — Daldyn, V — Dzhelinda, VI — Khapchan, VII — Popigai. Shear zones (numbers in boxes): 1 — Churbukulakh, 2 — Lamui, 3 — Kotuikan-Monkholin, 4 — Chengelekh, 5 — Kharap, 6 — Billyakh, 7 — Saltakh.

В строении Хапчанского орогенного пояса участвуют два гранулитовых комплекса. Нижний комплекс (хардахский) представлен метаморфизованными магматическими породами: основными кристаллосланцами, мезократовыми и лейкократовыми двупироксеновыми и ортопироксеновыми гнейсами, слагающими слои и пачки различной мощности. U-Pb возраст протолита метаматических пород составляет 2.1–2.03 млрд лет, возраст гранулитового метаморфизма — 1.96 млрд лет. Магматический источник метаматических пород соответствует породам деплетированной мантии (Gusev et al., 2021).

Верхний комплекс (хапчанская серия), сложен метаосадочными породами — гранатовыми, биотитсодержащими гранат-силлиманитовыми с кордиеритом и пироксен-гранатовыми гнейсами, мраморами, кальцифирами, пироксен-скаполитовыми породами, протолиты которых формировались в Хапчанском осадочном

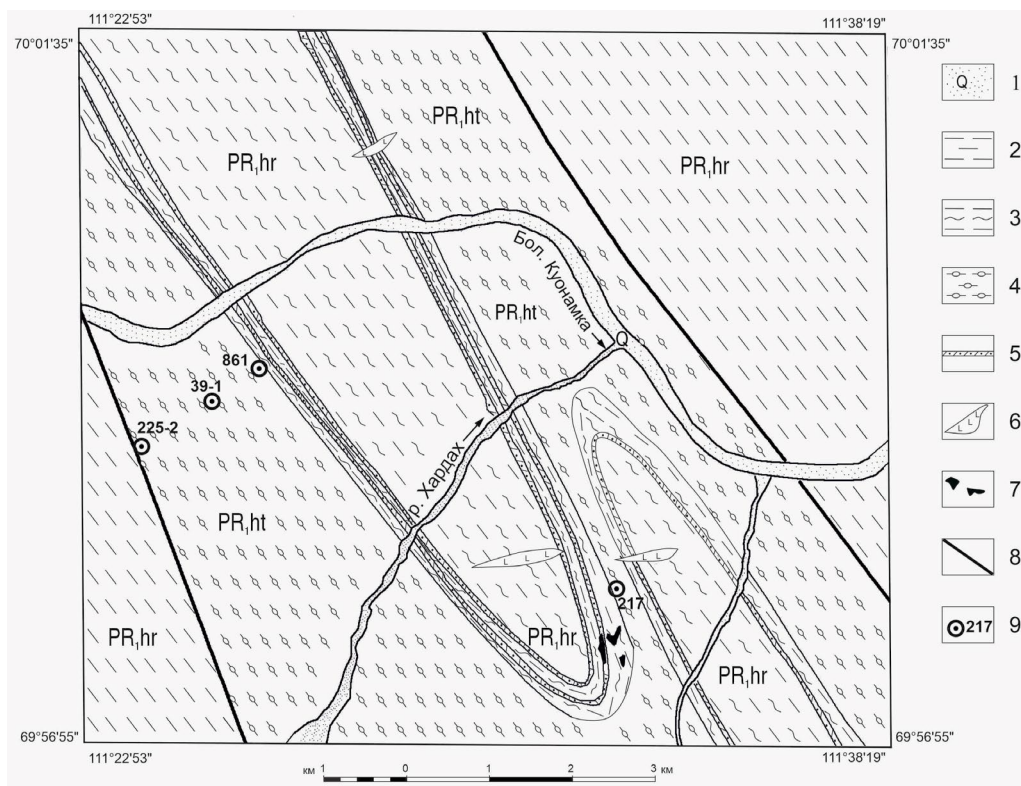


Рис. 2. Схематическая геологическая карта участка Хардах.

1 — аллювиальные отложения квартера (Q); 2—3 — хардахский комплекс (PR₁hr), 2 — двупироксеновые плагиогнейсы, 3 — двупироксеновые кристаллосланцы мигматизированные; 4—5 — хаптасыннахская толща хапчанской серии (PR₁ht), 4 — гранатовые и пироксен-гранатовые гнейсы, силлиманит- и кордиерит-содержащие; 5 — кальцифиры, мраморы и кальцифировые брекчии; 6 — дайки долеритов; 7 — кимберлиты; 8 — разрывные нарушения; 9 — номера точек отбора образцов.

Fig. 2. A geologic scheme of the Khardakh area.

1 — alluvial Quaternary sediments (Q); 2—3 — Khardakh Formation (PR₁hr), 2 — two-pyroxene plagiogneiss, 3 — migmatized two-pyroxene crystalline schist; 4—5 — Khaptasynnakh series of the Khapchan Group (PR₁ht), 4 — garnet and pyroxene-garnet gneiss, sillimanite- and cordierite-bearing; 5 — carbonate and metacarbonate rocks; 6 — dolerite dikes; 7 — kimberlite; 8 — faults; 9 — numbers of sampling localities.

бассейне (Zlobin et al., 2002). U—Pb возраст метаморфизма парагнейсов составляет 1928 ± 21 млн лет (Гусев, 2013).

Хапчанская серия со стратиграфическим несогласием залегает на подстилающих ее метамагматических образованиях и разделяется на две толщи: нижнюю — хаптасыннахскую и верхнюю — биллээх-тамахскую. Для парапород хапчанской серии характерна тонкая слоистость с элементами ритмичности. Геохимические особенности парагнейсов хапчанской серии указывают, что их протолитами были граувакки, подобные накапливающимся в палеозое на активных или пассивных континентальных окраинах (Condie et al., 1991; Zlobin et al., 2002).

Метапелиты хапчанской серии изучены нами в пределах Хардахской площади на восточной окраине Анабарского щита в районе впадения р. Хардах в р. Бол. Куонамка (рис. 2). Здесь предшественниками (Строение..., 1986) закартирована антиклинальная складка, в ядре которой залегают породы верхнеанабарской серии (по нашим данным

хардахский комплекс), на крыльях — хаптасыннахская толща хапчанской серии. Этот участок был также детально изучен в 1990 г. с поисковыми задачами (в том числе с бурением скважин) в связи с обнаруженным здесь в замке антиклинальной складки куста кимберлитовых трубок «Хардах». Ядерная часть складки сложена темно-зелеными и зеленовато-серыми среднезернистыми кристаллосланцами в разной степени мигматизированными и калишпатизированными. Переходная зона между хардахской и хаптасыннахской толщами сложена карбонатными породами (карбонатно-силикатными породами и мраморами), которые часто являются цементом осадочных брекчий. Обломочный материал брекчий представлен кристаллосланцами, в том числе иногда калишпатизированными. Выше по разрезу залегают светлоокрашенные высокоглиноземистые метapelиты: гранатовые, биотитсодержащие гранат-силлиманитовые с кордиеритом и пироксен-гранатовые гнейсы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения вещественного состава супракристалльных пород Хапчанского пояса использована коллекция образцов, отобранная авторами в период полевых работ 2011–2014 гг. по составлению Государственной геологической карты масштаба 1:1000000 листа R-49. Серия образцов (около 60) отобрана из обнажений в районе правого притока р. Бол Куонамка — реки Хардах (рис. 2). Для определения параметров метаморфизма были выбраны реперные по минеральному составу и текстурно-структурным особенностям образцы. Исследования состава минералов по главным элементам проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-6510LA, оснащенный энергодисперсионным спектрометром JEOL JED-2200 (ИГГД РАН, аналитик О. Л. Галанкина). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Предел обнаружения определяемых элементов — 0.1 %. Представительные химические составы изученных минералов приведены в табл. 1. Содержание редких и редкоземельных элементов в минералах определялось методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на ионном зонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН. Условия съемки: первичный пучок ионов $^{16}\text{O}_2^+$, диаметр которого составляет ~15–20 мкм; ток ионов 5–7 нА; ускоряющее напряжение первичного пучка 15 кВ. Каждое измерение состояло из 3 циклов, что позволяло оценить индивидуальную воспроизводимость измерения. Общее время анализа одной точки в среднем составляло 30–40 минут. Погрешность измерения редких элементов: до 10 % для концентраций выше 1 ppm и до 20 % для диапазона концентраций 0.1–1 ppm; порог обнаружения для различных элементов варьирует в пределах 5–10 ppb. Редкоэлементный состав породообразующих минералов определялся примерно в тех же точках, что и анализ главных элементов методом SEM-EDS (с учетом различной локальности методов). При построении спектров распределения редкоземельных элементов (REE) составы породообразующих минералов нормировались на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995). Данные по геохимии изученных минералов приведены в табл. 2 с указанием соответствия точкам анализа содержаний главных элементов.

P–T параметры минералообразования определялись методом мультиравновесной геотермобарометрии (TWEQU) с помощью программы winTWQ (Berman, 1991) версии 2.64 с базами термодинамических данных dec06.dat (термодинамические константы) и dec06.sln (модели твердых растворов) (Berman, Aranovich, 1996; Berman et al., 2007), которая позволяет оценивать, наряду с температурой и давлением, степень приближения минеральных составов к равновесным. Для определения пиковых условий метаморфизма была использована программа RCLC (Pattison et al. 2003), которая позволяет рассчитывать давление и температуру для парагенезиса Grt + Opx + Pl + Qz ± Bt на основе растворимости Al в ортопироксене в равновесии с гранатом с поправкой

Таблица 1. Представительные составы минералов (мас.%)
Table 1. Representative compositions of minerals (wt %)

Образец	217										861									
	Grt r	Grt	Grt	Grt	Grt c	Bt	Bt	83	Grt	Grt r	Grt	Grt	Grt r	Grt c	Opx	Opx	Opx	Bt	Bt	Bt
Минерал	6	29	37	54	78	40	40	83												
Анализ																				
SiO ₂	38,6	38,0	38,6	39,0	38,7	35,5	36,2	31,8	38,0	37,3	38,0	37,5	38,2	38,2	50,9	50,9	51,6	36,3	36,2	37,0
TiO ₂	—	—	—	—	—	5,26	5,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,04	5,11	4,97
Al ₂ O ₃	21,5	22,3	21,3	22,2	21,6	15,5	15,2	16,7	21,0	21,7	21,0	20,8	21,8	21,8	2,9	3,97	3,63	14,9	14,0	14,6
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	0,05
FeO*	29,2	28,7	29,0	30,4	29,0	9,6	11,2	28,2	29,6	28,6	29,7	29,5	28,1	28,1	26,0	24,0	22,7	10,2	10,1	10,7
MnO	0,81	0,84	1,04	0,85	0,81	—	—	0,91	1,18	1,21	1,17	0,89	0,76	0,76	0,28	0,11	0,36	—	—	0,08
MgO	8,34	9,44	8,93	7,86	9,18	16,2	15,0	6,73	6,99	7,41	7,75	7,32	9,23	9,23	19,8	21,0	21,3	16,2	16,1	16,5
K ₂ O	—	—	—	—	—	10,1	9,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,81	10,2	9,50
CaO	0,81	0,80	0,70	0,82	0,67	—	—	2,09	2,35	2,26	2,37	2,06	1,91	1,91	0,16	0,14	0,33	—	—	—
Сумма	99,26	100,08	99,57	101,13	99,96	92,16	92,95	86,43	99,02	98,48	100	98,07	100	100	100,04	100,1	99,92	93,70	91,71	93,35
Коэффициенты в формулах																				
Si	3,015	2,941	3,007	3,000	2,998	2,770	2,815	2,939	3,008	2,957	2,979	2,992	2,960	2,960	1,926	1,904	1,922	2,799	2,842	2,842
Ti	—	—	—	—	—	0,309	0,337	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,350	0,302	0,287
Al	1,980	2,034	1,955	2,013	1,972	1,423	1,393	1,822	1,946	2,026	1,941	1,958	1,991	1,991	0,130	0,175	0,159	1,350	1,300	1,321
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,015	—	0,003
Fe ²⁺	1,908	1,857	1,889	1,956	1,879	0,626	0,731	2,128	1,962	1,896	1,948	1,971	1,821	1,821	0,821	0,750	0,708	0,659	0,666	0,684
Mn	0,054	0,055	0,069	0,055	0,053	—	—	0,071	0,079	0,081	0,078	0,060	0,050	0,050	0,009	0,003	0,011	—	—	0,005
Mg	0,971	1,089	1,037	0,901	1,060	1,887	1,736	0,928	0,825	0,877	0,906	0,872	1,066	1,066	1,116	1,171	1,184	1,862	1,887	1,893
K	—	—	—	—	—	1,007	0,952	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,964	1,021	0,931
Ca	0,068	0,066	0,058	0,068	0,056	—	—	0,207	0,199	0,192	0,199	0,176	0,159	0,159	0,006	0,006	0,013	—	—	—
Сумма	8,00	8,04	8,02	7,99	8,02	8,02	7,96	8,10	8,02	8,03	8,05	8,03	8,05	8,05	4,01	4,01	4,00	8,00	8,02	7,96

Таблица 1. Продолжение

Образец																225—2										39—1									
Минерал	Grt	Grt r	Grt c	Grt	Bt	Bt	Bt	Bt	Bt	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Spl	Grt	Grt	Grt	Bt	Bt													
Анализ	5	8	22	34	4	10	11	41	48	49	11	18	20	21	23	1	8	17	11	18															
S ₂ O ₂	38.4	39.6	38.7	38.9	37.3	35.7	36.0	35.8	0.37	0.46	1.69	1.32	1.48	0.23	0.43	38.0	38.0	38.3	38.2	37.7															
TiO ₂	—	—	—	—	0.47	3.75	4.65	5.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.39	5.43															
Al ₂ O ₃	21.9	21.3	21.4	21.1	14.3	13.8	15.0	14.9	57.8	58.5	57.1	58.3	57.8	58.9	59.8	21.6	22.0	21.4	15.1	16.6															
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0.43	0.11	0.40	0.27	0.39	0.38	0.38	—	—	—	—	—															
FeO*	28.4	28.5	27.8	29.3	6.72	9.38	10.9	12.2	20.8	21.0	19.7	20.4	20.1	19.9	20.5	31.1	30.3	32.3	10.5	14.2															
MnO	0.32	0.38	0.33	0.31	—	—	—	—	0.15	0.09	0.06	0.03	—	—	—	1.21	0.90	0.94	—	—															
MgO	10.2	10.4	10.4	9.71	21.3	17.2	15.9	14.8	10.5	10.2	10.1	9.52	10.0	9.64	9.71	7.40	7.62	7.06	16.7	13.6															
K ₂ O	—	—	—	—	10.6	9.82	9.77	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.98	10.0															
CaO	0.81	0.70	0.82	0.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.29	1.24	1.14	—	—															
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	8.74	10.1	9.10	8.86	10.0	8.01	8.47	—	—	—	—	—															
Сумма	100.03	100.88	99.45	100	90.69	89.65	92.22	93.37	98.79	100.46	98.15	98.70	99.77	97.06	99.29	100.60	100.06	101.14	94.87	97.53															
Коэффициенты в формулах																																			
Si	2.961	3.022	2.993	3.010	2.841	2.839	2.806	2.795	—	—	—	—	—	—	—	2.968	2.967	2.985	2.868	2.816															
Ti	—	—	—	—	0.027	0.224	0.273	0.322	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.248	0.305															
Al	1.990	1.915	1.951	1.924	1.281	1.289	1.379	1.369	1.890	1.892	1.905	1.931	1.901	1.953	1.946	1.988	2.025	1.965	1.337	1.458															
Cr	—	—	—	—	—	—	—	—	0.009	0.002	0.009	0.006	0.009	0.008	0.008	—	—	—	—	—															
Fe ²⁺	1.832	1.819	1.798	1.896	0.428	0.624	0.711	0.798	0.100	0.106	0.086	0.063	0.091	0.039	0.046	2.032	1.979	2.105	0.660	0.889															
Fe ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	0.382	0.377	0.381	0.416	0.377	0.430	0.428	—	—	—	—	—															
Mn	0.021	0.025	0.022	0.020	—	—	—	—	0.004	0.002	0.001	0.001	—	—	—	0.080	0.060	0.062	—	—															
Mg	1.173	1.183	1.199	1.120	2.424	2.041	1.849	1.725	0.435	0.417	0.427	0.399	0.416	0.404	0.400	0.862	0.887	0.820	1.872	1.510															
K	—	—	—	—	1.034	0.996	0.972	1.021	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.955	0.954															
Ca	0.067	0.057	0.068	0.056	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.108	0.104	0.095	—	—															
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	0.179	0.204	0.190	0.184	0.207	0.166	0.173	—	—	—	—	—															
Сумма	8.04	8.02	8.03	8.03	8.04	8.01	7.99	8.03	2.82	2.80	2.81	2.82	2.82	2.79	2.83	8.04	8.02	8.03	7.94	7.93															

Примечание. Коэффициенты в формулах рассчитаны на базе 12O (гранат), 11O (биотит), 4O (шпинель), 6O (ортопироксен), FeO* — суммарное железо, про- черк — содержание компонента ниже предела обнаружения, с — центр зерна, г — край зерна.

Таблица 2. Содержание малых и редких элементов (ppm) в минералах
Table 2. The content of minor and trace elements (ppm) in minerals

Минерал		Grt																				
№ точки анализа методом SIMS	217— 1	217— 6	217— 7	217— 9	217— 13	217— 17	861—												861— 20	39— 1—1	39— 1—6	39— 1—8
							3	6	7	12	46	861— 11	861— 14	861— 19	861— 20	861— 20	861— 20					
№ точки анализа методом SEM-EDS	6	29	37	43	54	78	26	23	3	12	46	48	75	60	1	8	17					
	La	0.02	0.04	0.02	0.05	0.03	0.02	0.03	0.30	0.19	0.03	0.15	0.04	0.02	0.07	0.08	0.21	0.04				
	Ce	0.20	0.13	0.11	0.25	0.08	0.05	0.08	0.52	0.47	0.13	0.45	0.17	0.08	0.19	0.16	0.63	0.12				
	Pr	0.09	0.05	0.09	0.06	0.02	0.004	0.02	0.08	0.07	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02				
	Nd	3.69	2.34	2.76	2.25	1.85	0.21	0.84	1.31	1.28	1.14	0.62	1.01	0.75	1.33	1.37	0.40	0.36				
	Sm	12.5	8.87	9.75	8.42	8.87	6.54	4.54	4.18	5.57	6.30	3.39	4.16	4.25	3.37	6.24	2.87	2.94				
	Eu	0.12	0.07	0.07	0.05	0.03	0.05	0.11	0.06	0.13	0.13	0.11	0.08	0.14	0.11	0.10	0.05	0.04				
	Gd	24.0	19.3	21.4	18.3	24.8	14.8	25.6	25.0	28.1	27.6	20.6	10.9	10.5	8.80	32.9	27.2	24.5				
	Dy	13.5	13.6	20.4	14.6	20.6	35.0	44.7	61.4	38.5	28.1	44.9	13.9	13.2	13.8	56.8	53.0	47.3				
	Er	3.58	3.24	10.8	3.91	5.76	15.9	23.2	49.9	15.3	13.6	31.5	6.62	16.7	7.12	34.4	33.3	27.8				
	Yb	4.01	4.26	9.42	3.68	6.15	11.4	23.0	61.2	15.5	16.5	34.5	7.52	26.1	8.76	33.0	28.9	24.6				
	Lu	1.03	0.99	1.47	1.00	1.32	2.03	3.36	8.13	2.95	3.01	5.10	1.33	3.57	1.41	5.61	4.23	3.94				
	Ti	176	193	194	192	143	156	147	149	214	176	106	169	204	210	235	97.1	129				
	V	189	185	197	175	216	137	241	221	227	195	192	187	216	192	166	141	138				
	Cr	272	192	277	216	306	154	505	599	228	244	612	413	242	448	177	129	164				
	Sr	0.58	0.91	0.25	1.42	0.31	0.42	0.40	1.36	2.08	0.62	0.66	0.45	0.30	0.79	0.42	0.52	0.52				
	Y	47.5	45.7	123	57.8	93.5	186	243	432	173	149	268	82.0	107	88.3	369	346	317				
	Zr	39.9	30.1	38.9	28.9	32.1	27.5	16.1	10.9	14.6	10.5	10.4	18.4	36.6	21.8	23.1	7.17	11.1				
	Nb	0.11	0.10	0.06	0.09	0.02	0.02	0.05	0.06	0.11	0.04	0.05	0.03	0.13	0.04	0.07	0.02	0.03				
	Eu/Eu*	0.01	0.01	0.005	0.004	0.002	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.004				
REE	62.7	52.8	76.3	52.6	69.5	86.0	125.4	212.0	108.2	96.5	141.4	45.8	75.5	45.0	170.7	150.8	131.7					

Таблица 2. Продолжение

минерал		Grt										Bt									
		225— 2—4	225— 2—5	225— 2—8	225— 2—10	217— 16	217— 8	225— 2—1	225— 2—12	225— 2—7	225— 2—6	861— 15	861— 16	861— 18	861— 1	39— 1—10	39— 1—4	39— 1—5			
№ точки анализа методом SIMS	8	5	34	22	83	40	11	10	41	4	53	54	67	27	18	6	11				
№ точки анализа методом SEM-EDS																					
La	0.01	0.01	0.03	0.04	0.30	0.68	0.63	0.19	0.85	0.08	2.93	1.24	0.06	1.97	2.89	9.97	6.22				
Ce	0.09	0.05	0.13	0.11	0.07	0.23	0.15	0.84	0.53	0.14	4.15	0.64	0.22	0.26	0.27	17.3	13.6				
Pr	0.04	0.02	0.07	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.48	0.09	0.01	0.03	0.02	1.77	2.10				
Nd	2.16	1.10	2.47	0.73	0.03	0.05	0.04	0.05	0.08	0.12	2.26	0.42	0.05	0.75	0.06	7.09	10.5				
Sm	6.71	6.84	7.32	6.05	0.09	0.10	0.08	0.04	0.05	0.03	0.83	0.19	0.03	3.73	0.50	1.72	2.71				
Eu	0.29	0.23	0.29	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	1.63	n.d.	0.18	0.61				
Gd	15.9	14.7	16.6	11.3	n.d.	0.11	0.02	0.12	0.03	0.03	1.03	0.14	0.01	16.2	0.08	2.58	2.42				
Dy	20.9	18.7	19.5	18.4	0.15	0.30	0.15	0.02	0.09	0.04	0.78	0.27	0.02	28.4	0.36	0.91	1.25				
Er	10.8	8.29	10.3	22.9	0.07	0.02	0.11	0.05	n.d.	0.04	0.25	0.44	n.d.	16.3	n.d.	0.39	0.21				
Yb	10.1	7.19	6.93	29.1	0.05	0.12	0.06	0.01	0.05	0.02	0.11	0.17	0.02	17.0	0.11	0.13	0.13				
Lu	1.52	1.22	1.31	4.38	0.01	0.02	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.04	0.02	0.004	2.53	0.03	0.07	0.06				
Ti	198	206	238	106	34905	29098	27336	30294	23469	2474	29079	26767	8429	7864	38869	28778	26357				
V	97.4	100	92.3	86.9	1512	1887	779	1975	667	240	700	1038	597	569	1112	1023	910				
Cr	184	152	196	144	416	655	315	386	301	185	420	627	594	747	498	490	264				
Sr	0.44	0.28	0.56	0.48	4.68	9.60	5.55	5.40	5.88	1.51	28.3	26.5	2.90	5.79	5.57	12.9	5.20				
Y	131	99.2	136	156	0.09	0.15	0.06	0.14	0.13	0.14	2.35	0.36	0.07	183	0.11	3.16	2.40				
Zr	38.1	23.1	37.3	17.1	1.51	4.42	1.15	7.53	2.92	3.20	2.68	1.80	0.83	13.9	1.15	1.84	1.66				
Nb	0.06	0.11	0.07	0.05	6.53	1.76	38.1	32.8	26.6	1.14	11.0	12.4	12.5	6.35	112	104	65.3				
Eu/Eu*	0.03	0.02	0.03	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.41	n.d.	n.d.	n.d.	0.21	n.d.	0.09	0.24				
REE	68.5	58.3	64.9	93.2	0.79	1.63	1.28	1.35	1.69	0.53	12.9	3.62	0.43	88.8	4.31	42.1	39.8				

Примечание. n. d. — содержание не определялось.

на поздний Fe–Mg обмен¹. Также применялись «классические» минеральные геотермометры: Grt–Bt геотермометр (Holdaway, 2000), Grt–Bt–Pl–Qz (GBPQ) геобарометр (Wu et al., 2006), Grt–Opx геотермометр (Harley, 1984a; Ganguly et al., 1996), Grt–Opx геобарометр (Harley, 1984b) Grt–Opx–Pl–Qz геобарометр (Eckert et al., 1991), Grt–Crd геотермометр (Aranovich, Podlesskii, 1989), «Ti–в–кварце» геотермометр (Wark, Watson, 2006) и «Ti–в–гранате» геотермометр (Kawasaki, Motoyoshi, 2016).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Петрографическая характеристика. По данным петрографических наблюдений, в гранулитах участка преобладают Grt–Bt–Sil, Grt–Sill–Crd и Grt–Opx кварцосодержащие парагенезисы. В породах в разном количестве встречаются также плагиоклаз, калиевый полевой шпат (часто в виде пертита), биотит, иногда графит. Рудные минералы представлены магнетитом, ильменитом, рутилом и шпинелью. Ниже приведено петрографическое описание наиболее информативных образцов, которые в дальнейшем используются для определения условий метаморфизма пород участка.

Образец 217. Мигматизированный рассланцованный Sil–Crd–Bt–Grt гнейс. Осветленные слои Qz+Fsp+Pl состава с биотитом, силлиманитом и обилием рудного вещества перемежаются с прослоями, содержащими порфиобласты граната (размером до 1 см), вытянутыми по направлению рассланцевания. Гранат содержит обильные включения кварца, плагиоклаза, силлиманита, биотита, циркона, рудных минералов. В зонах с интенсивным рассланцеванием, по краю кристаллов граната развивается кордиерит, встречаются кварц–кордиеритовые симплектиты (рис. 3, а). Кордиерит также содержит включения силлиманита. Коричневый биотит встречается как в матриксе, так и во включениях в гранате, на краях зерен граната появляется вторичный зеленый биотит. В породе отмечены лейсты графита.

Образец 861. Среднезернистый мигматизированный Grt–Opx гнейс. Порода с неоднородным распределением минералов вследствие проявленной в ней мигматизации, из-за которой в одной части образца развит преимущественно меланократовый Grt–Opx–Pl субстрат, а в лейкократовой части находятся обогащенные калиевым полевым шпатом, кварцем и гранатом участки мощностью до 1–2 см, где ортопироксена заметно меньше, но по размеру зерна значительно крупнее (рис. 3, б, в). В матриксе наблюдается более мелкозернистый гранат и ортопироксен, их зерна вытянуты по направлению рассланцевания; плагиоклаз преобладает над калиевым полевым шпатом.

Образец 39—1. Среднезернистый Grt–Bt гнейс. Порфиобласты граната (размером до 3 мм) содержат большое количество включений минералов матрикса (кварца, плагиоклаза, биотита, калиевого полевого шпата) и находятся в осветленных участках породы. В этих участках коричневого биотита заметно меньше, чем в матриксе без граната.

Образец 225—2. Рассланцованный Sil–Bt–Grt гнейс. Рассланцевание подчеркнуто игольчатыми кристаллами силлиманита. Порфиобласты граната (размером до 7 мм) также вытянуты в направлении рассланцевания (рис. 3, г). Калиевый полевой шпат с обилием пертитов присутствует как в матриксе породы (рис. 3, д), так и во включениях в гранате (рис. 3, е). Присутствуют реакционные структуры: по краю зерен граната образуется силлиманит в результате реакции плагиоклаза с гранатом. Во включениях и в краевой части выделений граната встречается зеленая шпинель в ассоциации с кварцем (рис. 3, е); шпинель с кварцем встречена и в матриксе породы, где часто замещается магнетитом.

Составов минералов по главным элементам. Гранат имеет пироп-альмандиновый состав (максимальное содержание Ру минала — 41 мол.%) с небольшой примесью

¹ Сокращенные названия минералов даны по (Warr, 2021).

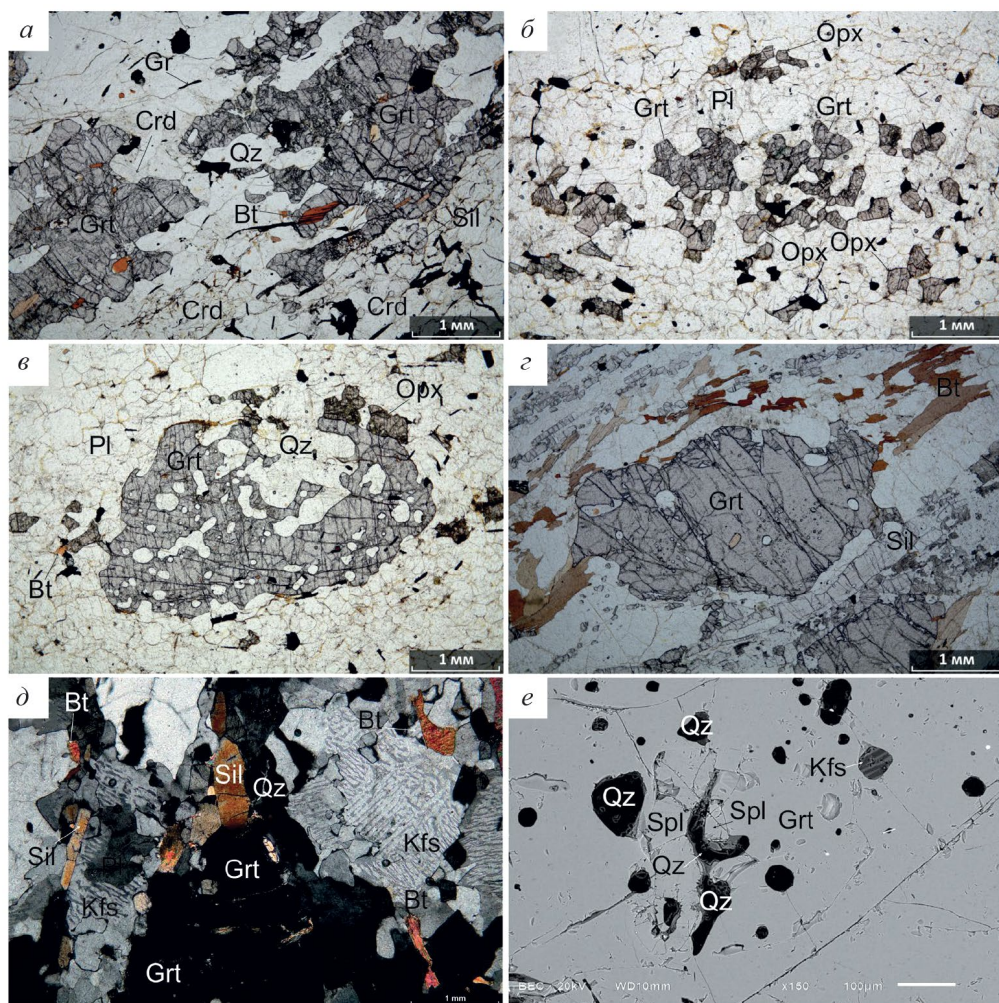


Рис. 3. Фотографии шлифов изученных гранулитов.

a — Bt—Crd—Sil—Grt гнейс; пинитизированный кордиерит замещает гранат и содержит включения силлиманита, гранат содержит многочисленные включения Sil, Bt, Qz; *б* — Grt—Opx гнейс, матрикс; *в* — Grt—Opx гнейс, лейкосомы с Grt, Bt и Opx; *г* — Sil—Bt—Grt гнейс, порфиробласты граната вытянуты по направлению расщепления, обтекаются силлиманитом и биотитом; *д* — та же порода, калиевый полевой шпат насыщен пертитовыми вростками; *е* — включения шпинели и кварца в гранате. *a, б, в, г* — изображения в проходящем свете без анализатора, *д* — с анализатором; *е* — изображение в обратно-отраженных электронах.

Fig. 3. Photomicrographs of thin sections of granulite studied.

a — Bt—Crd—Sil—Grt gneiss; pinitized cordierite which replaces garnet and contains inclusions of sillimanite; garnet which contains Sil, Bt, and Qz inclusions; *б* — Grt—Opx gneiss, matrix; *в* — Grt—Opx gneiss, leucosome with Grt, Bt, and Opx; *г* — Sil—Bt—Grt gneiss, Grt porphyroblasts elongated along the foliation, flanked by sillimanite and biotite; *д* — the same rock, K-feldspar saturated with perthite ingrowths; *е* — spinel and quartz inclusion in garnet. *a, б, в, г* — transmitted light images without an analyzer, *д* — with an analyzer; *е* — BSE image.

спессартинового (0—2 мол.%) иgrossулярового компонентов (0—3 мол.%, максимальное содержание grossулярового компонента в гранате из гнейса с ортопироксеном — 4—7 мол.%). Зерна граната демонстрируют регрессивную зональность: от центра к краям уменьшается содержание пиропового минала, возрастает — альмандинового минала (табл. 1).

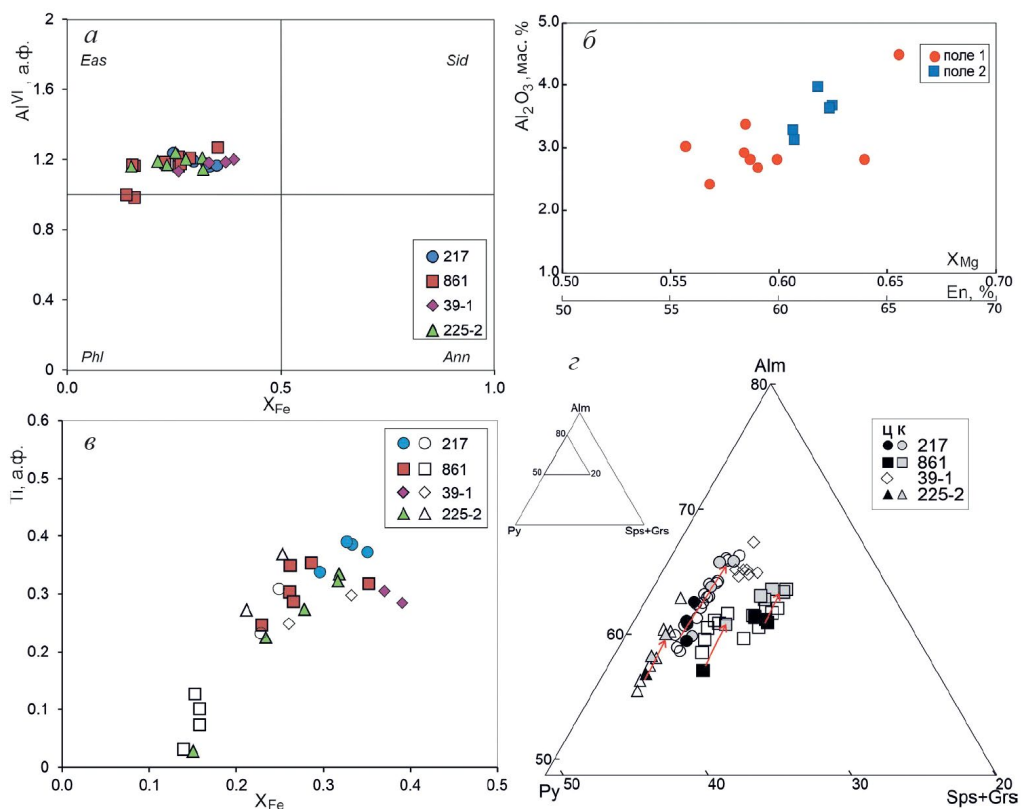


Рис. 4. Состав минералов из изученных пород.

a — классификационная диаграмма Phl-Ann-Eas-Sid для биотита; *b* — диаграмма Al_2O_3 — X_{Mg} для ортопироксена, нижняя шкала — содержание энстатитового минала в ортопироксене; *c* — соотношение X_{Fe} —Ti а. ф. (атомов на формулу) для биотита, неокрашенные фигуры — составы биотита во включениях в гранате; *d* — составы граната на тройной диаграмме Prp—Alm—(Grs+Sps); стрелками показаны направления изменения состава от центра (Ц) к краям (К) зерен.

Fig. 4. Composition of minerals in the studied rocks.

a — Phl-Ann-Eas-Sdph diagram for biotite; *b* — Al_2O_3 — X_{Mg} diagram for orthopyroxene, lower scale is the content of enstatite end member in orthopyroxene; *c* — relationship between X_{Fe} and content of Ti (appfu) in biotite, uncolored figures — compositions of biotite inclusions in garnet; *d* — composition of garnet on Prp—Alm—(Grs+Sps) diagram, arrows show changes in the composition when passing from core (C) to rim (K) of garnet grains.

В образце 861 присутствуют два разных по составу граната, что связано с мигматизацией: в лейкократовой части (поле 2) гранат чуть более магнезиальный ($Pu_{29-36}Alm_{57-61}Sps_{1-2}Grs_{4-6}$), с меньшим содержанием гроссулярового и спессартинового компонентов, чем в матриксе (поле 1) $Pu_{27-30}Alm_{59-64}Sps_{2-3}Grs_{6-7}$ (рис. 4, *d*).

Биотит относится к магнезиальной разновидности ($Mg\# = Mg/(Mg + Fe) 0.64-0.77$), с преобладанием в его составе истонитового компонента (табл. 1, рис. 4, *a*) и содержит примесь титана ($TiO_2 0-6.7$ мас. %). Для биотита из включений в гранате характерен более магнезиальный состав, чем в матриксе, и более низкое содержание TiO_2 (рис. 4, *c*). Исключение — состав биотита из образца 225—2: во включениях в гранате он имеет такое же содержания титана, что и в матриксе (рис. 4, *c*).

Ортопироксен в образце 861 представлен энстатитом (табл. 1, рис. 4, *b*). Наблюдается различие в его составе в зависимости от расположения зерен в определенном

участке породы (рис. 4, б). Так, зерна ортопироксена, находящиеся рядом с гранатом в лейкократовой мигматизированной части образца (поле 2), более магнезиальные (X_{Mg} 0.61—0.63) и с большим содержанием Al_2O_3 (3.1—4.0 мас.%), чем в более мелкозернистом матриксе (поле 1) (X_{Mg} 57—62, Al_2O_3 2.7—3.4 мас.%).

Состав плагиоклаза однороден и соответствует олигоклаз-андезину, кроме включения плагиоклаза в гранате из обр. 861 — здесь у него более кислый состав (An 31 %), чем в матриксе (An 42—47 %). Также, в обр. 217, присутствует более основной по составу плагиоклаз (An 32 %), подверженный вторичным изменениям; в матриксе состав плагиоклаза составляет An 23—26 %.

Калиевый полевой шпат соответствует ортоклазу с примесью альбитового компонента. В обр. 225—2 максимальное содержание альбитового компонента в зернах с пертитом достигает 18—22 % Ab. Выполненный с помощью электронного микроскопа площадной анализ пертитовых зерен калиевого полевого шпата дает возможность оценить интегральный состав полевого шпата ($\text{Or}_{28}\text{Ab}_{58}\text{An}_{14}$, $\text{Or}_{31}\text{Ab}_{56}\text{An}_{13}$).

Шпинель присутствует в образце 861 в виде включений в гранате совместно с включениями кварца. Размер зерен шпинели составляет около 0.3 мм. Шпинель наблюдается и в матриксе, где она также ассоциирует с кварцем и находится в срастании с рутилом. На контакте шпинели с кварцем во включениях в гранате часто встречается плагиоклаз, его состав чуть более основной, чем в матриксе породы. В составе шпинели преобладает шпинелевый минерал: $\text{Spl}_{40-44}\text{Hc}_{33-41}\text{Ghn}_{17-21}$ ($n = 7$) (табл. 1), этот минерал содержит примесь цинка (ZnO 8.0—10.1 мас.%), хрома (Cr_2O_3 0.1—0.4 мас.%) и марганца (MnO 0.0—0.15 мас.%).

Кордиерит в породе пинитизирован, имеет высокую магнезиальность ($X_{\text{Mg}} = 0.83—0.84$), содержит включения силлиманита и биотита.

Редкоземельный состав минералов. В каждом из четырех реперных образцов на ионном зонде были определены содержания редкоземельных и редких элементов в гранате и биотите (табл. 2).

Геохимия граната в последнее время активно используется для решения разнообразных вопросов петрогенезиса и рудообразования (Godet et al., 2022; Стативко и др. 2023; Abdрахманов et al., 2024). Редкоземельный состав биотита также информативен при решении генетических задач (Cid et al., 2001; Samadi et al., 2021).

Образец 217. В этом образце гранат был проанализирован в шести зернах. Спектры распределения REE в гранатах (рис. 5, а) близки. Все они обладают четко выраженной отрицательной Eu аномалией (Eu/Eu^* в среднем составляет 0.005) и субгоризонтальным характером распределения тяжелых REE, переходящим даже в отрицательный наклон с вогнутым профилем (Lu_N/Gd_N отношение варьирует от 0.35 до 1.12, в среднем составляет 0.55). Гранат в точке 17 отличается пониженным содержанием легких REE и повышенным — тяжелых REE. При этом по содержанию главных элементов эта область зерна граната не выделяется. Суммарное содержание REE варьирует от 52.6 до 86.0 ppm, составляя в среднем 66.6 ppm. В целом характер распределения REE в гранате из образца 217 с глубокой Eu аномалией и относительно высоким Sm_N/Gd_N отношением (в среднем — 0.60) является типичным для низкокальциевых гранатов гранулитовой фации метаморфизма (Скублов, 2005; Jung, Hellebrand, 2006). Содержание Y в гранате варьирует от 45.7 до 186 ppm (в среднем — 92.3 ppm), положительно коррелируя с содержанием тяжелых REE. На достаточно высоком уровне находится содержание Ti (в среднем — 176 ppm) и Zr (в среднем — 32.9 ppm). Содержание Sr находится на низком уровне (в среднем — 0.65 ppm), что указывает на совместную кристаллизацию граната и плагиоклаза.

Биотит был проанализирован в двух точках. Спектры распределения REE для них имеют сходный характер (рис. 5, б), за исключением «провала» по Eu в точке 8,

являющегося, скорее всего, аналитическим артефактом. Уровень содержания REE находится на субхондритовом уровне (в среднем составляет 1.21 ppm), в области легких REE (Ce–Nd) наблюдается отрицательная аномалия, возможно, связанная с совместной кристаллизацией биотита и минерала-концентратора этих элементов (монацита?) или фракционированием легких REE под воздействием флюидов (Скублов, 2005). Содержание Ti по данным ионного зонда составляет 34905 и 29098 ppm.

Образец 225—2. В этом образце (4 точки) спектры распределения REE в гранате типичны для низкокальциевых гранатов гранулитовой фации (рис. 5, в), и отличаются от таковых для граната из обр. 217 только меньшей амплитудой отрицательной Eu аномалии (Eu/Eu^* в среднем составляет 0.03) и более горизонтальным характером спектра в области тяжелых REE. Суммарное содержание REE варьирует от 58.3 до 93.2 ppm, в среднем составляет 71.2 ppm. Содержание Y в гранатах варьирует от 99.2 до 156 ppm (в среднем составляет 130 ppm), положительно коррелируя с содержанием тяжелых REE. Содержание Ti (в среднем составляет 187 ppm) и Zr (в среднем составляет 28.9 ppm) также находится на высоком уровне, а содержание Sr — на низком уровне (в среднем составляет 0.44 ppm).

Распределение REE в биотите имеет различный характер. В трех точках (1, 7 и 12), по сравнению с остальными лантаноидами, заметно преобладают La и Ce, благодаря чему на спектрах наблюдается отрицательная аномалия Pr и Nd (рис. 5, з), также как и для обр. 217. Общий характер спектров REE изломанный. Суммарное содержание REE для этих точек составляет в среднем 1.44 ppm. В точке 6 спектр REE для биотита субгоризонтальный, суммарное содержание REE находится на таком же низком уровне — 0.53 ppm. Точка 6 выделяется низким содержанием Ti — 2474 ppm (что подтверждается и по данным метода SEM-EDS). В других трех точках биотита содержание Ti варьирует от 23469 до 30294 ppm, составляя в среднем 27033 ppm. Разницу более чем на порядок нельзя объяснить обычными вариациями состава. Учитывая, что содержание Ti в биотите положительно коррелирует с температурой метаморфизма (Henry et al., 2005; Wu, Chen, 2015), можно утверждать, что состав биотита в точке 6 отражает регрессивную стадию метаморфизма. Помимо Ti, в точке 6 наблюдается понижение содержания V (от 1140 до 240 ppm), Cr (от 334 до 185 ppm), Sr (от 5.61 до 1.51 ppm) и Nb (от 32.5 до 1.13 ppm).

Образец 861. В этом образце в гранате спектры распределения REE распадаются на две группы — с более высоким уровнем содержания легких и тяжелых REE и с более низким уровнем (рис. 5, д). Такое разделение соответствует нахождению зерен граната в определенном участке породы — более низкое содержание REE характерно для зерен граната из мигматизированного участка (точки 14, 19, 20). Суммарное содержание REE составляет 154 ppm для точек 6, 7 и 11, и 77.6 ppm — для остальных точек. При этом характер спектров одинаков для всех точек, особенно по содержанию Eu и амплитуде отрицательной Eu аномалии (Eu/Eu^* составляет в среднем 0.01). Тяжелые REE имеют практически горизонтальный характер распределения как для одной группы точек, так и для другой. Содержание Y в гранатах варьирует от 82.0 до 432 ppm (в среднем 193 ppm), положительно коррелируя с содержанием тяжелых REE. Содержание Ti не зависит от уровня содержания REE и составляет в среднем 172 ppm. Содержание Zr варьирует от 10.4 до 36.6 ppm (в среднем составляя 17.4 ppm), содержание Sr находится на низком уровне (в среднем составляя 0.83 ppm).

Редкоэлементный состав биотита в точке 18 (рис. 5, е) отличается пониженным уровнем содержания REE (0.43 ppm). Для этой точки установлено пониженное содержание Ti (8429 ppm), позволяющее отнести минерал к регрессивной стадии метаморфизма, а также Sr (2.90 ppm по сравнению со средним значением 27.4 ppm для точек 15 и 16). В точках 15 и 16 с высоким содержанием Ti (в среднем 27923 ppm) содержание REE заметно выше (в среднем 8.24 ppm), чем в точке 18 с низким содержанием Ti. Кроме

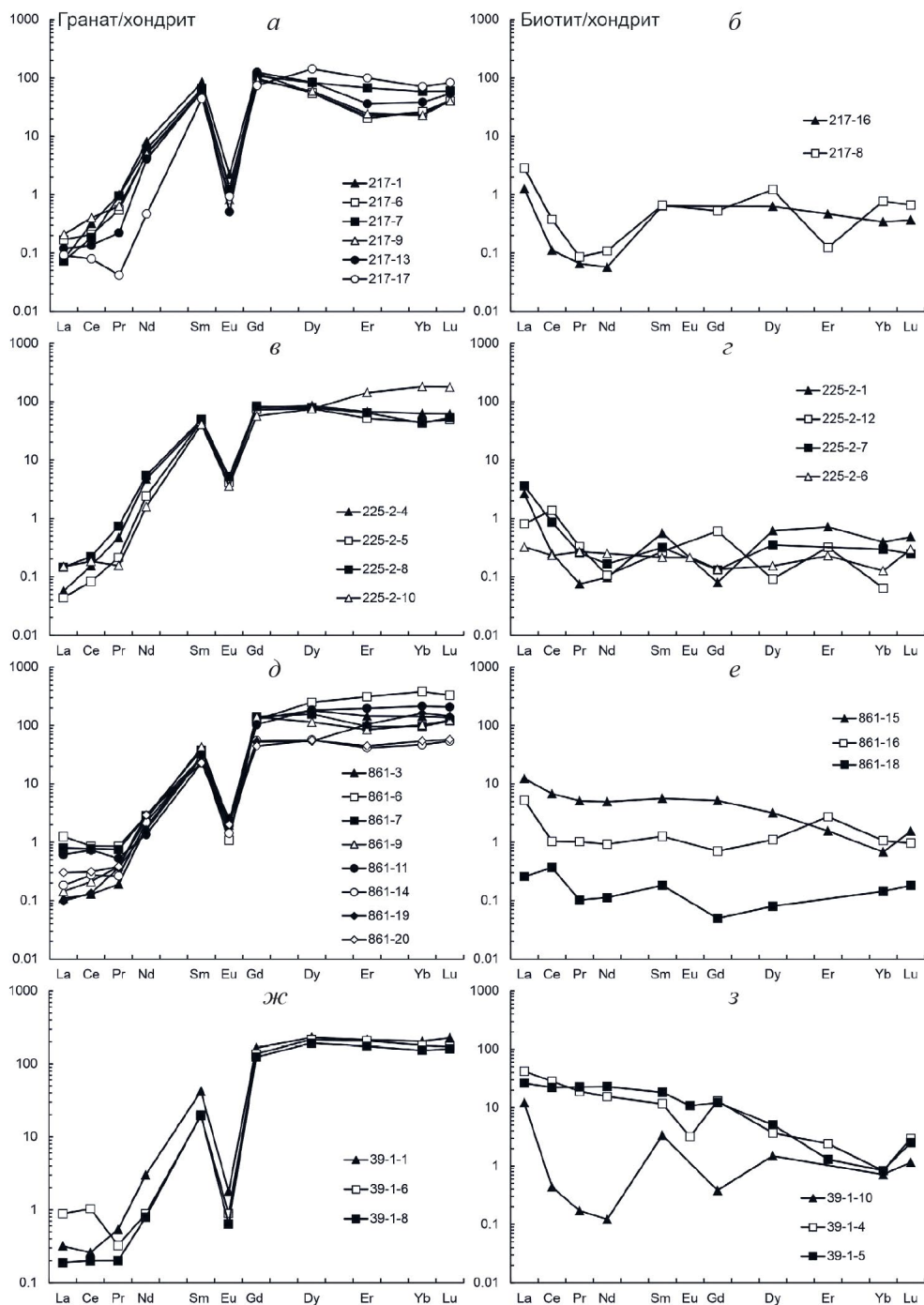


Рис. 5. Спектры нормированных по хондриту (McDonough, Sun, 1995) концентраций редкоземельных элементов в гранате и биотите из образцов 217 (а, б), 225—2 (в, з), 861 (д, е) и 39—1 (ж, з).

Fig. 5. Diagrams of chondrite-normalized (McDonough, Sun, 1995) concentrations of rare earth elements in garnet and biotite from samples 217 (a, б), 225—2 (в, з), 861 (д, е), and 39—1 (ж, з).

того, в этих точках выше содержание V и Sr, чем в точке 18. Отрицательная аномалия в области легких REE практически не проявлена, эта особенность отличает высоко-титанистый биотит из образца 861 от других образцов.

Образец 39—1. В этом образце спектры распределения REE для граната подобны друг другу (рис. 5, ж) и гранату из остальных проанализированных образцов. Присутствует четко выраженная отрицательная Eu аномалия (Eu/Eu^* в среднем составляет 0.006). Суммарное содержание REE варьирует от 132 до 171 ppm, в среднем составляет 151 ppm. Содержание Y в гранатах варьирует в узком диапазоне от 317 до 369 ppm (в среднем — 344 ppm). Содержание Ti (в среднем — 154 ppm), Zr (13.8 ppm) и Sr (0.49 ppm) тоже соответствует гранату из других образцов.

Спектры распределения REE в биотите распадаются на две группы (рис. 5, з). Биотит (точка 10) с максимальным содержанием Ti 38869 ppm (предположительно относящийся к высокотемпературному этапу метаморфизма) имеет сходный характер распределения REE, как и биотит из образца 217 с близким содержанием Ti, — низкий уровень общего содержания REE (4.31 ppm) и отрицательная аномалия в области легких REE. Два других анализа (точки 4 и 5) с меньшим, но тоже достаточно высоким, содержанием Ti (в среднем — 27568 ppm) отличаются от точки 10 повышенным содержанием легких и средних REE и дифференцированным характером распределения REE с закономерным уменьшением их от легких к тяжелым REE. В области тяжелых REE спектры распределения для всех трех точек уже сближены. В обеих точках 4 и 5 проявлена умеренная отрицательная Eu аномалия (Eu/Eu^* составляет 0.09 и 0.24 для точек 4 и 5 соответственно). В них содержание Y (в среднем — 2.78 ppm) выше, чем в точке 10 (0.11 ppm). По содержанию остальных измеренных редких элементов все три точки биотита сопоставимы. Общей чертой является высокое содержание Nb (в среднем 56.4 ppm), которое не наблюдается в биотите из других образцов. Подобное отличие по распределению REE трех точек биотитов друг от друга объяснить трудно, по главным элементам, за исключением TiO_2 , их составы пересекаются. Возможно, это следствие локального неравновесия и влияния сосуществующих минералов. Биотит в точке 10 равновесен с акцессорным минералом-концентратором легких REE (монацитом), поэтому в нем присутствует отрицательная аномалия в области легких REE. Биотит в точках 4 и 5 мог унаследовать REE от реликтовых минералов с подобным типом фракционирования REE (например, полевых шпатов). Наблюдаемые крайне интересные особенности распределения REE в биотите из образца 39—1 требуют проведения дополнительных специальных исследований.

ТЕРМОБАРОМЕТРИЯ И УСЛОВИЯ МЕТАМОРФИЗМА

Для оценки условий метаморфизма изученных пород использовались методы классической минеральной геотермобарометрии, в том числе и с использованием данных редкоэлементного состава минералов, а также метод мультитравновесной термобарометрии (табл. 3).

С помощью геотермобарометров, основанных на обменных Fe-Mg реакциях, получены следующие температуры и давления: гранат-кордиеритовый геотермометр (Aranovich, Podlesskii, 1989) показал 600—650 °C для края зерна граната, 650—710 °C для центра зерна граната. Гранат-кордиеритовый барометр (Aranovich, Podlesskii, 1989) дает давление для края зерна граната 4.2—4.5 кбар для H_2O -содержащего кордиерита и 5.8—6.1 кбар для CO_2 -содержащего кордиерита. Этот же барометр для центра зерна граната показал 5.0—5.6 кбар для H_2O -содержащего кордиерита и 6.6—7.1 кбар для CO_2 -содержащего кордиерита. Гранат-ортопироксеновый геотермометр, основанный на Fe-Mg обмене между гранатом и ортопироксеном, показал 670—760 °C для центра граната, 590—690 °C для края граната (Harley, 1984a). Гранат-ортопироксен-плагноклаз-кварцевый геобарометр

Таблица 3. P – T параметры метаморфизма гнейсов, полученные с помощью минеральных термобарометров
Table 3. P – T parameters of gneisses obtained by using of the mineral geothermobarometry

Образец / Минеральные термометры		T (°C)								P (кбар)						
		Оpx-Grt ¹ *	Оpx-Grt ²	RCLC	Grt-Crd	Grt-Bt	Ti-Grt	Ti-Qz	Ti-Bt	Grt-Opx	RCLC	Grt-Opx-Pl	Grt-Pl	Grt-Bt-Pl	Grt-Crd (H ₂ O)	Grt-Crd (CO ₂)
39—1						650—720		770—815	630—690				4.8—7.0	4.4—6.3		
861 поле 1	Grt c	695—745	750—870	800—890			815—955	785—800		5.7—8.6	7.7—8.7	4.8—5.3				
	Grt r	630—690	690—830							3.6—5.9		4.0—5.5				
861 поле 2	Grt c	670—760	730—880	800—845		600—650	865—914	790	607—640	5.3—8.3	6.8—7.8	3.9—5.7		2.3—3.8		
	Grt r	590—675	660—800			555—620			610—640	2.8—5.5		4.1—5.1		2.0—3.5		
225—2	Grt c					635—695**		800—805	610—640							
	Grt r					590—690**			610—670							
217	Grt c				650—710	640—725**		760—820	640—710					6.6—7.1	5.0—5.6	
217	Grt r				600—650	600—715**			660—715					5.8—6.1	4.2—4.5	

Примечание. *Аббревиатуры, использованные для геотермометров: Оpx-Grt¹ (Harley, 1984a), Оpx-Grt² (Ganguly et al., 1996), RCLC (Partison et al., 2003), Grt-Bt (Holdaway, 2000), Grt-Crd (Aranovich, Podlesskii, 1989), Ti-Grt (Kawasaki, Motoyoshi, 2016), Ti-Qz (Wark, Watson, 2006), Ti-Bt (Wu, Chen, 2015); геобарометров: Оpx-Grt (Harley, 1984b), Grt-Opx-Pl (Eckert et al., 1991), Grt-Pl (Holdaway, 2001), Grt-Bt-Pl (Wu et al., 2004), Grt-Crd (Aranovich, Podlesskii, 1989). ** рассчитано при 5 кбар. c — центр зерна, r — край зерна.

определил 4.8–5.7 кбар для центра граната и 4.1–5.1 кбар для края граната (Eckert et al., 1991). Гранат-ортопироксеновый геобарометр (Harley, 1984b) показал для центра граната 5.3–8.6 кбар, для края граната 2.8–5.9 кбар. Гранат-ортопироксеновый геотермометр, основанный на Fe-Mg обмене между гранатом и ортопироксеном и учитывающий вхождение Са компонента в гранат (Ganguly et al., 1996), показал для центра граната 730–880 °С, для края граната 660–830 °С. Геотермометры, основанные на вхождении титана в структуру биотита (Wu, Chen, 2015), дали диапазон температур 610–710 °С. Гранат-биотитовый термометр (Holdaway, 2000) и согласованный с ним гранат-биотит-плагиоклаз-кварцевый геобарометр (Wu et al., 2004) показали 640–725 °С, 5.9–6.3 кбар для центра граната и 560–620 °С, 4.4–5.8 кбар для края граната. Более низкие значения по гранат-биотитовому парагенезису получены для ортопироксенсодержащего

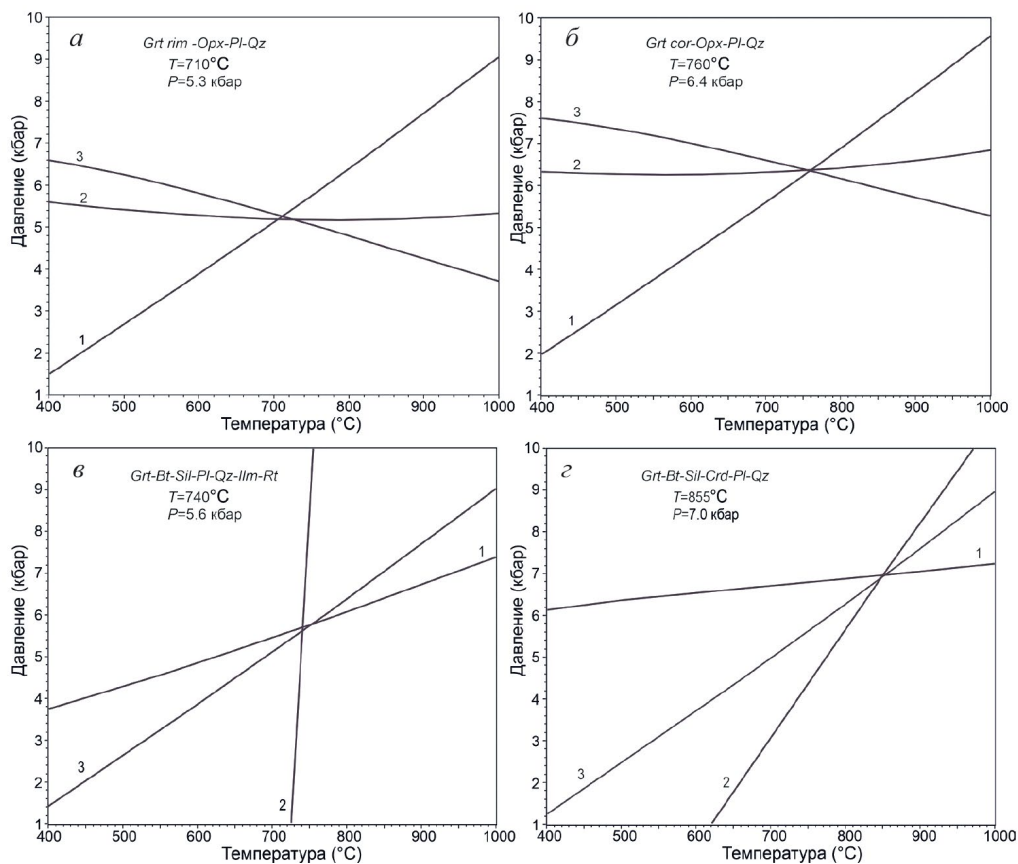


Рис. 6. Оценки P – T параметров метаморфизма, рассчитанные с помощью программы winTWQ (Berman, 1991). *a* — мигматизированный Grt-Opx гнейс (обр. 861), равновесие с участием краевой зоны граната, *б* — та же порода, равновесие с участием центральной зоны граната; *в* — рассланцованный Sil-Bt-Grt гнейс (обр. 217); *г* — мигматизированный рассланцованный Sil-Crd-Bt-Grt гнейс (обр. 225–2). Номера реакций: 1) $2\text{Alm} + \text{Grs} + 3\text{Qz} = 6\text{Fs} + 3\text{An}$, 2) $\text{Grs} + 2\text{Prp} + 3\text{Qz} = 6\text{En} + 3\text{An}$, 3) $3\text{Qz} + \text{Grs} + 2\text{Opx} = 3\text{An}$ (рис. *a*); 1) $2\text{Alm} + \text{Grs} + 3\text{Qz} = 6\text{Fs} + 3\text{An}$, 2) $\text{Grs} + 2\text{Prp} + 3\text{Qz} = 6\text{En} + 3\text{An}$, 3) $3\text{Qz} + \text{Grs} + 2\text{Opx} = 3\text{An}$ (рис. *б*); 1) $\text{Alm} + 3\text{Rt} = \text{Sil} + 2\text{Qz} + 3\text{Ilm}$, 2) $\text{Alm} + \text{Phl} = \text{Prp} + \text{Ann}$, 3) $2\text{Sil} + \text{Qz} + \text{Grs} = 3\text{An}$ (рис. *в*); 1) $2\text{Prp} + 5\text{Qz} + 4\text{Sil} = 3\text{Crd}$, 2) $3\text{Qz} + \text{Eas} + \text{Alm} = \text{Ann} + \text{Crd}$, 3) $\text{Grs} + \text{Qz} + 2\text{Sil} = 3\text{An}$ (рис. *г*).

Fig. 6. P – T parameters of metamorphism estimated with winTWQ (Berman, 1991). *a* — migmatized Grt-Opx gneiss (sample 861), equilibrium with the garnet rim, *б* — the same rock, equilibrium with the garnet core; *в* — layered Sil-Bt-Grt gneiss (sample 217); *г* — migmatized layered Sil-Crd-Bt-Grt gneiss (sample 225–2).

гнейса: 610—640 °C и 3—4 кбар. Таким образом во всех образцах мы видим снижение температуры и давления от центра к краю зерен граната. В целом, можно ограничить диапазон образования метаморфических парагенезисов, полученных разными геотермобарометрами, температурой 560—745 °C и давлением 3.0—6.3 кбар. Следует отметить, что в образцах 225—2 и 217 гранат имеет низкокальциевый состав, который не соответствует калибровкам использованных геобарометров, поэтому для расчета температуры использовалось фиксированное значение давления (5 кбар) (табл. 3).

С помощью программы RCLC (Pattison et al., 2003) было показано, что для ассоциации Grt—Opx—Pl—Qz (обр. 861), для поля 1, где значительно меньше биотита и присутствуют более мелкие зерна минералов, оценки пиковых температур и давлений, полученные в предположении, что количество алюминия в позиции $M1$ равно $Al-(2-Si)$, составляют 855—890 °C, 7.7—8.7 кбар. Те же оценки, полученные в предположении, что $X_{Al(M1)} = Al/2$, равны 800—830 °C, 7.8—8.2 кбар. Для поля 2 (мигматизированный участок породы, где в большом количестве присутствует биотит в ассоциации с гранатом и ортопироксеном) аналогичные оценки равны 800—815 °C, 7.4—7.8 кбар и 800—845 °C, 6.8—7.8 кбар соответственно.

Для оценки условий кристаллизации граната из обр. 861, ассоциирующего с ортопироксеном, кварцем и рутилом, был использован «Ti-в-гранате» геотермометр (Kawasaki, Motoyoshi, 2016). Для поля 1 содержание Ti в гранате составляет 106—214 ppm, рассчитанная температура — 815—955 °C. Для поля 2 содержание Ti в гранате равно 169—210 ppm, рассчитанная температура — 865—915 °C. Для оценки условий кристаллизации кварца привлекался «Ti-в-кварце» геотермометр (Wark, Watson, 2006). Кварц из включений в гранате характеризуется содержаниями Ti 158—168 ppm. Температура, рассчитанная для этих содержаний равна 805—820 °C. Кварц матрикса содержит меньше титана (109—138 ppm), и кристаллизовался при меньшей температуре (760—790 °C).

Результаты мультиравновесной термобарометрии, полученные с помощью программы winTWQ (Berman, 1991), представлены на рис. 6. Температуры и давления, рассчитанные по трем независимым реакциям для парагенезиса Grt—Opx—Pl—Qz составляют 760 °C, 6.4 кбар для центральных зон зерен граната (рис. 6, а) и 710 °C, 5.3 кбар для краевых зон зерен граната (рис. 6, б). Температура и давление, рассчитанные по трем независимым реакциям для парагенезиса Grt—Bt—Sil—Qz—Rt—Ilm (обр. 225—2) близки: 740 °C, 5.6 кбар (рис. 6, в). Наиболее высокие параметры получены по парагенезису Crd—Grt—Bt—Sil—Pl—Qz (обр. 217): 820—855 °C, 6.6—7.0 кбар (рис. 6, г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По петрографическим наблюдениям и по особенностям состава минералов для пород хапчанской серии предполагаются гранулитовые условия метаморфизма. Об этом свидетельствуют: ассоциация высокомагнезиального граната с ортопироксеном, содержащим заметную примесь алюминия, присутствие в породах высокотитанистого биотита, пертитового калиевого полевого шпата, парагенезис шпинели с кварцем во включениях в гранате и матриксе (обр. 861).

Большая часть оценок температуры и давления (табл. 3), полученных с помощью минеральных геотермобарометров, попадает в интервалы 560—860 °C, 3.0—8.6 кбар.

Многие исследователи (Frost, Chacko, 1989; Harley, 1989, 1998; Perkins, 1990, и др.) предлагают с осторожностью использовать данные минеральной термобарометрии для установления пиковых условий высокотемпературного метаморфизма из-за постпикового диффузионного обмена и различающихся температур прекращения диффузии у разных катионов. Особенно это важно для определения температуры и давления при метаморфизме метапелитов в случае, когда Fe-Mg обмен продолжается после прекращения внутрикристаллической диффузии алюминия. Давления, рассчитанные

с помощью гранат-ортопироксенового геобарометра, учитывающего активность Al, которая зависит от соотношения Fe/Mg, будут отличаться от давлений, рассчитанных с использованием независимых равновесий. Программа RCLC (Pattison et al., 2003), учитывает это обстоятельство; оценки пиковых условий метаморфизма, полученные с ее помощью для изученных пород, заключены в интервалах 800–890 °C, 6.8–8.7 кбар. Более высокие оценки температуры дает «Ti-в-гранате» геотермометр (Kawasaki, Motoyoshi, 2016): 815–955 °C. Показания «Ti-в-кварце» геотермометра (Wark, Watson, 2006) свидетельствуют о менее высокой температуре (770–820 °C), что может указывать на частичную потерю титана кварцем в процессе диффузии на ретроградной стадии. Эта возможность ограничивает применимость данного геотермометра для оценки пиковой температуры метаморфизма (Kelsey, Hand, 2015).

Возможное переуравновешивание железо-магнезиальных минералов на регрессивной стадии сказывается и на результатах мультиравновесной термобарометрии (рис. 6). Параметры метаморфизма, рассчитанные с помощью программы winTWQ (Berman, 1991) для образца 861, составляют 710–760 °C и 5.3–6.4 кбар, что на 100 °C и 2 кбар ниже, чем температуры и давления, оцененные с помощью Grt-Орх геотермобарометра и программы RCLC. Те же параметры, рассчитанные с помощью программы winTWQ для парагенезисов с кордиеритом, составляют 820–850 °C, 6.6–6.8 кбар, для краевых зон граната в Grt–Bt–Sil–Pl–Qz парагенезисе — 710 °C, 5.2 кбар.

Доказательством того, что минералы переуравновесились в ходе охлаждения, может служить регрессионная зональность в гранате по Fe и Mg, обусловленная внутрикристаллической диффузией. Редкоземельные элементы с пониженными коэффициентами диффузии (Brady, Cherniak, 2010) имеют сходные спектры распределения в центральных и краевых зонах граната. Одновременное присутствие в породах биотита разных генераций (подтверждаемое контрастными спектрами распределения REE) также отражается на результатах минеральной термобарометрии. Используя составы биотитов, мы видим снижение температуры и давления до 560 °C и 3 кбар.

Следует отметить присутствие в изученных породах ассоциации шпинели с кварцем. Шпинель отличается повышенным содержанием ZnO (8.0–10.1 мас.%), что, согласно экспериментам (Shulters, 1989; Nichols, 1992), расширяет поле устойчивого сосуществования двух минералов в области пониженных температур и повышенных давлений, а также стабилизирует шпинель в присутствии биотита (Tajcmanova et al., 2009).

Ранее в пределах Анабарского щита были выделены гранулитовые комплексы с разным режимом метаморфизма. Было показано, что в Анабарском комплексе давление и температура достигали 8–11 кбар и 820–950 °C, в Маганском комплексе — 7–9 кбар и 780–850 °C, в Хапчанском комплексе — 5.5–7.5 кбар и 750–820 °C (Вишневский, 1978). Параметры метаморфизма, оцененные с помощью двупироксенового геотермометра составили 870–930 °C и 10–11 кбар (Архей., 1988). В центральной части Анабарского щита были описаны сапфиринсодержащие гранулиты (Ножкин и др., 2019); протерозойский метаморфизм здесь характеризуется трендом «против часовой стрелки» и пиковыми условиями 920–1000 °C, 9–11 кбар с последующим снижением температуры до 740 °C при незначительном снижении давления до 9 кбар (Ножкин и др., 2019).

P–T условия формирования протерозойских гранулитов Хапчанского блока Анабарского щита, оцененные в настоящей работе, согласуются с данными предшественников, но отличаются от пиковых параметров метаморфизма, установленных для протерозойских гранулитов центральной части Анабарского щита. Показания геотермометров, основанных на распределении примесных элементов в минералах (например, «Ti-в-гранате» геотермометра), свидетельствуют о том, что метаморфизм Хапчанского блока мог быть более высокотемпературным. Этот вопрос заслуживает дальнейшего изучения.

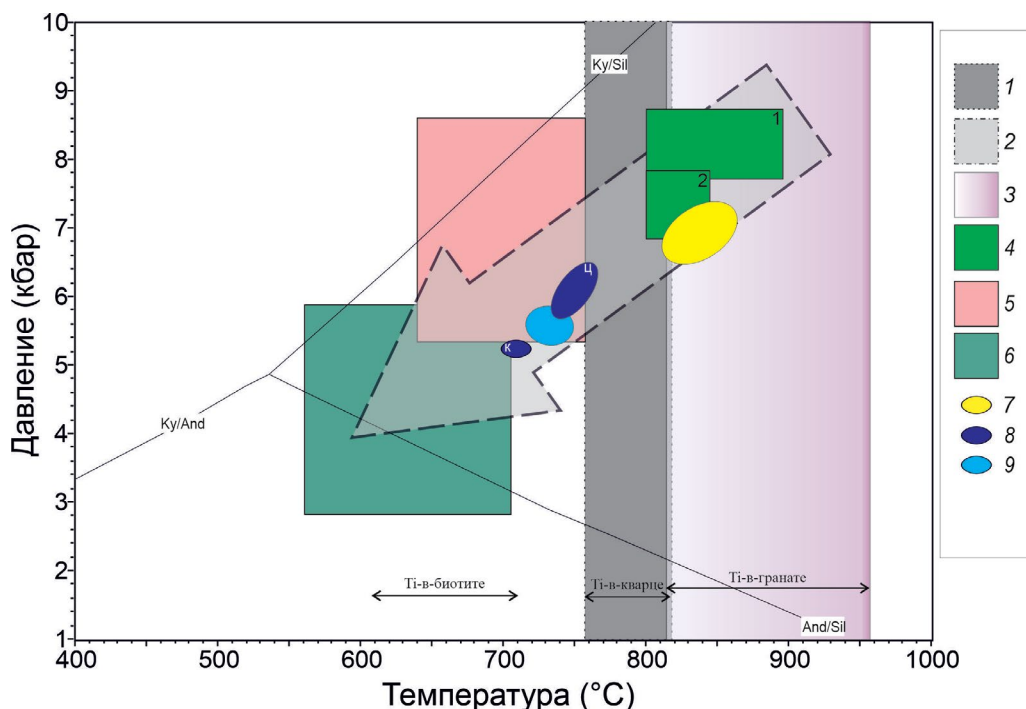


Рис. 7. Сводная P – T диаграмма с результатами геотермобарометрии.

Прямоугольниками околонуены области температур и давлений, рассчитанных с помощью минеральных геотермобарометров [1 — «Ti-в-кварце» геотермометра (Wark, Watson, 2006), 2 — «Ti-в-биотите» геотермометра (Wu, Chen, 2015), 3 — «Ti-в-гранате» геотермометра (Kawasaki, Motoyoshi, 2016)] и программы RCLC (Pattison et al., 2003) (4 — обр. 861: 1 — поле 1, 2 — поле 2), а также объединенные P – T параметры разных проб составов минералов (5 — центр зерен, 6 — край зерен). Эллипсами околонуены области температур и давлений, рассчитанных с помощью программы winTWQ (Berman, 1991) (7 — парагенезис Grt–Bt–Sil–Crd–Pl–Qz (обр. 225–2), 8 — парагенезис Grt–Opx–Pl–Qz (обр. 861), 9 — парагенезис Grt–Bt–Sil–Pl–Qz (обр. 217); ц — центр граната, к — край граната). широкой серой стрелкой показан регрессивный тренд.

Fig. 7. A generalized P – T diagram with results of mineral thermobarometry.

ВЫВОДЫ

Пиковые условия гранулитового метаморфизма, установленные с помощью программы winTWQ (820–850 °C, 6.6–7.0 кбар), затухиваны последующими регрессивными преобразованиями и переуравновешиванием железо-магнезиальных минералов при охлаждении пород. Результатом синхронного снижения температуры и давления стали более низкие параметры метаморфизма (710 °C и 5.2 кбар). Поздняя генерация биотита, образованная на регрессивной стадии, образовалась при 560 °C и 3 кбар.

Понижение температуры метаморфизма на ретроградной стадии коррелирует с уменьшением содержаний Ti, Sr и редкоземельных элементов в биотите. Редкоэлементный состав гранатов с четко выраженной отрицательной Eu аномалией и высоким Sm_N/Gd_N отношением типичен для низкокальциевых гранатов гранулитовой фации.

Благодарности. Авторы благодарят О. Л. Галанкину (ИГГД РАН), Е. В. Потапова и С. Г. Симакина (ЯФ ФТИ РАН) за помощь в аналитических исследованиях минералов, а также рецензентов за улучшение рукописи.

Источник финансирования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00098, <https://rscf.ru/project/23-27-00098/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абдрахманов И. А., Гульбин Ю. Л., Гембицкая И. М. Ассоциация Fe–Mg–Al–Ti–Zn оксидов в гранулитах оазиса Бангера, Восточная Антарктида: свидетельства метаморфизма сверхвысоких температур // Записки РМО. **2021**. Т. 150. № 4. С. 38–76.

Архей Анабарского щита и проблемы эволюции Земли. М.: Наука, **1988**. 253 с.

Вишневский А. Н. Метаморфические комплексы Анабарского кристаллического щита. Труды НИИГА. Т. 184. Л.: Недра, **1978**. 216 с.

Гульбин Ю. Л., Абдрахманов И. А., Гембицкая И. М., Васильев Е. А. Ориентированные микровключения оксидов системы Al–Fe–Mg–Ti в кварце из метапелитовых гранулитов оазиса Бангера, Восточная Антарктида // Записки РМО. **2022**. Т. 151. № 4. С. 1–17.

Гусев Н. И. Анабарский щит Сибирского кратона. Вещественный состав, геохимия, геохронология. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, **2013**. 181 с.

Лутц Б. Г., Копанева Л. Н. Пироп-сапфириновая порода Анабарского массива и условия ее метаморфизма // ДАН СССР. **1968**. Т. 179. № 5. С. 1200–1202.

Ножкин А. Д., Лиханов И. И., Савко К. А., Крылов А. А., Серов П. А. Сапфиринсодержащие гранулиты Анабарского щита. *Геохимия*. **2019**. Т. 64. № 5. С. 486–502.

Ножкин А. Д., Туркина О. М., Сальникова Е. Б., Лиханов И. И., Савко К. А. Чарнокиты центральной части Анабарского щита: распространение, петрогеохимический состав, возраст и условия формирования. *Геохимия*. **2022**. Т. 67. № 8. С. 703–716.

Розен О. М., Манаков А. В., Зинчук Н. Н. Сибирский кратон: формирование, алмазоносность. М.: Научный мир, **2006**. 212 с.

Скублов С. Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, **2005**. 147 с.

Стативко В. С., Скублов С. Г., Смоленский В. В., Кузнецов А. Б. Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. **2023**. Т. 23. № 2. С. 225–246.

Строение земной коры Анабарского щита / Отв. редактор В. М. Моралев. М.: Наука, **1986**. 200 с.

Mineral Composition and Parameters of Metamorphism of Granulite in the Khapchan Orogenic Belt (Anabar Shield)

A. V. Yurchenko^{a, *}, S. G. Skublov^{a, b, **}, N. I. Gusev^{c, ***}, L. Yu. Romanova^c

^aInstitute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

^bSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

^cKarpinsky Russian Geological Research Institute, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: yurchenko-nastya@yandex.ru

**e-mail: skublov@yandex.ru

***e-mail: nikolay_gusev@karpinskyinstitute.ru

The calculation of temperature and pressure of metamorphic mineral formation was carried out by methods of mineral thermobarometry for granulites of the Khapchan Group. Peak metamorphism conditions were hidden by a post-culmination partitioning of Fe and Mg between minerals at the retrograde stage of metamorphism. The maximum temperature and pressure obtained with the winTWQ are 820–855 °C and 6.6–7.0 kbar. The retrograde stage of metamorphism was characterized by a synchronous decrease in temperature and pressure down to 560 °C and 3 kbar. It is embodied in a composition of biotite: Ti, Sr, and REE contents in this mineral are lowered when temperature is decreased. The rare-element composition of garnets with a well-defined negative Eu anomaly and high value of Sm_N/Gd_N ratio is typical for low-calcium garnets of granulite facies.

Keywords: granulites, thermobarometry, metamorphism parameters, garnets, biotites, rare-earth elements, mineral geochemistry, Khapchan belt, Anabar shield

REFERENCES

- Abdrakhmanov I. A., Gulbin Yu. L., Gembitskaya I. M. Fe–Mg–Al–Ti–Zn oxide assemblage in granulites of the Bungar Hills, East Antarctica: evidence of ultrahigh-temperature metamorphism. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N4. P. 38–76 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2022. Vol. 64. N 8. P. 519–549).
- Abdrakhmanov I. A., Gulbin Yu. L., Skublov S. G., Galankina O. L. Mineralogical constraints on the pressure–temperature evolution of granulites in the Bungar Hills, East Antarctica. *Minerals*. **2024**. Vol. 14 (5). Paper 488. <https://doi.org/10.3390/min14050488>
- Aranovich L. Ya., Podlesskii K. K. Geothermobarometry of high-grade metapelites: simultaneously operating reactions. *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* **1989**. Vol. 43. P. 45–61.
- Archaea of the Anabar Shield and Problems of Earth Evolution*. Moscow: Nauka, **1988**. 253 p. (in Russian).
- Berman R. G. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canad. Miner.* **1991**. Vol. 32. P. 833–855.
- Berman R. G., Aranovich L. Y. Optimized standard state and solution properties of minerals: 1. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system FeO–MgO–CaO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂. *Contrib. Miner. Petrol.* **1996**. Vol. 126. P. 1–24.
- Berman R. G., Aranovich L. Ya., Rancourt D. G., Mercier D. G. Reversed phase equilibrium constraints on the stability of Mg–Fe–Al biotite. *Amer. Miner.* **2007**. Vol. 92. P. 139–150.
- Brady J. B., Cherniak D. J. Diffusion in minerals: an overview of published experimental diffusion data. *Rev. Miner. Geochem.* **2010**. Vol. 72. P. 899–920.
- Cid J. P., Nardi L. V. S., Conceicao H., Bonin B. Anorogenic alkaline granites from northeastern Brazil: major, trace, and rare earth elements in magmatic and metamorphic biotite and Na-mafic minerals. *J. Asian Earth Sci.* **2001**. Vol. 19. P. 375–397.
- Clark C., Taylor R. J. M., Johnson T. E., Harley S. L., Fitzsimons I. C. W., Oliver L. Testing the fidelity of thermometers at ultrahigh temperatures. *J. Metamorph. Geol.* **2019**. Vol. 37. P. 917–934.
- Condie K. C., Wilks M., Rosen D. M., Zlobin V. L. Geochemistry of metasediments from the Precambrian Hapschan Series, eastern Anabar Shield, Siberia. *Precambrian Res.* **1991**. Vol. 50. P. 37–47.
- Donskaya T. V. Assembly of the Siberian craton: Constraints from Paleoproterozoic granitoids. *Precambrian Res.* **2020**. Vol. 348. 105869.
- Eckert J. O. Jr., Newton R. C., Kleppa O. J. The ΔH of reaction and recalibration of garnet–pyroxene–plagioclase–quartz geobarometers in the CMAS system by solution calorimetry. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 148–160.
- Ganguly J., Cheng W., Tirone M. Thermodynamics of aluminosilicate garnet solid solution: new experimental data, an optimized model, and thermometric applications. *Contrib. Miner. Petrol.* **1996**. Vol. 126 (1–2). P. 137–151.
- Godet A., Raimondo T., Guilmette C. Atoll garnet: insights from LA-ICP-MS trace element mapping. *Contrib. Mineral. Petrol.* **2022**. V. 177 (57). P. 1–15.
- Griffin W. L., Ryan C. G., Kaminsky F. V., O'Reilly S. Y., Natapov L. M., Win T. T., Kinny P. D., Ilupin I. P. The Siberian lithosphere traverse, mantle terranes and the assemble of the Siberian craton. *Tectonophysics*. **1999**. Vol. 310. P. 1–35.
- Gulbin Yu. L., Abdrakhmanov I. A., Gembitskaya I. M., Vasiliev E. A. Oriented micro-inclusions of Al–Fe–Mg–Ti oxides in quartz from metapelitic granulites of the Bungar Hills, East Antarctica. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 4. P. 1–17 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2023. Vol. 65. N 7. P. 656–668).
- Gusev N. I. Anabar Shield of the Siberian Craton. Material composition, geochemistry, geochronology. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, **2013**. 181 p. (in Russian).

- Gusev N. I., Sergeeva L. Yu., Skublov S. G. Evidence of subduction of the Paleoproterozoic oceanic crust in the Khapchan belt of the Anabar Shield of the Siberian Craton. *Petrology*. **2021**. Vol. 29. P. 95–113.
- Harley S. L. An experimental study of the partitioning of Fe and Mg between garnet and orthopyroxene. *Contrib. Miner. Petrol.* **1984a**. Vol. 86. P. 359–373.
- Harley S. L. The solubility of alumina in orthopyroxene coexisting with garnet in FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. *J. Petrol.* **1984b**. Vol. 25. P. 665–696.
- Harley S. L. On the occurrence and characterization of ultrahigh-temperature crustal metamorphism. *Geol. Soc. London. Spec. Publ.* **1998**. Vol. 138. P. 81–107.
- Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 316–328.
- Holdaway M. J. Application of new experimental and garnet Margules data to the garnet-biotite geothermometer. *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. P. 881–892.
- Holdaway M. J. Recalibration of the GASP geobarometer in light of recent garnet and plagioclase activity models and versions of the garnet-biotite geothermometer. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 1117–1129.
- Jung S., Hellebrand E. Trace element fractionation during high-grade metamorphism and crustal melting — constraints from ion microprobe data of metapelitic, migmatitic and igneous garnets and implications for Sm–Nd garnet chronology. *Lithos*. **2006**. Vol. 87. P. 193–213.
- Kawasaki T., Motoyoshi Yo. Ti-in-garnet thermometer for ultrahigh-temperature granulites. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2016**. Vol. 111. P. 226–240.
- Lutz B. G., Kopaneva L. N. Pyrope-sapphirine rock of the Anabar Massif and conditions of its metamorphism. *Doklady Acad. Sci. USSR*. **1968**. Vol. 179(5). P. 1200–1202 (*in Russian*).
- McDonough W. F., Sun S.-S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 223–253.
- Nichols G. T., Berry R. F., Green D. H. Internally consistent gahnitic spinel-cordierite-garnet equilibria in the FMASHZn system: geothermobarometry and application. *Contrib. Miner. Petrol.* **1992**. Vol. 111. P. 362–377.
- Nozhkin A. D., Likhanov I. I., Savko K. A., Krylov A. A., Serov P. A. Sapphirine-bearing granulites of the Anabar Shield. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 57. P. 524–539.
- Nozhkin A. D., Turkina O. M., Salnikova E. B., Likhanova I. I., Savko K. A. Charnokites of the central part of the Anabar Shield: distribution, petrochemical composition, age and formation conditions. *Geochem. Int.* **2022**. Vol. 60. P. 711–723.
- Pattison D. R. M., Chacko T., Farquhar J., McFarlane C. R. M. Temperatures of granulite facies metamorphism: constraints from experimental phase equilibria and thermobarometry corrected for retrograde exchange. *J. Petrol.* **2003**. Vol. 44. P. 867–900.
- Perkins D. Thermometry and barometry of mafic granulites based on garnet-clinopyroxene-plagioclase-quartz assemblages. In: *Granulites and Crustal Evolution*. Kluwer Academic: Dordrecht, **1990**. P. 435–450.
- Rosen O. M. Siberian craton: tectonic zoning stages of evolution. *Geotectonics*. **2003**. Vol. 37 (3). P. 157–192.
- Rosen O. M., Condie K. C., Natapov L. M., Nozhkin A. D. Archean and Early Proterozoic evolution of the Siberian Craton: a preliminary assessment. In: *Archean Crustal Evolution*. Amsterdam: Elsevier, **1994**. P. 411–459.
- Rosen O. M., Turkina O. M. The oldest rock assemblages of the Siberian Craton. In: *Precambrian ophiolites and related rocks. Development in Precambrian Geology*. **2007**. Vol. 15. P. 793–842.
- Rozen O. M., Manakov A. V., Zinchuk N. N. Siberian Craton: Formation and Diamond Content. Moscow: Nauchny Mir, **2006**. 212 p. (*in Russian*).
- Samadi R., Torabi G., Kawabata H., Miller N. R. Biotite as a petrogenetic discriminator: chemical insights from igneous, meta-igneous and meta-sedimentary rocks in Iran. *Lithos*. **2021**. Vol. 386. 106016.
- Shulters J. C., Bohlen S. R. The stability of hercynite and hercynite-gahnite spinels in corundum- or quartz-bearing assemblages. *J. Petrol.* **1989**. Vol. 30. P. 1017–1031.

Skublov S. G. Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. Saint Petersburg: Nauka, 147 p. (in Russian).

Stativko V. S., Skublov S. G., Smolenskiy V. V., Kuznetsov A. B. Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). *Lithosphere*. **2023**. Vol. 23(2). P. 225—246 (in Russian).

Tajcmanova L., Konopasek J., Košler J. Distribution of zinc and its role in the stabilization of spinel in high-grade felsic rocks of the Moldanubian domain (Bohemian Massif). *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 407—418.

The structure of the Earth's crust of the Anabar Shield. Ed. V. M. Moralev. Moscow: Nauka, **1986**. 198 p. (in Russian).

Vishnevskii A. N. Metamorphic complexes of the Anabar crystalline shield. Vol. 184. Leningrad: Nedra, **1978**. 216 p. (in Russian).

Wark D. A., Watson E. B. TitaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.* **2006**. Vol. 152. P. 743—754.

Warr L. N. IMA—CNMNC approved mineral symbols. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. P. 291—320.

Wu C.-M., Chen H.-X. Revised Ti-in-biotite geothermometer for ilmenite- or rutile-bearing crustal metapelites. *Sci. Bull.* **2015**. Vol. 60. P. 116—121.

Wu C.-M., Zhang J., Ren L.-D. Empirical garnet-biotite-plagioclase-quartz (GBPQ) geobarometry in medium- to high-grade metapelites. *J. Petrol.* **2004**. Vol. 45. P. 1907—1921.

Zlobin V. L., Rosen O. M., Abbyasov A. A. Two metasedimentary basins of the Early Precambrian granulites of the Anabar Shield (Polar Siberia): normative mineral compositions calculated by the MIN-LITH program and basin facies interpretations. In: *International Association of Sedimentologists Special Publication 33. Fluvial Sedimentology VII*. **2002**. P. 275—291.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**«ГОРЧИЧНОЕ» ЗОЛОТО ЭПИТЕРМАЛЬНОГО
ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ЭВЕВПЕНТА
(КАМЧАТКА)**

© 2024 г. Д. чл. П. С. Жегунов*, д. чл. Е. С. Житова, д. чл. А. В. Кутырев,
д. чл. П. Е. Швейгерт, д. чл. К. А. Грибушин, С. В. Москалева

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия*

**e-mail: pavel.zhegunov@bk.ru*

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 09.10.2024 г.

В адуляр-кварцевых жилах эпитермального рудопроявления Эвевпента (Камчатка, Россия), содержащих золото-теллуридную минерализацию, встречено пористое золото, обладающее коричневато-золотистым цветом и низкой отражающей способностью (так называемое «горчичное» золото). Оно образует самостоятельные зерна и каймы, замещающие калаверит (AuTe_2). Было выявлено четыре разновидности «горчичного» золота: (1) «горчичное» золото без примесей, (2) участки и прожилки однородного самородного золота в «горчичном» золоте, (3) «горчичное» золото с реликтами сульфидов Ag (Au-Ag) и (4) «горчичное» золото в сростании с кислородсодержащими соединениями Fe, Mn. Предполагается, что «горчичное» золото рудопроявления Эвевпента образовалось в результате замещения калаверита (AuTe_2) в гипогенных условиях на поздней гидротермальной стадии. Сделан вывод о том, что «горчичное» золото и его химический состав, а также минералы-предшественники и минеральная ассоциация в совокупности являются поисковыми индикаторами золото-сурьмяных орогенных и золото-теллуридных эпитермальных месторождений.

Ключевые слова: «горчичное» золото, калаверит, типоморфизм, эпитермальное месторождение, Эвевпента, Северо-Камчатский рудный район, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605524050038, **EDN:** PCNALJ

ВВЕДЕНИЕ

«Горчичное» золото — собирательный термин, который объединяет под собой рыхлые, пористые, трещиноватые агрегаты самородного золота, обладающего низкой отражательной способностью и коричневым цветом (с различными оттенками) (Некрасов, 1991; Tolstykh et al., 2019). «Каркас» в таких агрегатах слагают отдельные округлые частички («глобулы») высокопробного (около 1000 ‰) самородного золота, которые неплотно прилегают друг к другу. Поровое пространство может быть пустым или заполненным различными кислородсодержащими соединениями Fe, Te, Sb, As, Pb, Cu и Hg. Набор элементов зависит от минеральной ассоциации на месторождении (Некрасов, 1991).

Образование агрегатов, схожих с «горчичным» золотом, было описано как результат технологических процессов извлечения золота из упорных золото-теллуридных руд.

В частности, были выполнены экспериментальные исследования по превращению теллуридов Au, Ag [калаверит (AuTe_2), креннерит (Au_3AgTe_8) и сильванит (AuAgTe_4)] в самородное золото под действием гидротермальных растворов с температурой менее 220 °C в широком интервале pH (Zhao et al., 2009; Zhao et al., 2010; Xu et al., 2013; Zhao, Pring, 2019). В результате реакции замещения креннерит и калаверит растворяются на границе раздела фаз при одновременном осаждении золота (псевдоморфное замещение), при этом теллур окисляется до Te^{4+} и уносится с Ag растворами из зоны реакции (Xu et al., 2009; Zhao et al., 2009; Zhao, Pring, 2019). Процесс замещения сильванита более сложный, происходит с образованием промежуточных фаз, а конечными продуктами реакции служат самородное золото или смесь петцита, гессита и калаверита (Zhao, Pring, 2019).

Предполагается, что сходные процессы псевдоморфного замещения теллуридов самородным «горчичным» золотом под действием гидротермальных растворов могли протекать в природе. Находки «горчичного» золота, замещающего калаверит, ауристобит и другие минералы, известны на орогенных золото-сурьмяных месторождениях Верхоянья, Россия (Гамянин и др., 1987) и месторождении Кривань, Словакия (Makovicky et al., 2007), а также на золото-теллуридном плутоногенном месторождении Донпин, Китай (Li, Makovsky, 2001). Среди объектов корякско-камчатского региона «горчичное» золото подробно описано на золото-теллуридных эпитеpmальных месторождениях Агинское, Срединный хребет, Камчатка (Okrugin et al., 2014) и Малетойваям, Ветвейский хребет, Корякское нагорье (Tolstikh et al., 2019). Интерес к данным исследованиям вызван установлением возможных механизмов формирования «горчичного» золота в природе и поведения химических элементов в зоне окисления эпитеpmальных месторождений. В статье впервые приводится подробное описание «горчичного» золота на эпитеpmальном золото-серебряном рудопроявлении Эвевпента Северо-Камчатского (Оссорского) рудного района, а также сообщается об уникальной ассоциации, дающей ключ к пониманию условий формирования «горчичного» золота.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУДОПРОЯВЛЕНИЯ ЭВЕВПЕНТА

Эпитеpmальное золото-серебряное рудопроявление Эвевпента располагается в северной части Срединного хребта и приурочено к Центрально-Камчатскому вулканическому поясу (рис. 1). Рудопроявление локализовано в миоцен-плиоценовой эффузивно-пирокластической толще, которая сложена андезибазальтами, андезитами, дацитами и их туфами. Покровные образования прорываются субвулканическими телами: штоками, дайками андезитов, базальтов, дацитов. Рудные тела располагаются в субвулканических телах дацитов и представлены гидротермальными брекчиями, жилами и зонами прожилкования адуляр-кварцевого (адуляр — низкотемпературная разновидность ортоклаза) и карбонат-кварцевого состава. Околорудные изменения представлены адуляр-кварцевыми метасоматитами, которые на периферии сменяются аргиллизитами и площадной пропилитизацией.

Золото-теллуридная минерализация обнаружена в жилах с каркасно-пластинчатой и колломорфной текстурами. Количество рудных минералов не превышает 1–2 %, они рассеяны в жильной матрице, образуют гнезда черного цвета в кварце, насыщенные теллуридами, сульфидами и самородным золотом (рис. 2). У дневной поверхности жилы сильно трещиноваты и окислены (рассыпаются при отборе проб, напоминают

«кварцевую сыпучку»). Первые данные о минеральном составе руд были представлены нами ранее (Жегунов и др., 2024); минералы, описанные в данной работе, перечислены в табл. 1.

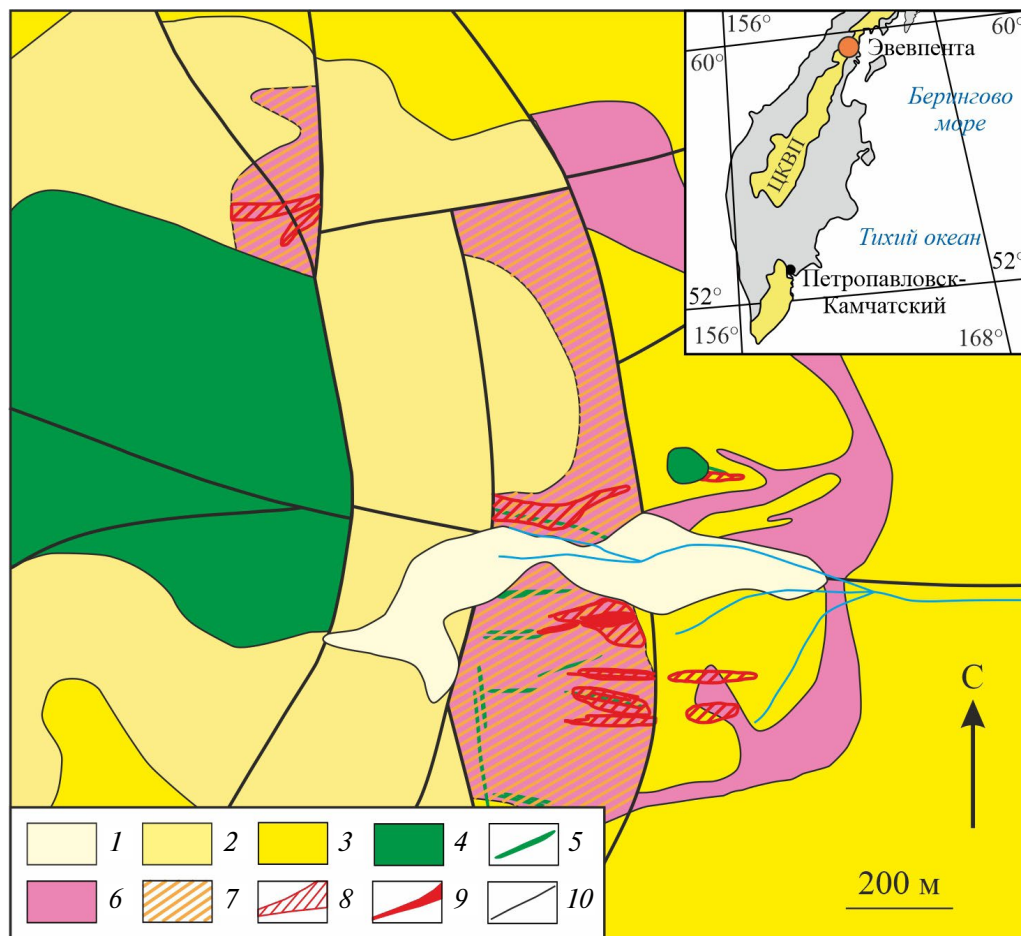


Рис. 1. Геологическая схема рудопоявления Эвевпента (составлена по неопубликованным материалам АО «Северо-Восточное ПГО»)

1 — пролювиальные четвертичные отложения; 2 — миоцен-плиоценовые андезибазальты, андезиты и их туфы; 3 — средне-позднемиоценовые андезибазальты, андезиты, дациандезиты, дациты и их туфы; 4 — субвулканические тела андезитов; 5 — дайки базальтов; 6 — субвулканические тела дацитов; 7 — зоны аргиллизации; 8 — зоны прожилкования; 9 — жилы; 10 — разрывные нарушения. На врезке: расположение рудопоявления Эвевпента в пределах Центрально-Камчатского вулканического пояса (ЦКВП).

Fig. 1. Conceptual geological map of the Evevpenta ore occurrence (the map is based on unpublished materials of the Joint-Stock Company “North-Eastern PGO”).

1 — proluvial Quaternary deposits; 2 — Miocene-Pliocene basaltic andesites, andesites and their tuffs; 3 — middle-late Miocene basaltic andesites, andesites, dacyandesites, dacites and their tuffs; 4 — subvolcanic andesite bodies; 5 — basalt dikes; 6 — subvolcanic dacite bodies; 7 — argillic altered zones; 8 — veining zones; 9 — adularia-quartz veins; 10 — faults. Inset: location of the Evevpenta ore occurrence within the Central Kamchatka Volcanic Belt (CKVB).

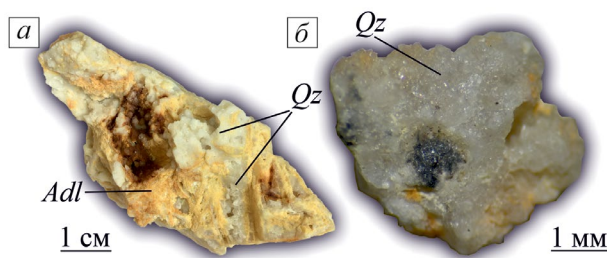


Рис. 2. Образцы рудных жил, содержащих теллуридную минерализацию и «горчичное» золото. *a* — образец жилы с каркасно-пластинчатой текстурой, сложен адуляром (*Adl*) и кварцем (*Qz*); *б* — гнезда черного цвета в кварце (*Qz*), насыщенные теллуридами, сульфидами и самородным золотом.

Fig. 2. Samples of mineralized veins containing telluride mineralization and mustard gold. *a* — sample of vein of plate texture, composed of adularia (*Adl*) and quartz (*Qz*); *б* — black spots on quartz matrix (*Qz*), saturated with tellurides, sulfides, and native gold.

Таблица 1. Минеральный состав руд рудопроявления Эвевпента по данным П. С. Жегунова с соавторами (2024)

Минерал	Формула
Жильные	
Кварц	SiO ₂
Ортоклаз (адуляр)	K(AlSi ₃ O ₈)
Иллит	K _{0,65} Al ₂ (Al _{0,65} Si _{3,35} O ₁₀)(OH) ₂
Рудные и акцессорные	
Самородное золото	(Au, Ag)
«Горчичное» золото	(Au, Ag)
Акантит	Ag ₂ S
Алтаит	PbTe
Барит	BaSO ₄
Галенит	PbS
Гессит	Ag ₂ Te
Калаверит*	Au ₂ Te
Креннерит	Au ₃ AgTe ₈
Петцит	Ag ₃ AuTe ₂
Пирит	FeS ₂
Сульфиды золота и серебра	(Au, Ag) _{2-x} S
Сфалерит	ZnS
Халькопирит	CuFeS ₂
Англезит	PbSO ₄
Вульфенит	Pb(MoO ₄)
Кислородсодержащие соединения Fe, Mn	
Теллурид/парателлурид	TeO ₂
Хлораргирит	AgCl
Ярозит	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆

Примечание. Прямой шрифт — гипогенные минералы, курсив — гипергенные минералы. * В исходной работе не указан, был обнаружен при подготовке этой работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы и протолочные пробы для исследования отобраны из поисковых канав. Образцы руд были разрезаны на секции толщиной 3—5 мм, из которых изготовлены аншлифы. Протолочные пробы (массой около 8 кг) в лабораторных условиях были измельчены до фракции от 0.5 до 1.0 мм. Затем проводилось гравитационное концентрирование, а после — концентрирование в тяжелой жидкости (бромформе). Далее зерна были вмонтированы в эпоксидную смолу и отполированы. Часть зерен были выложены на токопроводящую ленту для изучения их морфологии.

Предварительное изучение минерального состава, разметка образцов и фотографирование выполнены при помощи поляризационного микроскопа Nikon LV100N, оснащенного цифровой камерой.

Исследование морфологии и химического состава зерен «горчичного» золота и ассоциирующих минералов выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X—Max с рабочей площадью детектора 80 мм². Режим съемки: напряжение 20 кВ, ток зонда 0.75 нА, диаметр пучка 2 мкм, время накопления спектров 20 секунд. Обработка спектров проводилась при помощи программного обеспечения AZtec. В качестве эталонов использовались следующие стандарты: Au, Ag (Au, Ag), синтетические соединения FeS₂ (Fe, S) и CdTe (Te), санидин (O) и родонит (Mn). Определение элементов проводилось по аналитическим линиям: K α — O, S, Fe, Mn, L α — Te, Ag, M α — Au.

Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku Raxis Rapid II (геометрия Дебая — Шеррера, радиус 127.4 мм, излучение CoK α). Накопление данных происходило с вращающегося по оси ϕ образца в течение 600 с. Рентгенограммы были обработаны с использованием программы osc2xrd (Бритвин и др., 2017). Уточнение параметров элементарной ячейки золота проводилось в программном комплексе Toras (Bruker AXS, 2009) методом ЛеБель (модифицированная методика Ритвельда).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оптическая микроскопия. По цвету, отражательной способности и внутреннему строению зерен выделено два основных типа золота (рис. 3). Золото первого типа обладает высокой отражательной способностью, цветом от бело-желтого до золотисто-желтого, а также однородным внутренним строением (рис. 3, *а, б*). Размер зерен варьирует от 20 до 140 мкм. Золото второго типа обладает низкой отражательной способностью, цветом от коричневатого-желтого, бронзово-желтого до коричневого и красно-бурого (рис. 3, *в–е*). Зерна угловатые, ксеноморфные по отношению к жильным минералам (рис. 3, *з, е*). Размер зерен составляет от 3 до 200 мкм. Внутренняя текстура неоднородная пористая, трещиноватая (рис. 3, *в–е*). По своим оптическим характеристикам и особенностям внутреннего строения, золото второго типа напоминает «горчичное» золото, которое описано, например, на месторождениях Малетойваям (Tolstykh et al., 2019) и Донпин (Wang et al., 2020). Золото первого типа было отнесено к более раннему гипогенному.

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ. В результате изучения на сканирующем электронном микроскопе обнаружено, что раннее гипогенное золото образует дендритовидные агрегаты сложной формы и однородного

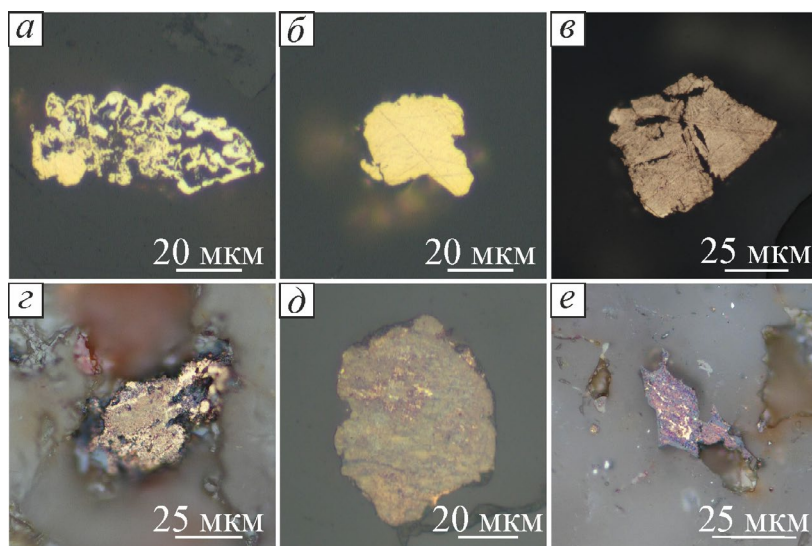


Рис. 3. Разновидности самородного золота.

a — ранее гипогенное золото дендритовидной формы; *б* — ранее гипогенное золото однородного внутреннего строения; *в* — трещиноватое зерно «горчичного» золота; *г* — зерно «горчичного» золота с участками, обедненными примесями (светлое); *д*, *е* — «горчичное» золото, насыщенное примесями (темное), с участками, обедненными примесями (светлое). Изображения в отраженном свете.

Fig. 3. Varieties of nugget gold.

a — dendritic form of early hypogenic gold; *б* — simple internal structure of early hypogenic gold; *в* — fractured grain of mustard gold; *г* — grain of mustard gold with areas depleted of impurities (light); *д*, *е* — mustard gold with high (dark) and low (light) concentration of impurities. Images in reflected light.

внутреннего строения (рис. 4, *a*, *б*) [далее раннее гипогенное золото нами не рассматривается, описание его особенностей выходит за рамки данной работы, подробнее о нем сообщалось ранее (Жегунов и др., 2024)]. «Горчичное» золото образует комковидные зерна с пористой, трещиноватой (рис. 4, *в*, *г*, *е*) и колломорфной (рис. 4, *д*) текстурой. При подготовке препаратов на токопроводящей ленте отмечено, что зерна хрупкие и рассыпаются при слабом воздействии на них (рис. 4, *в*). В некоторых зернах наблюдаются прожилки и участки высокопробного самородного золота однородного внутреннего строения (рис. 4, *д*, *е*). На рис. 5 приведен пример зерна калаверита (AuTe_2) с оторочкой пористого «горчичного» золота, содержащего Fe и Ag. С ними в ассоциации обнаружены англезит (PbSO_4) с реликтами алтаита (PbTe), а также теллурид/парателлурид (TeO_2).

По химическому составу «горчичное» золото (табл. 2) содержит до ~ 50 мас. % примесей, основной из которых является Ag (до 19.0 мас. %); установлены существенные количества O (до 21.7 мас. %), Fe (до 21.0 мас. %), отмечаются S (до 9.5 мас. %), Te (до 4.0 мас. %) и Mn (до 2.7 мас. %). Пробность «горчичного» золота изменяется от 906 до 1000 ‰. Химический состав «горчичного» золота неоднородный как в отдельных зернах, так и в пределах одного зерна (табл. 2, ан. 7, 8, 14, 15; рис 4, *д*, *е*). Оторочки «горчичного» золота практически не содержат примеси Te, обогащены Fe и Ag относительно калаверита (рис. 6). Наличие участков с повышенной концентрацией Ag в «горчичном золоте» (рис. 6, *г*) можно объяснить присутствием в нем включений серебросодержащих сульфидов.

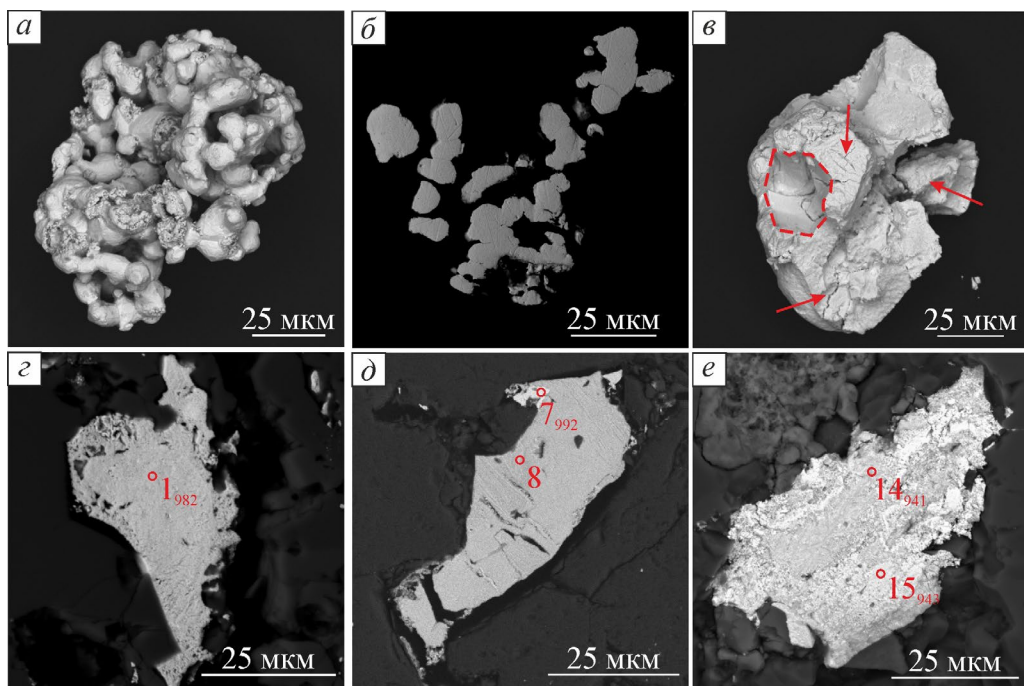


Рис. 4. Разновидности самородного золота.

a, б — гипогенное золото дендритовидной формы и однородного внутреннего строения; *в* — трещиноватое зерно «горчичного» золота, красный контур — след от иглы, стрелки указывают на трещины и обломок зерна, возникшие после воздействия; *г* — пористое зерно «горчичного» золота; *д* — «горчичное» золото колломорфной текстуры в сростании с сульфидами Ag и участками высокопробного золота однородного внутреннего строения (белое); *е* — «горчичное» золото с участками, насыщенными оксидами Fe (светло-серое). Изображения в отраженных электронах (SE) (*a, в*) и в обратно-рассеянных электронах (BSE) (*б, г–е*). Точки 1, 7, 8, 14, 15 соответствуют номерам анализов в табл. 2, индексы обозначают пробу золота.

Fig. 4. Varieties of nugget gold.

a, б — dendritic form with simple internal structure of hypogenic gold; *в* — fractured grain of mustard gold, the red contour is a needle trace, red arrows indicate fractures resulted from interaction; *г* — porous grain of mustard gold; *д* — collomorphic texture of mustard gold in aggregation with Ag sulfides and areas of high-grade gold with simple internal structure (white); *е* — mustard gold with areas saturated with Fe oxides (light gray). SE images (*a, в*) and BSE images (*б, г–е*). Points 1, 7, 8, 14, 15 correspond to the analysis numbers in Table 2, the indices show the gold probe.

Порошковая рентгеновская дифрактометрия. Рентгенодифракционное исследование «горчичного» золота позволило установить, что зерна сложены самородным золотом, а в качестве минеральной примеси обнаружен только кварц. Фазы, содержащие Fe, S, Mn и Te, не зарегистрированы. Это может быть вызвано как рентгеноаморфной природой данных соединений, так и их размером, недостаточным для получения рентгенодифракционных данных необходимой интенсивности. Принимая во внимание размер зерен минералов в порах «горчичного» золота, можно заключить, что второй критерий мог играть ключевую роль. Рентгенодифракционные характеристики исследованных зерен следующие: пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 4.08 \text{ \AA}$ и $V = 67.9 \text{ \AA}^3$ (рис. 7, *a*). На некоторых рентгенограммах помимо золота присутствуют очень слабые рефлексы, отнесенные к хлорагририту (AgCl) (рис. 7, *б*).

Таблица 2. Химический состав «горчичного» золота в массовых и атомных %
Table 2. Chemical composition of mustard gold in weight and atomic %

№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Мас. %															
O	—	—	—	—	—	—	—	3.03	2.26	2.45	10.40	19.64	3.18	9.02	5.06
S	—	—	—	—	—	—	—	5.48	5.34	3.44	9.20	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.65	—	—
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.24	20.90	0.81	10.71	5.98
Ag	1.82	3.38	9.31	—	2.04	—	0.83	14.43	12.70	7.69	18.98	3.49	2.43	4.51	4.92
Te	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.58	—	1.09	0.43
Au	97.43	95.72	89.48	101.28	99.13	99.24	99.89	75.07	79.24	86.93	57.77	53.20	91.52	71.36	80.72
Сумма	99.26	99.10	98.79	101.28	101.17	99.24	100.73	98.01	99.53	100.50	101.59	98.80	100.58	96.70	97.11
№ ан.	1	2	3	7	5	8	4	6	9	10	12	11	14	13	15
Ат. %															
O	—	—	—	—	—	—	—	21.67	17.06	19.81	43.33	64.04	26.56	48.25	35.84
S	—	—	—	—	—	—	—	19.52	20.11	13.87	19.13	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.44	—	—
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.26	19.53	1.93	16.42	12.15
Ag	3.30	6.06	15.97	—	3.62	—	1.50	15.28	14.22	9.22	11.73	1.69	3.01	3.58	5.17
Te	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.65	—	0.73	0.38
Au	96.70	93.94	84.03	100.00	96.38	100.00	98.50	43.54	48.61	57.10	19.55	14.09	62.06	31.02	46.46
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Тип золота	«Горчичное» золото без примесей										«Горчичное» золото с реликтами сульфидов Ag (Au-Ag)				
	Участки и прожилки однородного самородного золота в «горчичном» золоте										«Горчичное» золото в сростании с кислородсодержащими соединениями Fe, Mn				

Примечание. Содержания ниже предела обнаружения отмечены “—”.

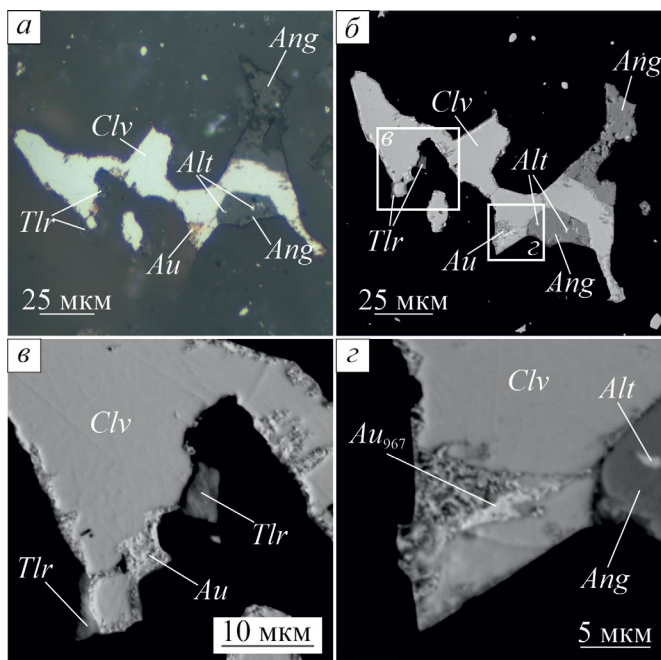


Рис. 5. Взаимоотношения калаверита (AuTe_2), «горчи́чного» золота и других минералов.

a — калаверит (*Clv*) с каймой «горчи́чного» золота (*Au*) в сростании с англезитом (*Ang*) и теллури́том (*Tlr*), реликты алтаита (*Alt*) в англезите, фото в отраженном свете; *b* — то же в обратно-рассеянных (BSE) электронах; *c* — каймы «горчи́чного» золота по калавериту и теллури́ту на калаверите; *d* — «горчи́чное» золото вдоль трещины в калаверите. Изображение в отраженном свете (*a*) и в обратно-рассеянных электронах (BSE) (*b*–*d*).

Fig. 5. Relationships of calaverite (AuTe_2), mustard gold and other minerals.

a — calaverite (*Clv*) with a border of mustard gold (*Au*) in conjunction with anglesite (*Ang*) and tellurite (*Tlr*), relicts of altaite (*Alt*) in anglesite, photo in reflected light; *b* — the same in back-scattered (BSE) electrons; *c* — fringes of mustard gold along calaverite and tellurite on calaverite; *d* — mustard gold along a crack in calaverite. Image in reflected light (*a*) and BSE images (*b*–*d*).

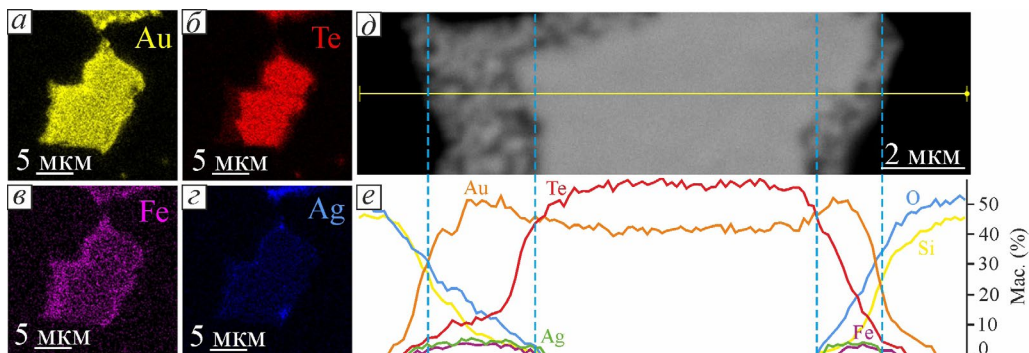


Рис. 6. Распределение элементов в зерне калаверита (AuTe_2) с оторочкой «горчи́чного» золота.

a–*d* — карты элементного состава; *e* — изображение каймы «горчи́чного» золота по калавериту в обратно-рассеянных электронах (BSE); *e* — распределение элементов по горизонтальной линии сканирования.

Fig. 6. Distribution of elements in a calaverite (AuTe_2) grain with a rim of mustard gold.

a–*d* — maps of elemental composition; *e* — image of the mustard gold rim around calaverite in back-scattered electrons (BSE); *e* — distribution of elements along the horizontal scan line.

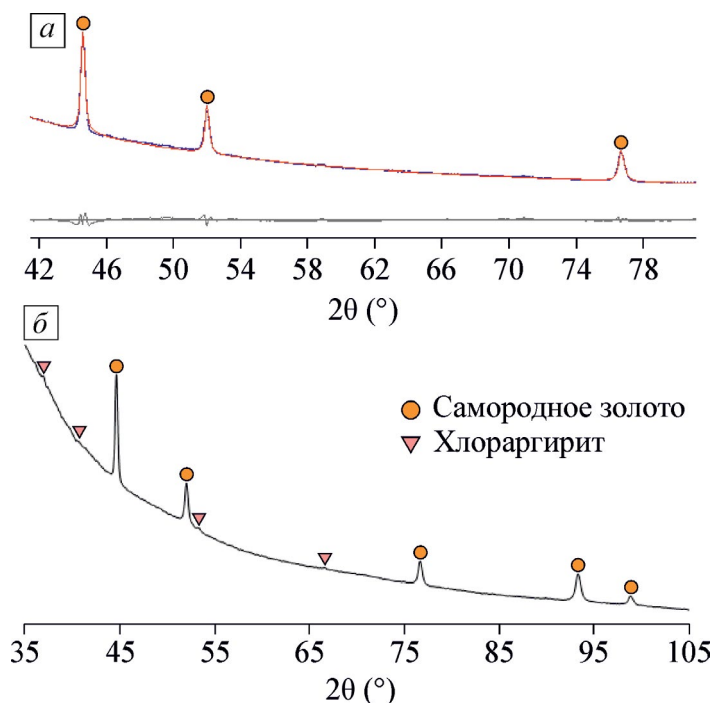


Рис. 7. Рентгенограммы «горчичного» золота (излучение $\text{CoK}\alpha$).

a — результаты уточнения параметра элементарной ячейки [расчетная (красная) и синяя (экспериментальная) кривые]; *b* — «горчичное» золото в ассоциации с хлораргиритом (AgCl).

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of mustard gold ($\text{CoK}\alpha$ radiation).

a — results of unit cell parameters refinement (blue and red curves are experimental and calculated patterns accordingly); *b* — mustard gold in association with chlorargyrite (AgCl).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности химического состава «горчичного» золота. На основании оптических характеристик, морфологических особенностей и химического состава можно выделить четыре разновидности «горчичного» золота (табл. 2, рис. 8): (1) «горчичное» золото без примесей, (2) участки и прожилки однородного самородного золота в «горчичном» золоте, (3) «горчичное» золото с реликтами сульфидов Ag (Au-Ag) и (4) «горчичное» золото в сростании с кислородсодержащими соединениями Fe , Mn . На диаграмме в координатах Ag-S (рис. 8, *a*) фигуративные точки составов «горчичного» золота выстраиваются в единый ряд, что позволяет говорить о корреляционной связи между содержанием S и Ag в анализах. Это было проинтерпретировано, как присутствие в сростании с «горчичным» золотом реликтовых серебросодержащих сульфидов [акантита (Ag_2S), ютенбогардита (Ag_3AuS_2), петровскаита (AgAuS)], вероятно, более устойчивых по сравнению с калаверитом. По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии в сростании с «горчичным» золотом установлен хлораргирит (AgCl). Ранее «горчичное» золото в сростании с акантитом и хлораргиритом было обнаружено на месторождении Оленинское, Кольский полуостров (Kalinin et al., 2019). Присутствие Fe в составе «горчичного» золота связывают с выполнением пор гётитом (Kalinin et al., 2019; Tolstykh et al., 2019). Аналогично, присутствие Mn можно связать с наличием его кислородсодержащих соединений в порах. Важно отметить, что полученные параметры элементарной

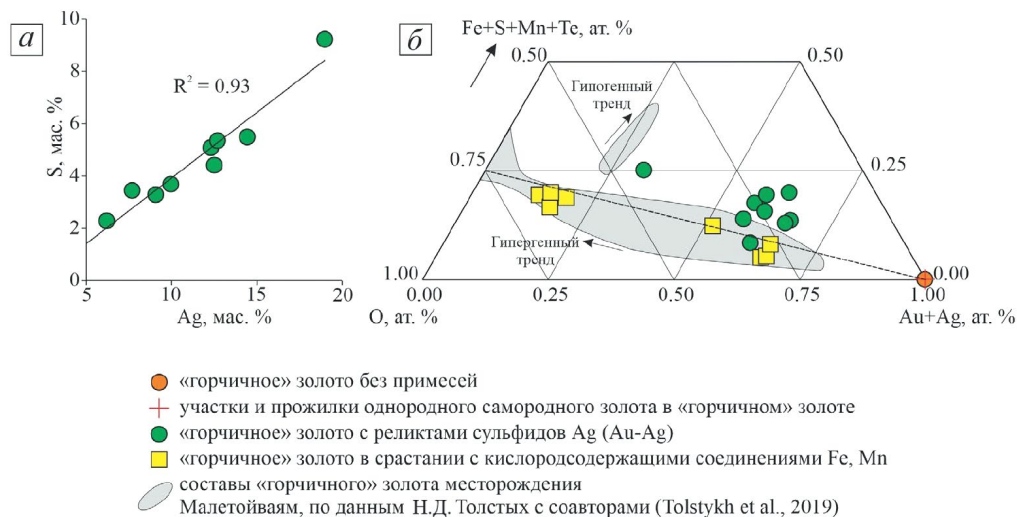


Рис. 8. Соотношения химических элементов в составе «горчичного» золота.

a — соотношение Ag и S; *b* — тройная диаграмма в координатах (Au+Ag)—O—(Fe+S+Mn+Te).

Fig. 8. Ratios of chemical elements in the composition of mustard gold.

a — ratio of Ag and S; *b* — triple diagram in coordinates (Au+Ag)—O—(Fe+S+Mn+Te).

ячейки самородного золота не позволяют предполагать вхождения значительного количества изоморфных примесей в его структуру [как, например, было показано ранее для палладий-ртутьсодержащего золота из россыпи р. Итчайвая, Снеговой хребет, Корякское нагорье (Palyanova et al., 2023)]. Поэтому, присутствие Fe, Mn, O в химическом составе «горчичного» золота главным образом связаны с минералами, заполняющими поры в нем.

Механизмы образования «горчичного» золота. Существует две модели формирования «горчичного» золота: гипогенная и гипергенная. Согласно гипогенной модели замещение первичного золота или ауристобита «горчичным» золотом происходит в окислительных условиях, при высокой активности Sb и низкой активности S, при умеренных температурах (до 200 °C), то есть при условиях, характерных для золото-сурьмяных месторождений (Гамянин и др., 1987; Dill et al., 1995; Bakos et al., 2002; Makovicky et al., 2007). Образование «горчичного» золота может происходить в течение нескольких часов, в результате разложения калаверита, креннерита и силванита под действием гидротермальных растворов с температурой до 220 °C в широком диапазоне водородного показателя и было продемонстрировано экспериментально (Zhao et al., 2009; Zhao et al., 2010; Xu et al., 2013; Zhao, Pring, 2019). Гипергенная модель становится актуальной в случае обнаружения «горчичного» золота в ассоциации с минералами зоны окисления (Петровская, 1973; Wilson, 1984; Kalinin et al., 2019). В гипергенной модели формирование «горчичного» золота происходит в поверхностных условиях при участии холодных метеорных вод и высокой активности кислорода. Предполагается, что для протекания этой реакции требуется гораздо более длительный промежуток времени, и, возможно, участие микроорганизмов (Missen et al., 2020).

В адуляр-кварцевых жилах из зоны окисления рудопроявления Эвепента было обнаружено «горчичное» золото, которое замещает калаверит. В ассоциации с «горчичным»

золотом обнаружены также англезит и теллурид/парателлурид, а поры в «горчичном» золоте выполнены кислородсодержащими соединениями Fe, Mn (рис. 8, б) и хлораргиритом. По аналогии с результатами экспериментов, можно предположить, что формирование «горчичного» золота происходило в гипогенных условиях под действием гидротермальных растворов (Zhao et al., 2009; Zhao et al., 2010; Xu et al., 2013; Zhao, Pring, 2019). Механизм формирования «горчичного» золота за счет калаверита на поздних гидротермальных стадиях ранее был предложен для другого месторождения корякско-камчатского региона — Малетойваям (Tolstykh et al., 2019). В данной работе показано, что «горчичное» золото, в котором поры выполнены кислородсодержащими соединениями Sb, As, Te, Se, S, Fe (железосодержащие теллураты/антимонаты), образуется в результате гипогенной проработки калаверита гидротермальными растворами высокого окислительного потенциала, содержащими Fe, Sb, Te, As, Se и S (гипогенный тренд на рис. 8, б). В результате последующего более позднего окисления, вероятно в гипергенных условиях, кислородсодержащие соединения Sb, Te, Se, S, Fe, заполняющие поры, могли полностью окисляться до гётита и гидрогётита (гипергенный тренд на рис. 8, б). Весьма вероятно, что аналогичный процесс мог быть реализован и на других эпитеpmальных месторождениях севера Камчатки, в частности на рудопроявлении Эвевпента.

Минерагеническая интерпретация. Мы собрали имеющуюся информацию о «горчичном» золоте в доступных литературных источниках и систематизировали ее по ключевым параметрам (табл. 3). Обнаружено, что большинство находок «горчичного» золота связано с мезозой-кайнозойскими золото-теллуридными эпитеpmальными месторождениями вулканоплутонических поясов, либо с золото-сурьмяными орогенными месторождениями в складчатых областях палеозойского-мезозойского возраста. Коры выветривания, в свою очередь также развиваются главным образом по орогенным, плутоногенным и эпитеpmальным рудам. В россыпях «горчичное» золото встречается редко. В работе Н. Д. Толстых с соавторами (Tolstykh et al., 2019) на примере месторождения Малетойваям показано, что «горчичное» золото из-за своей хрупкости легко разрушается в поверхностных условиях и поэтому характеризуется слабым россыпеобразующим потенциалом.

Таблица 3. Типы месторождений с «горчичным» золотом

Table 3. Mustard gold deposit types

Минералогический тип	Геолого-генетический тип	Химический состав «горчичного» золота	Минералы-предшественники	Примеры месторождений и литературные источники
Золото-теллуридный тип	Эпитеpmальный восстановительно-щелочной (адуляр-серицитовый)	Au, Ag, O, Te, Fe, S, Pb, Cu	Калаверит (AuTe ₂)	Эвевпента, Агинское (Okrugin et al., 2014), все Россия
	Эпитеpmальный кислотно-сульфатный	Au, Ag, Te, O, Fe, Sb, Bi, As, S	Калаверит (AuTe ₂), сильванит (AgAuTe ₄), теллуrowисмутит (Bi ₂ Te ₃), Sb-содержащий теллуrowисмутит [(Bi, Sb) ₂ Te ₃]	Эми (Савва и др., 2013), Светлое (Yakich et al., 2021), Малетойваям (Tolstykh et al., 2019), Березняковское (Плотинская и др., 2009), все Россия

Таблица 3. Окончание

Минералого- геохимиче- ский тип	Геолого- генетический тип	Химиче- ский состав «горчично- го» золота	Минералы- предшествен- ники	Примеры месторож- дений и литературные источники
Золото- теллуридный тип	Плутоногенный (связанный с интрузиями)	Au, Ag, O, Cl, Fe	Мальдонит (Au ₂ Bi), ютенбогардит (Ag ₃ AuS ₂), калаверит (AuTe ₂), петцит (Ag ₃ AuTe ₂)	Нижне-Мякитский рудно-россыпной узел, Россия (Литвиненко, Шилина, 2020), Донпин, Китай (Li, Makovsky, 2001; Wang et al., 2020), Сан-Луис-Альта, Перу (Alfonso et al., 2023)
Золото- сурьмяный тип	Эпитермальный	Au, Ag, Sb, O, Fe, Pb, Tl, Cl, Br, S, As, Cu	Дискразит (Ag ₃ Sb), кюстелит (Ag, Au)	Оленинское, Россия (Kalinin et al., 2019)
	Орогенный	Au, Ag, Sb, O, S, Hg, Bi, Cu, As, Fe	Высокопробное самородное золото (Au, Ag), аурустибит (AuSb ₂)	Кривань и другие месторождения Татр, Словакия (Bakos et al., 2002; Makovsky et al., 2007), Малтан, Россия (Фридовский и др., 2014), Харма, Боли- вия (Dill et al., 1995), Сарылах, Сентачан и другие месторождения Верхоянья, Россия (Гамянин и др., 1987; Бортников и др., 2010)
	Коры выветривания	Au, Ag, Cu, Fe, Zn, Hg, Pb, Bi	Аурустибит (AuSb ₂), калаверит (AuTe ₂), силванит (AgAuTe ₄)	Таш-Тай, Россия (Зайков, 1997), Олимпиадинское, Россия (Silyanov et al., 2021), Васильевское, Казахстан (Kalinin et al., 1999), Калгурли, Австралия (Wilson, 1984), Ниламбур, Индия (Santosh, Omana, 1991), Ашанти, Гана (Bowell, 1992), Хохойское рудное поле, Россия (Anisimova et al., 2020)
	Россыпной	Au, Ag, O, Sb, Pb, Fe		Нижне-Мякитский рудно-россыпной узел, Россия (Литвиненко, Шилина, 2017), Сальватьерра-де- Тормес, Сантибаньес- эль-Альто, Касас- де-Дон-Педро- Таларрубиас, Испания (Barrios et al., 2021)

Анализ литературных данных показывает, что для разных минералого-геохимических и геолого-генетических типов месторождений характерны определенные химические составы «горчичного» золота (табл. 3). Следовательно, химический состав «горчичного» золота может быть рассмотрен как элемент его типоморфизма. Более того, само присутствие значительных скоплений «горчичного» золота в рудах указывает на эпитемальное, орогенное или плутоногенное оруденение, поскольку в данных типах месторождений минералы-прекурсоры (самородное золото, калаверит, ауристибит, ютенбогардит и др.) широко распространены. Таким образом, «горчичное» золото и его химический состав, а также минералы-предшественники и минеральная ассоциация в совокупности являются индикаторами геолого-генетического типа для золото-сурьмяных орогенных и золото-теллуридных эпитемальных (реже — плутоногенных) месторождений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На рудопроявлении Эвепента обнаружено четыре разновидности «горчичного» золота: (1) «горчичное» золото без примесей, (2) участки и прожилки однородного самородного золота в «горчичном» золоте, (3) «горчичное» золото с реликтами сульфидов Ag (Au-Ag) и (4) «горчичное» золото в сростании с кислородсодержащими соединениями Fe, Mn.

2. Примеси в химическом составе «горчичного» золота связаны с реликтовыми минералами, которые с ним сростаются, или минералами, выполняющими поры в нем: сульфидами Au-Ag [акантитом (Ag_2S), ютенбогардитом (Ag_3AuS_2), петровскаитом (AgAuS)], хлораргиритом (AgCl) и кислородсодержащими соединениями Fe, Mn.

3. Предположительно, «горчичное» золото рудопроявления Эвепента могло сформироваться в результате замещения калаверита (AuTe_2) в гипогенных условиях на поздней гидротермальной стадии.

4. «Горчичное» золото и его химический состав, а также минералы-предшественники и минеральная ассоциация в совокупности являются индикаторами геолого-генетического типа для золото-сурьмяных орогенных и золото-теллуридных эпитемальных (реже — плутоногенных) месторождений.

Благодарности. Авторы благодарят Д. С. Буханову за ценные замечания при подготовке текста рукописи, а также всех участников полевых работ 2020 г. Авторы статьи признательны рецензентам, замечания которых помогли существенно улучшить статью.

Источники финансирования. Работа выполнена по гос. заданию ИВиС ДВО РАН в рамках темы научно-исследовательских работ «Минералообразование в надсубдукционной зоне Северной Пацифики» (№ FWME-2024-0004 под руководством Житовой Е. С.). Прибор Nikon LV100N лаборатории петрологии и геохимии ИВиС ДВО РАН закуплен в рамках программы пополнения приборной базы «Наука». Исследование зерен золота с помощью рентгеновской дифракции выполнено в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» в рамках гос. задания СПбГУ AAAA-A19-119091190094.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бортников Н. С., Гамянин Г. Н., Викентьева О. В., Прокофьев В. Ю., Прокопьев А. В. Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан (Саха-Якутия): пример совмещения мезотермальных золото-кварцевых и эпитемальных антимонитовых руд // Геология рудн. месторожд. **2010**. Т. 52. № 5. С. 381—417.

Бритвин С. Н., Доливо-Добровольский Д. В., Кржижановская М. Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS Rapid II // ЗРМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 104–107.

Гамянин Г. Н., Жданов Ю. Я., Некрасов И. Я., Лескова Н. В. «Горчичное» золото из золото-сурьмяных руд Восточной Якутии // Новые данные о минералах. 1987. № 34. С. 13–20.

Жегунов П. С., Кутырев А. В., Житова Е. С., Москалева С. В., Швейгерт П. Е. Первые данные о минералогии эпитезмального серебряно-золоторудного проявления Эвепента, Камчатка, Россия // Вулканология и сейсмология. 2024. № 2. С. 59–76.

Зайков В. В. Минералы золота и серебра в зонах субмаринного и континентального гипергенеза медноколчеданных месторождений Южного Урала // Уральский минералогический сборник. 1997. № 7. С. 33–52.

Литвиненко И. С., Шилина Л. А. Гипергенные новообразования золота из россыпных месторождений Нижне-Мякитского рудно-россыпного поля, Северо-Восток России // Руды и металлы. 2017. № 1. С. 75–90.

Литвиненко И. С., Шилина Л. А. Мальдонит, ютенбогаардит и разновидности самородного золота из рудных проявлений Нижне-Мякитского рудно-россыпного узла (Северо-Восток России) // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 3. С. 18–37.

Некрасов И. Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.

Петровская Н. В. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М.: Наука, 1973. 330 с.

Плотинская О. Ю., Грознова Е. О., Коваленкер В. А., Новоселов К. А., Зелтманн Р. Минералогия и условия образования руд Березняковского рудного поля (Южный Урал, Россия) // Геология рудн. месторожд. 2009. Т. 51. № 5. С. 414–443.

Фридовский В. Ю., Гамянин Г. Н., Полуфунтикова Л. И. Золото-кварцевая и сурьмяная минерализация месторождения Малтан (Северо-Восток России) // Тихоокеанская геология. 2014. Т. 33. № 4. С. 50–62.

Mustard Gold in the Evepenta Epithermal Gold-Silver Ore Occurrence (Kamchatka)

**P. S. Zhegunov*, E. S. Zhitova, A. V. Kutyrev, P. E. Schweigert, K. A. Gribushin, and
S. V. Moskaleva**

*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS,
Petropavlovsk-Kamchatski, Russia*

**e-mail: pavel.zhegunov@bk.ru*

The paper describes the occurrence of so-called mustard gold, which forms independent grains and rims that replace calaverite (AuTe_2) in the adularia-quartz veins of the Evepenta epithermal ore occurrence in Kamchatka, Russia. Four types of mustard gold were identified: (1) pure mustard gold, (2) mustard gold containing areas and veinlets of homogeneous native gold, (3) mustard gold with remnants of Ag sulfides (Au-Ag), and (4) mustard gold intergrown with oxygen-containing compounds of Fe and Mn. It is hypothesized that the mustard gold at the Evepenta formed as a result of calaverite (AuTe_2) replacement during the late hydrothermal stage. We propose that the chemical composition of mustard gold serves as its distinguishing feature and can indicate the geological and genetic types of gold deposits.

Keywords: mustard gold, calaverite, typomorphism, epithermal deposit, Evepenta, North Kamchatka ore region, Kamchatka

REFERENCES

- Alfonso P., Ccolque E., Garcia–Valles M., Martínez A., Yubero M. T., Anticoi H., Sidki-Rius N. Mineralogy and mineral chemistry of the Au-Ag-Te-(Bi-Se) San Luis Alta deposit, Mid-South Peru. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 4. Paper 568.
- Anisimova G. S., Kondratieva L. A., Kardashevskaya V. N. Characteristics of supergene gold of karst cavities of the Khokhoy Gold ore field (Aldan Shield, East Russia). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 2. Paper 139.
- Bakos F., Chovan M., András P. Gold mineralization in the Tatric Tectonic Unit (Western Carpathians). *Geol. Carpath. Bratislava*. **2002**. Vol. 53. P. 89–91.
- Barrios S., Gómez Barreiro J., Lozano Fernández R. P., Merinero Palomares R., Suárez Barrios M., dos Santos Alves K., Morales Sánchez-Migallón J., Malecki J. Tracing gold nuggets back to the source: a micro-chemical analysis of tertiary gold placers in Central Spain. In: *EGU General Assembly*. **2021**. Paper 13358.
- Bortnikov N. S., Gamyagin G. N., Vikent'eva O. V., Prokof'ev V. Yu., Prokof'ev A. V. The Sarylakh and Sentachan gold-antimony deposits, Sakha-Yakutia: A case of combined mesothermal gold-quartz and epithermal stibnite ores. *Geol. Ore Deposits*. **2010**. Vol. 52. N 5. P. 339–372.
- Bowell R. J. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana: Implications for the supergene behaviour of gold. *Miner. Mag.* **1992**. Vol. 56. N 385. P. 545–560.
- Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 3. P. 104–107 (in Russian).
- Bruker AXS Topas, version 4.2; General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany. **2009**.
- Dill H. G., Weiser T., Bernhardt I. R., Riera Kilibarda C. The composite gold-antimony vein deposit at Kharma (Bolivia). *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. N 1. P. 51–66.
- Fridovsky V. Y., Polufuntikova L. I., Gamyagin G. N. Gold-quartz and antimony mineralization in the Maltan deposit in Northeast Russia. *Russian J. Pacific Geol.* **2014**. Vol. 8. N 4. P. 276–287.
- Gamyagin G. N., Zhdanov Y. Ya., Nekrasov I. Ya., Leskova N. V. “Mustard” gold from gold-antimony ores of Eastern Yakutia. *New Data on Minerals*. **1987**. N 34. P. 13–20 (in Russian).
- Gerasimov B., Beryozkin V., Kravchenko A. Typomorphic features of placer gold from the Billyakh tectonic melange zone of the Anabar Shield and its potential ore sources (Northeastern Siberian Platform). *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 3. Paper 281.
- Goryachev N., Fridovsky V. Overview of early cretaceous gold mineralization in the orogenic belt of the eastern margin of the Siberian craton: geological and genetic features. *Frontiers Earth Sci.* **2024**. Vol. 11. Paper 1252729.
- Kalinin A. A., Savchenko Y. E., Selivanova E. A. Mustard gold in the Oleninskoe gold deposit, Kolomozero-Voronya greenstone belt, Kola Peninsula, Russia. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 12. Paper 786.
- Kalinin Yu. A., Roslyakov N. A., Nesterenko G. V., Roslyakova N. V., Osintsev S. R. The periphery of the West-Siberian plain as a new auriferous province associated with weathering crusts. *Russian Geol. Geophys.* **1999**. Vol. 40. N 6. P. 867–878.
- Li J. L., Makovicky E. New studies on mustard gold from the Dongping Mines, Hebei Province, China: the tellurian, plumbian, manganian and mixed varieties. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. **2001**. Vol. 176. P. 269–297.
- Litvinenko I. S., Shilina L. A. Hypergene gold neomineralization in placer deposits of Nizhne-Myakitsky ore-placer field, North-East Russia. *J. Ores and Metals*. **2017**. N 1. 75–90 (in Russian).
- Litvinenko I. S., Shilina L. A. Maldonite, uyttenbogaardite and varieties of nugget gold from ore occurrences of the Nizhne-Myakitsky ore-placer field (North-East Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 3. P. 18–37 (in Russian).
- Makovicky E., Chovan M., Bakos F. The stibian mustard gold from the Krivan Au deposit, Tatry Mts., Slovak Republic. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*. **2007**. Vol. 184. P. 207–215.
- Missen O. P., Ram R., Mills S. J., Etschmann B., Reith F., Shuster J., Smith D. J., Brugger J. Love is in the Earth: a review of tellurium (bio)geochemistry in surface environments. *Earth-Science Reviews*. **2020**. Vol. 204. Paper 103150.

Nekrasov I. Ya. Geochemistry, mineralogy and genesis of gold deposits. Moscow: Nauka, **1991**. 302 p. (in Russian).

Okrugin V. M., Andreeva E., Etschmann B., Pring A., Li K., Zhao J., Griffiths G., Lumpkin G. R., Triani G., Brugger J. Microporous gold: Comparison of textures from nature and experiments. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. N 5–6. P 1171–1174.

Palyanova G., Kutryev A., Beliaeva T., Shilovskikh V., Zhegunov P., Zhitova E., Seryotkin Y. Pd, Hg-Rich gold and compounds of the Au-Pd-Hg system at the Itchayvayam mafic-ultramafic complex (Kamchatka, Russia) and other localities. *Minerals*. **2023**. Vol. 13. N 4. Paper 549.

Petrovskaya N. V. Native gold (general characteristics, typomorphism, questions of genesis). Moscow: Nauka, **1973**. 330 p. (in Russian).

Plotinskaya O. Y., Groznova E. O., Kovalenker V. A., Novoselov K. A., Seltmann R. Mineralogy and formation conditions of ores in the Bereznjakovskoe ore field, the Southern Urals, Russia. *Geol. Ore Deposits*. **2009**. Vol. 51. N 5. P. 371–397.

Santosh M., Omana P. K. Very high purity gold from lateritic weathering profiles of Nilambur, southern India. *Geology*. **1991**. Vol. 19. P. 746–749.

Sejkor J., Dolníček Z., Zachariáš J., Ulmanová J., Šrein V., Škacha P. Mineralogical and fluid inclusion evidence for reworking of Au mineralization by Ag-Sb-base metal-rich fluids from the Bytíz deposit, Příbram uranium and base-metal ore district, Czech Republic. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. N 12. Paper 1539.

Silyanov S. A., Sazonov A. M., Zvyagina Y. A., Savichev A. A., Lobastov B. M. Gold in the oxidized ores of the Olympiada deposit (Eastern Siberia, Russia). *Minerals*. **2021**. Vol. 11. N 2. Paper 190.

Tolstykh N. D., Palyanova G. A., Bobrova O. V., Sidorov E. G. Mustard gold of the Gaching ore deposit (Maletoyvayam ore field, Kamchatka, Russia). *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 8. Paper 489.

Wang D. Z., Liu J. J., Zhai D. G., de Fourestier J., Wang Y. H., Zhen S. M., Wang J. P., Liu Z. J., Zhang F. F. Textures and formation of microporous gold in the Dongping gold deposit, Hebei Province, China. *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 120. Paper 103437.

Wilson A. F. Origin of quartz-free gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils — a review and some new observations. *Australian J. Earth Sci.: Int. Geosci. J. Geol. Soc. Australia*. **1984**. Vol. 31. N 3. P. 303–316.

Xu W., Zhao J., Brugger J., Chen G., Pring A. Mechanism of mineral transformations in krennerite, Au_3AgTe_8 , under hydrothermal conditions. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. N 11–12. P. 2086–2095.

Yakich T. Yu., Ananyev Y. S., Ruban A. S., Gavrilov R. Yu., Lesnyak D. L., Levochkaia D. V., Savinova O. V., Rudmin M. A. Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration. *Ore Geol. Rev.* **2021**. Vol. 136. Paper 104257.

Zaikov V. V. Gold and silver minerals in the zones of submarine and continental hypergenesis of copper-coal deposits of the Southern Urals. *Ural Miner. Coll.* **1997**. N 7. P. 33–52 (in Russian).

Zhao J., Brugger J., Grundler P. V., Xia F., Chen G., Pring A. Mechanism and kinetics of a mineral transformation under hydrothermal conditions: Calaverite to metallic gold. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. N. 11–12. P. 1541–1555.

Zhao J., Pring A. Mineral transformations in gold–(silver) tellurides in the presence of fluids: Nature and experiment. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 3. Paper 167.

Zhao J., Xia F., Pring A., Brugger J., Grundler P. V., Chen G. A novel pre-treatment of calaverite by hydrothermal mineral replacement reactions. *Minerals Engineering*. **2010**. Vol. 23. N 5. P. 451–453.

Zhegunov P. S., Kutryev A. V., Zhitova E. S., Moskaleva S. V., Schweigert P. E. First data on the mineralogy of the Evepenta epithermal silver-gold ore occurrence, Kamchatka, Russia. *J. Volcanol. Seismol.* **2024**. Vol. 18. N 2. P. 149–164.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**БЛАГОРОДНОМЕТАЛЬНО–ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ
В МЕЗОПРОТЕРОЗОЙСКОМ ПЕРИДОТИТ–ШОНКИНИТОВОМ МАССИВЕ
СПИРИДОН–ТЫ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

© 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 29.03.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принята к публикации 17.06.2024 г.

В статье представлены результаты исследований благороднометалльно-полиметаллического оруденения из зоны поздней наложенной карбонатизации во флогопитовых перидотитах мезопротерозойского перидотит-шонкинитового массива Спиридон-Ты. Эти породы характеризуются высокими концентрациями благородных металлов (Au до 0.51 г/т и Ag до 8 г/т) и полиметаллов (Cu до 1.55 мас.%; Pb до 0.17 мас.%; Zn до 0.15 мас.%). Установлено, что рудная минерализация является сульфидно-сульфосольной с самородными Cu, Ag и Au. Сульфиды и сульфосоли представлены борнитом, халькопиритом, ковеллином, галенитом, сфалеритом, теннантитом и герсдорфитом. Установлено, что первичная благороднометалльно-полиметаллическая минерализация образовалась в следующих условиях: $T \approx 395\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lg/S_2 \approx 10^{-6.5}\text{--}10^{-9.9}$ атм, $\lg/O_2 \approx 10^{-37}$ атм, pH гидротермального раствора $\approx 5.5\text{--}7.8$. Ковеллин является промежуточным минералом окисления первичных сульфидных минералов и образовался при $T \approx 190\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\lg/S_2 \approx 10^{-10}\text{--}10^{-12}$ атм. Самородная медь является поздним минералом окисления сульфидных минералов и образовалась при $T \leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\lg/S_2 \leq 10^{-31}$ атм. Полученные результаты позволяют рассматривать калиевые щелочно-ультраосновные массивы Кольской щелочной провинции, как возможный источник благороднометалльно-полиметаллических руд.

Ключевые слова: Кольский полуостров, перидотит-шонкинитовая серия, карбонатизация, сульфидно-сульфосольная минерализация, медь, серебро, золото

DOI: 10.31857/S0869605524050041, **EDN:** PCIFOI

В предлагаемой статье приводятся результаты исследований благороднометалльно-полиметаллического оруденения из зоны поздней наложенной карбонатизации во флогопитовых перидотитах мезопротерозойского перидотит-шонкинитового массива Спиридон-Ты. Целью данной работы является характеристика особенностей состава и размещения сульфидной минерализации в гидротермально-метасоматически измененных породах массива, а также оценка физико-химических условий образования этой минерализации.

Щелочно-ультраосновные интрузивные комплексы Кольской щелочной провинции традиционно рассматривались как источники редких и редкоземельных металлов (Nb, Ta, Zr, Y, Sr, Ba, U, Th и REE), железа, титана и фосфора. Но с конца XX в. эти комплексы, в связи с выявлением в них благороднометалльной минерализации, стали

привлекать к себе внимание, как перспективные источники элементов платиновой группы (PGE), золота и серебра (Субботина, 1986; Рудашевский и др., 1995; Шпаченко и др., 1995; Путинцева и др., 1997; Korobeinikov et al., 1998; Гавриленко и др., 2002; Рудашевский и др., 2001; Rudashevsky et al., 2004; Коноплёва и др., 2010; Шпаченко, 2012; Сорохтина и др., 2021). Среди Кольских щелочных комплексов, в своем большинстве относящихся к натровым и калий-натровым магматическим сериям, особое место занимают мезопротерозойские интрузии калиевой серии (Петровский и др., 2014). Для калиевых щелочно-ультраосновных массивов мира, кроме вышеперечисленных традиционных месторождений полезных ископаемых, характерны поздние гидротермальные благородно-полиметаллические (Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Mo), месторождения (Эпштейн, 1994; Фролов и др., 2003; Владыкин, 2016). Такая их рудная специализация побудила автора статьи обратиться к минералогическому изучению встречающегося в карбонатизированных флогопитовых перидотитах массива Спиридон-Ты вкрапленного сульфидного оруденения. Эти гидротермально-метасоматические породы характеризуются достаточно высокими концентрациями благородных металлов (Au до 0.51 г/т и Ag до 8 г/т) и полиметаллов (Cu до 1.55 мас.%; Pb до 0.17 мас.%; Zn до 0.15 мас.%).

В результате проведенных исследований установлено, что сульфидное оруденение в массиве Спиридон-Ты представлено сульфидно-сульфосольной Ag—Cu—Zn—Pb, с самородными Cu, Ag и Au, минерализацией. Данные обстоятельства позволяют рассматривать калиевые щелочно-ультраосновные массивы Кольской щелочной провинции, как потенциальный источник благородно-полиметаллических руд.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав пород определялся методом классического количественного анализа (аналитик Л. И. Константинова), а содержания благородных металлов и полиметаллов — методом количественного экстракционно-атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией (аналитик Л. В. Филиппычева) в химико-аналитической лаборатории Геологического института Кольского НЦ РАН. Минеральный состав пород изучался с помощью оптического микроскопа Axioplan. Химический состав минералов — при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсным спектрометром Röntec и электронно-зондового микроанализатора Cameca MS-46 (аналитик А. В. Базай) в лаборатории физических методов исследования пород, руд и минералов ГИ КНЦ РАН.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАССИВА СПИРИДОН-ТЫ

Массив Спиридон-Ты является самым крупным из ряда небольших штокообразных гипабиссальных интрузивных тел калиевых щелочных пород, развитых в Мурманском неоархейском кратоне, вдоль его контакта с юго-восточной частью архейского зеленокаменного пояса Колмозеро-Воронья. Эти массивы были открыты в 1954 г. геологом Северо-западного территориального геологического управления (СЗТГУ) Л. А. Кириченко и отнесены им к палеозойским перидотит-габбровым интрузиям (Кириченко, 1961). В начале 80-х годов прошлого века, во время проведения геологосъемочных работ масштаба 1:50 000, геологическое строение массива Спиридон-Ты изучалось геологами Центрально-Кольской экспедиции СЗТГУ. В результате этих работ данный массив и ряд других мелких интрузий был отнесен к палеозойским щелочно-ультраосновным комплексам Кольской провинции. В результате исследований автора было установлено, что возраст этих массивов — мезопротерозойский, а породы их слагающие, относятся к новой для Кольской щелочной провинции — перидотит-шонкинитовой серии (Petrovskiy et al., 2013; Петровский и др., 2014).

Породы массива Спиридон-Ты прорывают мигматит-граниты Мурманского неогархейского кратона, а расположение интрузивного тела контролируется узлом пересечения разломов — параллельных и поперечных зоне Титовско-Кейвского глубинного разлома. Интрузия имеет концентрически-зональное строение, а ее форма, из-за внедрения магмы по узлу пересечения разломов, напоминает стилизованную букву Х (рис. 1). Размер интрузии на дневной поверхности — 0.60×0.26 км. Падение контактов субвертикальное. В массиве обнажена только северная часть, сложенная флогопитовыми перидотитами, анальцим-ортоклаз-флогопитовыми клинопироксенитами, эруптивной брекчией перидотитов и клинопироксенитов с шонкинитовым цементом и шонкинитами. Южная часть массива перекрыта четвертичными отложениями, а пробуренная геологами СЗТГУ в этой части массива скважина вскрыла под четвертичными отложениями флогопитовые перидотиты и клинопироксениты,

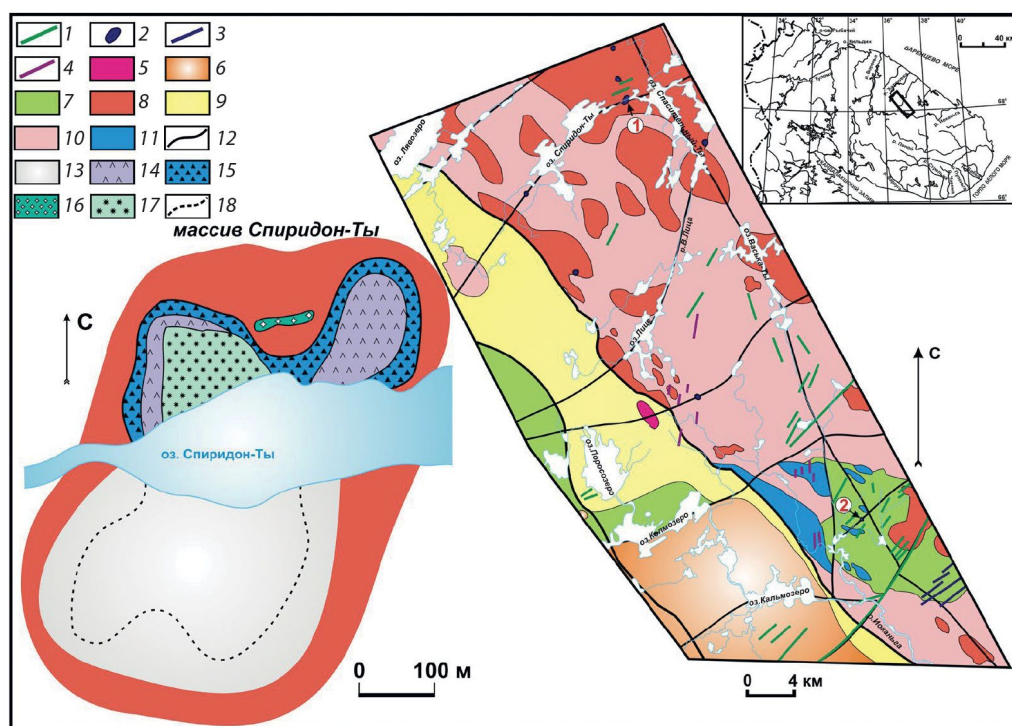


Рис. 1. Геологическая схема положения интрузий перидотит-шонкинитовой серии и схематическая геологическая карта массива Спиридон-Ты по (Петровский и др., 2014) с дополнениями автора.

Схема положения интрузий перидотит-шонкинитовой серии. Палеозой: 1 — дайки оливиновых долеритов; мезопротерозой: 2 — интрузии перидотит-шонкинитовой формации (1 — Спиридон-Ты, 2 — Эльвань); палеопротерозой: 3 — дайки перидотитов-клинопироксенитов, 4 — дайки габбро-норитов; поздний архей: 5 — лицевский комплекс турмалин-мусковитовых гранитов, 6 — щелочные граниты Западно-Кейвского массива, 7 — поросозерско-колмозерский габбро-гранитный комплекс, 8 — массивы мигматит-гранитов, 9 — метаморфогенный комплекс Колмозеро-Воронья, выполняющий зону Титовско-Кейвского глубинного разлома, 10 — гранитоиды ТТГ формации, 11 — пироксениты и габбро-лабрадориты колмозерско-кейвского габбро-анортозитового комплекса; 12 — наиболее крупные разломы. Схематическая карта массива Спиридон-Ты. 13 — четвертичные отложения, 14 — флогопитовые перидотиты, 15 — флогопитовые клинопироксениты, 16 — шонкиниты, 17 — эруптивная брекчия перидотитов и клинопироксенитов с шонкинитовым цементом, 18 — границы интрузии по данным магниторазведки.

Fig. 1. Geological scheme of the location of peridotite–shonkinite series intrusions and the geological map of the Spiridon-Ty massif (Petrovskiy et al., 2014).

аналогичные слагающим северную часть массива. Контакты интрузии в закрытой ее части определены магниторазведкой по изодинаме 4000γ (≈ 3.183 А/м) и одним подсечением буровой скважиной. Вдоль контактов вмещающие породы фенитизированы, мощность зоны фенитизации — до 40 м.

Облик всех разновидностей магматических горных пород, слагающих массив, порфировидный. В них на фоне средне-мелкозернистой основной массы выделяются крупные (размером до 1 см) вкрапленники: оливина и флогопита в перидотитах; оливина, клинопироксена и флогопита в клинопироксенитах; клинопироксена и ортоклаза в шонкинитах. Минеральный состав неизменных пород массива (об.%)¹: флогопитовых перидотитов — Ol_{90-94} 61—66, Di_{6-9} 15—20, Phl_{7-8} 9—13, $Ti-Mgt$ 3—5, Ap 1—3, Cal 0.5—1, $Pu+Po+Pn+Csp < 0.5$, Bdl ед. зерна; анальцим-ортоклаз-флогопитовых клинопироксенитов — Di_{14-21} 55—67, Ol_{81-89} 4—10, Phl_{18-24} 12—18, Or_{80-93} 1—5, Pl_{92-98} 1—2, Anl 1—5, $Ti-Mgt$ 4—6, Prv до 1, Ap до 2, Cal до 2, $Pu+Po+Pn+Csp < 0.5$, Bdl ед. зерна; биотит-клинопироксеновых шонкинитов — $Ti-Aug_{19-31}$ 40—45, Ol_{74-78} 1—3, Bt_{34-37} 6—10, Or_{77-86} 35—40, Anl 4—8, $Ti-Mgt$ 3—5, Zrn до 0.5, Bdl ед. зерна, Cal ед. зерна. Здесь же стоит отметить особенность химического состава ортоклаза и слюды из магматических пород массива — все эти минералы заметно обогащены BaO (до 5 и 2 мас.% соответственно). Также характерной особенностью флогопита из перидотитов и клинопироксенитов является крайне низкое содержание натрия (0.01—0.05 мас.%).

Химический состав пород массива приведен в табл. 1. По степени насыщенности кремнеземом неизменные породы Спиридон-Ты относятся к лейцит-нормативной группе, что отличает их от щелочно-ультраосновных пород палеозойских комплексов, имеющих более высокую степень недосыщенности кремнеземом. Эти породы относятся к акерманит- и монтчеллит-нормативным группам (Дубровский, 2016). В отличие от палеозойских щелочно-ультраосновных пород, изученные породы от перидотитов до шонкинитов характеризуются высоким содержанием калия и его резким преобладанием над натрием: $n = 100 \times Na_2O / (Na_2O + K_2O)$ варьирует от 14.5 до 32.4 ат.%. Еще более резкие отличия пород мезопротерозойской перидотит-шонкинитовой серии от других щелочных пород Кольской провинции (ранне- и мезопротерозойского и палеозойского возрастов), проявлены в их изотопно-геохимических особенностях. Так, согласно изотопно-геохимическим данным, источником расплавов для породы перидотит-шонкинитовой серии являлась обогащенная мантия 2-го типа (ЕМ II), для раннепротерозойских щелочных комплексов — мантия по составу близкая силикатной Земле в целом (BSE), для мезопротерозойских лампроитов — обогащенная мантия 1-го типа (ЕМ I), а для палеозойских щелочных комплексов — деплетированная мантия (DM) (Арзамасцев и др., 2002; Петровский и др., 2014; Петровский, 2019).

В северо-восточной части массива во флогопитовых перидотитах развита вытянутая с ЮЗ на СВ, штокверкоподобная зона карбонатизации. По простиранию она прослеживается на 17 м, а ее мощность около 5.5 м. В результате гидротермальной проработки по сети взаимно пересекающихся трещин, флогопитовые перидотиты преобразованы в карбонат-флогопит-серпентинитовые породы. Переход между этими разновидностями пород — постепенный. В то же время карбонатные минералы распространены в карбонатизированных породах неравномерно, они образуют как

¹ Ol — оливин, индекс обозначает содержание форстеритового минала; Di и $Ti-Aug$ — диопсид и титан-авгит соответственно, индекс обозначает железистость минерала; Phl и Bt — флогопит и биотит соответственно, индекс обозначает железистость минерала; Or — ортоклаз, индекс обозначает содержание ортоклазового минала; Pl — плагиоклаз, индекс обозначает содержание анортитового минала; Anl — анальцим; $Ti-Mgt$ — титано-магнетит; Prv — перовскит; Ap — апатит; Pu — пирит; Po — пирротин; Pn — пентландит; Csp — халькопирит; Srp — серпентин, индекс обозначает железистость минерала; Cal — кальцит; Dol — доломит; Ank — анкерит; Mlc — малахит; Brt — барит; Bdl — бадделейт; Zrn — циркон.

рассеянную вкрапленность, так и в различной степени обогащенные участки прожилковой и амебообразной форм. Из-за этого породы приобретают полосчато-пятнистый облик, на черно-зеленом фоне в них выделяются полосы и пятна серо-зеленого и зеленого цветов. Минеральный состав наиболее сильно карбонатизированных перидотитов (об.%): Sgr_{1-3} 45—50, Phl_{1-5} 20—23, $\text{Ank} + \text{Cal} + \text{Dol}$ (последний составляет около 70 % от суммы карбонатов) 13—18, Di_{6-8} 2—3, Brt 3—5, Ap 1—3, Ti-Mgt до 1; рудные (сульфиды, сульфосоли и самородные металлы) 4—7, $\text{Mlc} < 1$.

Кратко стоит отметить некоторые особенности химического состава породообразующих минералов. Серпентин, развившийся по оливину перидотитов, имеет более низкую железистость, чем исходный оливин (1—3 ат.% против 6—10 ат.%), что указывает на перераспределение железа в породе входе карбонатизации. Аналогично изменяется железистость флогопита (1—5 ат.% против 7—8 ат.%). Представляет интерес изменение содержаний натрия и бария в этом минерале: если во флогопите неизмененных перидотитов натрия присутствует в незначительных количествах, а барий имеет высокие концентрации (см. выше), то в составе флогопита из карбонатизированных перидотитов барий не зафиксирован вообще, а содержание Na_2O лежит в пределах 0.19—0.27 мас.%. В тоже время состав диопсида из карбонатизированных перидотитов аналогичен составу диопсида из магматических пород.

По химическому составу карбонатизированные перидотиты заметно отличаются от неизменных пород. В неизменных перидотитах коэффициент агапитности равен 0.68—0.75, в карбонатизированных породах он стремится к единице (0.91—0.95). Снижается степень окисленности железа (от 32—39 ат.% до 17—21 ат.%). Породы из ультракалийевых ($n = 14$ —19 ат.%) преобразованы в калий-натровые ($n = 33$ —37 ат.%). Заметно увеличивает степень насыщенности кремнеземом — породы становятся оливин-нормативными.

Au–Ag–Cu–Zn–Pb МИНЕРАЛЫ КАРБОНАТИЗИРОВАННЫХ ПЕРИДОТИТОВ

Для палеозойских щелочно-ультраосновных интрузивных комплексах Кольской щелочной провинции характерна вкрапленная сульфидная минерализация, представленная борнитом, халькопиритом, пиритом, пентландитом и пирротинном. Она сопровождается минералами PGE, Au и Ag, в том числе самородными Ag, Au и Pt (Рудашевский и др., 1995; Гавриленко и др., 2002; Rudashevsky et al., 2004; Коноплева и др., 2010; Ivanyuk et al., 2018; Сорохтина и др., 2021; и др.). Самородные Cu и Fe обнаружены только в массиве Лесная Варака (Шпаченко и др., 1995). Всего в палеозойских комплексах выявлено 59 минеральных видов и разновидностей класса сульфидов, включая как сами сульфиды, так и сульфосоли, гидросульфиды, теллуриды и висмутиды. Кроме того, выявлено 8 сплавов и 5 самородных элементов (Шпаченко, 2012; Сорохтина и др., 2021; и др.). Наиболее детально благороднометалло–сульфидная минерализация палеозойских щелочно-ультраосновных массивов изучена в Ковдорском массиве (Rudashevsky et al., 2004; Коноплева и др., 2010; Сорохтина и др., 2021; и др.).

В неизменных перидотитах и клинопироксенитах Спиридон-Ты к настоящему времени установлены только четыре сульфида — пирит, пирротин, пентландит и халькопирит. Эти минералы встречаются в незначительном количестве и, как правило, в сростании с титаномagnetитом. Такая ассоциация сульфидов является стандартной не только для палеозойских щелочно-ультраосновных комплексов Кольской провинции, но и для любых ультраосновных и основных комплексов мира. Иная ситуация складывается с сульфидной минерализацией в карбонатизированных перидотитах массива Спиридон-Ты. В ней главными минералами являются борнит и халькопирит; второстепенными — ковеллин, галенит, сфалерит, теннантит; аксессуарными — герсдорфит,

малахит, самородные медь, серебро и золото. Такие сульфиды палеозойских щелочно-ультраосновных массивов как пирит, пирротин и пентландит в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты не обнаружены. Не выявлено в изученных породах и минералов PGE. Необходимо отметить, что содержание платины в карбонатизированных перидотитах находится на пределе обнаружения (табл. 1), а не измененные породы Спиридон-Ты на содержание PGE не анализировались. В целом изученные сульфиды карбонатизированных перидотитов тяготеют к участкам, обогащенным карбонатами.

Таблица 1. Химический состав (мас.%) и содержание рудных элементов (г/т) в породах массива Спиридон-Ты

Table 1. Chemical composition (wt %) and content of ore elements (ppm) in rocks of the Spiridon-Ty massif

Образец	90/99	86/99	87/99	89/99	54/99	85/99	92/99	93/99	94/99
Порода	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	39.90	40.22	39.13	43.02	43.44	49.10	33.70	32.64	32.69
TiO ₂	0.56	0.78	0.62	1.25	0.93	1.20	0.66	0.41	0.68
Al ₂ O ₃	2.93	3.33	3.04	5.75	4.22	11.99	4.91	4.73	5.06
Fe ₂ O ₃	4.63	3.14	4.16	5.20	4.08	4.86	1.56	1.39	1.23
FeO	6.63	6.05	6.27	8.28	8.73	5.78	5.13	5.56	5.41
MnO	0.21	0.20	0.21	0.22	0.15	0.16	0.17	0.31	0.37
MgO	35.63	35.49	36.55	17.06	18.16	9.52	28.48	29.80	29.24
CaO	4.24	4.11	4.09	12.90	12.26	7.13	7.58	6.83	7.20
BaO	0.20	0.27	0.19	0.51	0.68	0.85	1.24	0.77	0.81
Na ₂ O	0.18	0.29	0.20	0.64	0.87	0.95	1.05	0.93	0.94
K ₂ O	1.62	1.87	1.60	2.52	2.76	7.54	2.69	2.74	2.83
P ₂ O ₅	0.44	1.06	0.71	0.39	0.27	0.17	0.37	0.51	1.25
CO ₂	0.35	0.15	0.28	0.17	0.69	0.17	5.07	5.30	5.72
SO ₃	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.30	0.85	0.79
S	0.16	0.13	0.09	0.05	0.10	0.05	2.84	3.01	3.05
F	0.03	0.06	0.07	0.02	0.21	0.02	0.26	0.40	0.45
H ₂ O ⁻	1.11	1.17	1.13	0.73	1.05	0.27	1.65	1.98	1.71
H ₂ O ⁺	1.14	1.62	1.71	0.88	1.33	0.43	1.43	1.64	1.02
Сумма	99.96	99.94	99.98	99.97	99.93	100.19	100.09	99.80	100.40
Cu	—	—	—	—	—	—	7190	15523	14989
Ni	—	—	—	—	—	—	90	170	92
Co	—	—	—	—	—	—	4	5	4
Pb	—	—	—	—	—	—	1687	721	1033
Zn	—	—	—	—	—	—	1490	1169	1326
Ag	—	—	—	—	—	—	3.13	8.00	6.17
Au	—	—	—	—	—	—	0.19	0.51	0.30
Pt	—	—	—	—	—	—	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Примечание. 1—3 — флогопитовые перидотиты, 4—5 — флогопитовые клинопироксениты, 6 — шонкинит, 7—9 — карбонатизированные флогопитовые перидотиты. н. о. — не обнаружено, прочерк — элемент не определялся.

Борнит и халькопирит являются преобладающими, содержащимися приблизительно в равных количествах, сульфидами карбонатизированных флогопитовых перидотитов. В этих породах, в пределах участков обогащенных карбонатами, борнит и халькопирит образуют равномерно рассеянную рудную вкрапленность (рис. 2, *a*). Размер их

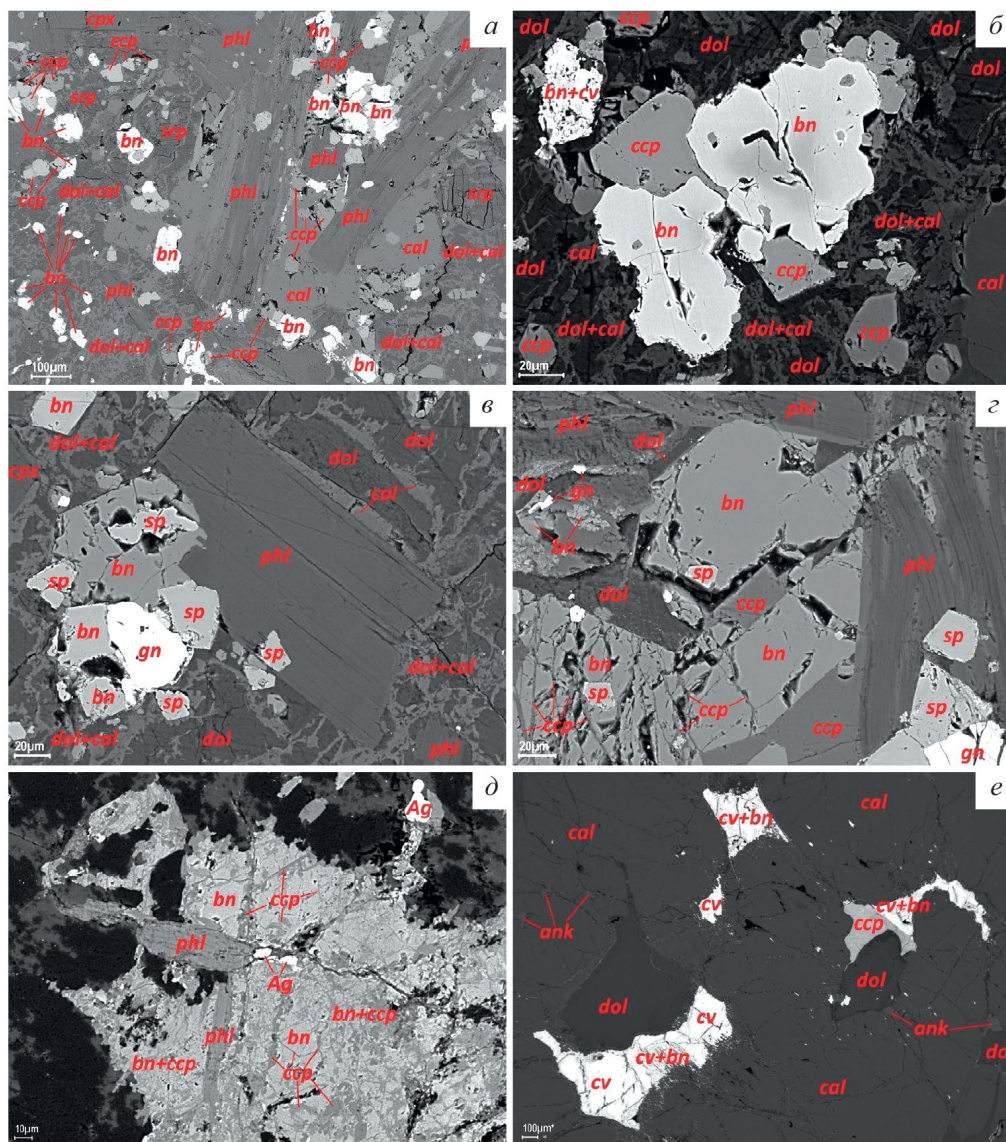


Рис. 2. Взаимоотношения сульфидов в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты. *bn* — борнит, *ccp* — халькопирит, *cv* — ковеллин, *sp* — сфалерит, *gn* — галенит, *Ag* — самородное серебро, *phl* — флогопит, *cpx* — клинопироксен, *srp* — серпентин, *dol* — доломит, *cal* — кальцит, *ank* — анкерит. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 2. Relationships of sulfide minerals in carbonated peridotites Spiridon-Ty. *bn* — bornite, *ccp* — chalcopyrite, *cv* — covellite, *sp* — sphalerite, *gn* — galena, *Ag* — native silver, *phl* — phlogopite, *cpx* — clinopyroxene, *srp* — serpentine, *dol* — dolomite, *cal* — calcite, *ank* — ankerite. BSE images.

зерен варьирует в широких пределах — от нескольких микрометров до 4–5 мм. Взаимоотношения между этими минералами следующие: 1) халькопирит наблюдается в виде округлых включений в борните (рис. 2, а, б), 2) часто борнит и халькопирит образуют совместные сростки (рис. 2, а, б, в), 3) реже борнит и халькопирит образуют не контактирующие зерна (рис. 2, а–е), 4) в борните наблюдаются структуры распада твердого раствора системы Cu–Fe–S, халькопирит образует в борните вросстки и прожилки (рис. 2, г, д).

Для борнита характерны изоморфные примеси Ag (до 0.92 мас.%), Pb (до 0.48 мас.%) и Zn (до 0.33 мас.%), кроме того присутствуют незначительные, не всегда фиксируемые, примеси Ni и Co (табл. 2). Состав борнита в отдельных зернах изменяется в широких пределах. Минимальное содержание Cu в нем составляет 61.56 мас.%, максимальное — 66.64 мас.% (табл. 2). Стехиометрическое же содержание равно 63.3 мас.%. В изученном борните с низкими концентрациями меди ее компенсируют серебро, свинец и цинк, и в меньшей степени железо, содержание которого остается близким стехиометрическому (табл. 2), поэтому наиболее богаты серебром зерна борнита с низкой концентрацией меди. В борните с высоким содержанием Cu уменьшается и содержание элементов-примесей, но еще более значимо снижается концентрация Fe — до 8.70 мас.%, при стехиометрическом его содержании 11.2 мас.%.

Химический состав халькопирита близок стехиометрическому, но для минерала часто характерна и изоморфная примесь Ag, содержание которого достигает 0.56 мас.% (табл. 2). В единичных случаях зафиксированы примеси Ni и Co — на пределе обнаружения. Не прослеживается корреляции между содержанием главных металлов в минерале и концентрацией в нем серебра.

Ковеллин является вторичным минералом, замещающим борнит. Минерал встречается: в виде самостоятельных зерен уже полностью заместивших борнит; в виде минеральной смеси, где на фоне основной ковеллиновой массы наблюдаются реликтовые участки борнита (рис. 2, б, е); в виде узких каемок по краям зерен борнита. Автором не наблюдалось развитие ковеллина по халькопириту и здесь показателен снимок (рис. 2, е), иллюстрирующий взаимоотношение трех минералов: халькопирита, борнита и ковеллина. На нем видно, что ковеллин почти полностью заместил зерно борнита, образующее сросток с зерном халькопирита, но сам халькопирит не подвержен каким-либо вторичным изменениям.

Для минерала характерны изоморфные примеси Fe, Pb и Ag, при этом концентрация серебра достигает 0.53 мас.% (табл. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что примесь свинца, отсутствующая в халькопирите, является сквозной для борнита и ковеллина.

Сфалерит и галенит являются вторыми по значимости после борнита и халькопирита сульфидами карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Эта особенность отличает сульфидную минерализацию мезопротерозойских калиевых щелочно-ультраосновных массивов Кольской щелочной провинции от сульфидной минерализации в палеозойских щелочно-ультраосновных комплексах этой же провинции. Сфалерит и галенит встречаются как в виде мелких (5–20 мкм) включений в борните, так и в виде сростков с другими сульфидами, либо в виде отдельных самостоятельных зерен (рис. 2, в, г). Размер зерен этих минералов варьирует от 5 мкм до 3 мм.

Сфалерит железо-кадмиевый, его химический состав по содержанию Zn и Cd варьирует незначительно — от 56.38 до 57.51 и от 2.64 до 3.77 мас.% соответственно (табл. 3). Изменения концентрации Fe в минерале более существенны — от 5.15 до 7.21 мас.%. В состав сфалерита и галенита входят примеси Cu и Ag (табл. 3, 4). Если концентрация меди в галените незначительна — до 0.15 мас.%, то концентрация серебра достигает 1.27 мас.%, что скорее всего обусловлено вхождением серебра в кристаллическую

Таблица 2. Химические составы борнита и халькопирита (мас. %) из карбонатизированных флогопитовых перидотитов массива Спиридон-Гы
Table 2. Chemical compositions of bornite and chalcopyrite (wt %) from carbonated phlogopite peridotites of the Spirdon-Gy massif

Минерал	Борнит						Халькопирит							
	92/99		93/99		94/99		92/99		93/99		94/99			
Анализ														
Cu	61.69	61.56	63.17	66.64	62.22	61.78	63.54	34.59	34.33	35.40	34.46	34.65	34.62	34.69
Ag	0.57	0.70	0.41	0.15	0.43	0.92	0.33	0.50	0.56	0.18	0.25	—	0.07	0.22
Pb	0.36	0.32	0.13	0.07	0.27	0.48	0.18	—	—	—	—	—	—	—
Zn	0.20	0.09	0.11	0.09	0.16	0.33	0.05	—	—	—	—	—	—	—
Fe	11.56	11.30	10.93	8.70	11.19	11.29	11.13	30.32	30.37	29.94	30.07	30.65	30.52	30.23
Ni	0.01	0.01	0.02	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—	0.03	0.01
Co	0.01	—	0.01	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	0.01	0.01
S	25.59	25.25	25.15	24.36	25.80	25.37	24.94	34.72	34.63	34.46	34.58	34.94	34.86	34.77
Сумма	99.99	100.03	99.93	100.01	100.07	100.21	100.17	100.13	99.89	99.98	99.36	99.96	100.09	99.93
Коэффициенты в формулах														
Cu	4.887	4.922	5.018	5.330	4.915	4.904	5.045	1.001	0.996	1.027	1.003	1.000	1.000	1.004
Ag	0.027	0.033	0.019	0.007	0.020	0.043	0.015	0.009	0.010	0.003	0.004	0.002	0.001	0.004
Pb	0.009	0.008	0.003	0.002	0.007	0.012	0.004	—	—	—	—	—	—	—
Zn	0.015	0.007	0.008	0.007	0.012	0.025	0.004	—	—	—	—	—	—	—
Fe	1.042	1.028	0.988	0.792	1.006	1.020	1.006	0.999	1.003	0.988	0.997	1.004	1.002	0.996
Ni	0.001	0.001	0.002	—	—	0.003	—	—	—	—	—	—	0.001	—
Co	0.001	—	0.001	—	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—
S	4.018	4.002	3.960	3.862	4.040	3.992	3.925	1.992	1.992	1.982	1.997	1.995	1.996	1.995

Примечание. Коэффициенты в формулах рассчитаны для борнита на 10 атомов, для халькопирита на 4 атома.

Таблица 3. Химические составы ковеллина, сфалерита, галенита, теннантита и герсдорфита (мас. %) из карбонатизированных флогопитовых перидотитов массива Спидон-Гы

Table 3. Chemical compositions of covellite, sphalerite, galena, tennantite and gersdorffite (wt %) from carbonated phlogopite peridotites of the Spidon-Ty massif

Минерал Анализ	Ковелин			Сфалерит			Теннантит			Галенит			Герсдорфит	
	92/99	93/99	92/99	92/99	92/99	92/99	92/99	94/99	92/99	92/99	94/99	94/99	94/99	94/99
Cu	64.04	66.32	66.39	0.11	0.59	0.67	47.09	47.60	47.59	46.90	0.15	0.09	0.20	0.10
Ag	0.53	0.15	0.12	0.02	0.02	0.03	1.21	1.37	1.28	1.35	0.39	1.27	0.71	—
Fe	1.61	0.37	0.20	7.21	7.07	5.15	0.77	0.52	0.63	0.25	—	—	—	1.89
Ni	—	—	—	—	—	—	0.11	0.14	0.12	0.19	—	—	—	30.04
Co	—	—	—	—	—	—	0.13	0.10	0.07	0.21	—	—	—	2.83
Pb	0.44	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	85.51	84.93	85.18	—
Zn	—	—	—	56.53	56.38	57.51	1.85	1.48	1.45	2.62	—	—	—	—
Cd	—	—	—	2.64	2.93	3.77	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	—	—	—	—	—	—	0.06	0.25	0.18	0.08	—	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	19.39	18.90	19.32	18.49	—	—	—	43.40
Sb	—	—	—	—	—	—	1.37	1.62	1.93	1.96	—	—	—	1.58
S	33.29	33.04	33.47	32.76	33.01	32.60	27.96	28.05	27.42	27.90	13.91	13.98	13.66	19.06
Сумма	99.91	100.04	100.18	99.27	100.00	99.73	99.94	100.03	99.99	99.95	99.76	99.67	99.75	99.98
Коэффициенты в формулах														
Cu	0.968	1.002	0.998	0.002	0.009	0.010	11.072	11.200	11.268	11.058	0.006	0.003	0.007	0.003
Ag	0.005	0.001	0.001	—	—	—	0.168	0.190	0.179	0.188	0.009	0.028	0.016	—
Fe	0.028	0.006	0.003	0.126	0.123	0.091	0.206	0.139	0.170	0.067	—	—	—	0.057
Ni	—	—	—	—	—	—	0.028	0.036	0.031	0.048	—	—	—	0.880
Co	—	—	—	—	—	—	0.033	0.025	0.018	0.053	—	—	—	0.079
Pb	0.002	0.001	—	—	—	—	—	—	—	—	0.968	0.988	0.971	—
Zn	—	—	—	0.847	0.840	0.865	0.423	0.339	0.334	0.601	—	—	—	—
Cd	—	—	—	0.023	0.025	0.033	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	—	—	—	—	—	—	0.004	0.019	0.014	0.006	—	—	—	—
As	—	—	—	—	—	—	3.867	3.772	3.880	3.698	—	—	—	0.983
Sb	—	—	—	—	—	—	0.168	0.199	0.239	0.241	—	—	—	0.022
S	0.997	0.990	0.998	1.001	1.002	1.000	13.031	13.082	12.869	13.040	1.017	1.004	1.006	0.993

Примечание. Коэффициенты в формулах рассчитаны для ковеллина, сфалерита и галенита на 2 атома, для теннантита на 29 атомов, герсдорфита на 3 атома.

решетку минерала. Работы Р. Сака показывают, что присутствие серебра в галените из парагенезисов со сфалеритом и блеклой рудой может быть связано с существованием твердого раствора кубоаргирит (AgSbS_2) — галенит (PbS), когда в галените имеет место изоморфное замещение по схеме $2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ (Sack, 1992; Sack, 2000; Sack, Brackebusch, 2004; Sack, 2005; Sack et al., 2005).

Теннантит — характерный акцессорный рудный минерал карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Для сульфидного оруденения палеозойских щелочно-ультраосновных комплексов Кольской щелочной провинции минералы изоморфного ряда теннантит—тетраэдрит в целом не характерны. Тетраэдрит был обнаружен только в двух массивах: Себлявр и Салланлатва (Шпаченко, 2012), а теннантит вообще неизвестен. Поэтому обнаруженный в массиве Спиридон-Ты теннантит является новым минералом для щелочно-ультраосновных комплексов Кольской провинции. Минерал не образует отдельных скоплений и зерен в породах, а встречается только в сростках с борнитом и халькопиритом. Как правило, всегда в сростках, где присутствует теннантит, наблюдаются выделения самородного серебра (рис. 3, з, д). Зерна минерала имеют неправильную форму и размеры от 30 мкм до 1 мм.

Химический состав теннантита характеризуется незначительными вариациями содержаний как главных химических элементов минерала, так и элементов-примесей. Основными примесями являются Fe, Zn, Ag и Sb, второстепенными, присутствующими в незначительных количествах — Ni, Co и Hg (табл. 3). Обращает на себя внимание высокое и достаточно стабильное содержание в минерале серебра (1.21—1.37 мас.%).

Герсдорфит является второй, обнаруженной в изученных породах, сульфосолю. Он так же, как и теннантит не был ранее известен в щелочно-ультраосновных массивах Кольской провинции. Минерал является редким, было обнаружено всего лишь два зерна в одном парагенезисе с теннантитом. Их формы округлая и размеры около 30 мкм. Для минерала характерны: незначительная примесь Cu и высокие концентрации Fe, Co и Sb (табл. 3). Серебро в составе минерала не обнаружено.

Малахит является редким вторичным минералом, сформировавшимися по сульфидам меди. Он образует единичные округлые концентрически-зональные выделения размером до 0.5 мм. Его состав анализировался только качественно.

Самородная медь — редкий минерал карбонатизированных флогопитовых перидотитов. Она встречается в виде самостоятельных зерен включенных в карбонатную массу, реже в сростках с ковеллином (рис. 3, а, б), взаимоотношений с другими сульфидными минералами не выявлено. Как правило, самородная медь сопровождается выделениями самородного серебра и иногда содержит включения кальцита (рис. 3а). Наблюдаемая в шлифах форма срезов зерен самородной меди указывает на то, что минерал в породе, скорее всего, образует кубические кристаллы. Размер зерен самородной меди заключен в пределах 20—50 мкм.

Самородная медь содержит примеси Ag и Au, а также в незначительных количествах — Fe и Ni (табл. 4). Данная особенность кардинально отличает изученный минерал от самородной меди, установленной в оливинитах массива Лесная Варака, где она характеризуется высокими концентрациями примесей Fe, Ni и Pt, низким содержанием Ag и отсутствием примеси Au (Шпаченко и др., 1995).

Самородное серебро — акцессорный минерал изученного благороднометалло-полиметаллического оруденения. Серебро встречается либо в виде сростков с сульфидно-сульфосолевыми минералами (рис. 2, д; 3, з, д), либо в виде самостоятельных выделений (3, а, в, д). Форма выделений: неправильные и округлые зерна либо волосовидно-проволочные формы (рис. 3, в). Размеры выделений варьируют от 1—3 мкм до 400 мкм. Для самородного серебра характерны высокие

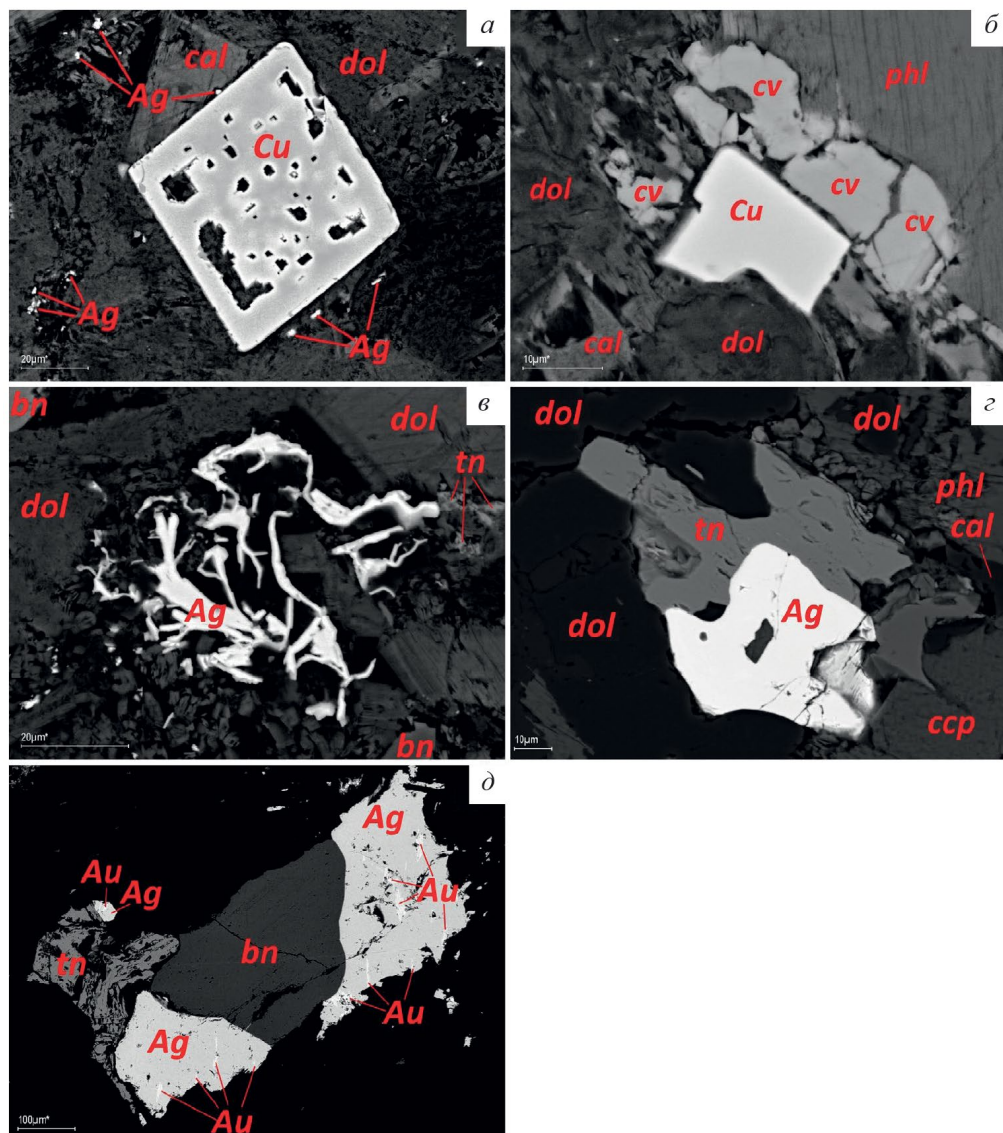


Рис. 3. Взаимоотношения самородных металлов и сульфидно-сульфосольных минералов в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты.

bn — борнит, *cv* — ковеллин, *tn* — теннантит, *Cu* — самородная медь, *Ag* — самородное серебро, *Au* — самородное золото, *phl* — флогопит, *cpx* — клинопироксен, *dol* — доломит, *cal* — кальцит. Изображения в обратно-отраженных электронах.

Fig. 3. Relationships between native metals and sulfide-sulfosalt minerals in carbonated peridotites Spiridon-Ty. *bn* — bornite, *cv* — covellite, *tn* — tennantite, *Cu* — native copper, *Ag* — native silver, *Au* — native gold, *phl* — phlogopite, *cpx* — clinopyroxene, *spr* — serpentine, *dol* — dolomite, *cal* — calcite. BSE images.

содержания примесей Au и Cu (табл. 4). В чем и насколько самородное серебро массива Спиридон-Ты отличается от самородного серебра Ковдорского массива, где оно также выявлено (Иванюк и др., 2002; Sorokhtina et al., 2020; Сорохтина

и др., 2021), сказать невозможно, поскольку его полный состав не публиковался, а только указывалось, что содержание серебра в минерале достигает 99.85 мас. % (Иванюк и др., 2002).

Самородное золото редкий минерал массива Спиридон-Ты. Оно обнаружено в виде пластинчатых вrostков в самородном серебре (рис. 3, д). Размер вrostков золота достигает 20×100 мкм. Для минерала характерны незначительная изоморфная примесь Cu и высокое содержание Ag. По содержанию Ag минерал приближается к составу электрума (табл. 4). Но возможно высокое содержание Ag обусловлено ошибкой анализа, поскольку пластинки золота имеют небольшую толщину и находятся в серебре. Поэтому приведенный состав самородного золота можно рассматривать как оценочный, но в тоже время приведенная концентрация Ag близка таковой в самородном золоте Ковдорского массива (Rudashevsky et al., 2004). Обращает на себя внимание и тот факт, что в золоте из массива Спиридон-Ты, в отличие от золота Ковдорского массива отсутствует изоморфная примесь Pd.

Таблица 4. Химические составы самородных меди, серебра и золота (мас. %) из карбонатизированных флогопитовых перидотитов массива Спиридон-Ты

Table 4. Chemical compositions of native copper, silver, and gold (wt %) from carbonated phlogopite peridotites of the Spiridon-Ty massif

Минерал	Самородная медь		Самородное серебро			Самородное золото
Анализ	93/99		93/99		94/99	93/99
Cu	95.79	94.40	2.13	4.06	4.32	0.14
Ag	1.91	2.89	97.47	94.80	94.46	15.37
Au	1.08	2.47	0.39	1.15	1.19	84.39
Fe	0.16	0.23	—	—	—	—
Ni	0.04	—	—	—	—	—
Сумма	99.98	99.99	99.99	100.01	99.97	99.90
Коэффициенты в формулах (рассчитаны на 1 атом)						
Cu	0.979	0.972	0.036	0.067	0.072	0.004
Ag	0.012	0.018	0.962	0.926	0.922	0.249
Au	0.007	0.008	0.002	0.006	0.006	0.748
Fe	0.002	0.003	—	—	—	—
Ni	—	—	—	—	—	—

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ОБРАЗОВАНИЯ РУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Условия образования рудной минерализации в карбонатизированных флогопитовых перидотитах Спиридон-Ты определялись на основании использования экспериментальных исследований сухих сульфидных систем.

Для определения температуры образования борнит-халькопиритовой ассоциации в геологической литературе широко используется фазовая диаграмма состояния Cu_5FeS_4 — CuFeS_2 (Sugaki, 1965) с положением линии сольвуса Bn_{ss} (борнит твердый

раствор) — Bn+Csp (борнит+халькопирит). Положение точек составов изученного борнита из массива Спиридон-Ты на этой диаграмме (рис. 4, а), позволяет оценить температуру образования нашей ассоциации в интервале 340—395 °С. В настоящее время эту фазовую диаграмму можно считать несколько устаревшей, поскольку на основании новых данных (Grguric at al., 1998; Tsujimura & Kitakaze, 2004) она была существенно модифицирована (Kitakaze at al., 2016). Новая диаграмма дает возможность оценивать температуру не только по составу борнита, но и по составу халькопирита. Положение полей составов борнита и халькопирита из массива Спиридон-Ты на этой диаграмме (рис. 4, б), позволяет оценить температуру кристаллизации борнита в интервале 280—395 °С и верхнюю температурную границу образования халькопирита в 380 °С. Можно полагать, что первичный борнит начал кристаллизоваться несколько раньше халькопирита и при более высокой температуре, поскольку мы наблюдаем структуры распада в этом минерале (см. описание минералов), а затем при снижении температуры и летучести серы началась их совместная кристаллизация, которая, скорее всего, протекала вдоль сольвуса Bn+Csp = Iss.

Для оценки термодинамических параметров автором также были использованы минеральные геотермометры: электрум—сфалеритовый (Snikazono, 1985) и сфалерит—галенит—блекло-рудный (Sack, 1992; Sack, 2000; Sack, Brackebusch, 2004; Sack, 2005; Sack et al., 2005). Основу электрум—сфалеритового геотермометра составляют данные по составу сфалерита и сосуществующего с ним самородного золота. В расчетах используется величина железистости сфалерита $X_{\text{FeS}} = \text{FeS}/(\text{ZnS} + \text{FeS})$ мол.%, а также относительное количество серебра $N_{\text{Ag}} = \text{Ag}/(\text{Au} + \text{Ag})$ мол.% в самородном золоте. Этот геотермометр позволяет рассчитать не только температуру кристаллизации, но и летучесть серы. Температура вычисляется по формуле $T, \text{ K} = [28756 + 22600 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^2 - 6400 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^3] / [49.008 - 9.1521 \cdot \lg X_{\text{FeS}} + 18.2961 \cdot \lg N_{\text{Ag}} + 5.5 \cdot (1 - N_{\text{Ag}})^2]$. Летучесть серы определяется по формуле $\lg S_2 = 14.32 - 15460/T - \lg X_{\text{FeS}}$ (атм). Поскольку имеется только один анализ самородного золота, он был использован в расчетах наряду с различными составами сфалерита и были получены следующие оценки: $T \approx 321\text{—}392\text{ }^\circ\text{C}$, $\lg S_2 = 10^{-6.5}\text{—}10^{-9.9}$ атм.

Оценить температуры по сфалерит—галенит—блекло-рудному геотермометру можно по распределению серебра между блеклой рудой ($X_{\text{Ag}} = \text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Cu})$ мол.%) и галените ($X_{\text{Ag}} = \text{AgSbS}_2/(\text{AgSbS}_2 + \text{PbS})$ мол.%). Поскольку содержание сурьмы в галените Спиридон-Ты не определялось, с учетом результатов исследований Р. Сака было сделано предположение, что в галените Спиридон-Ты серебро присутствует в виде кубоаргирита. Исходя из этого предположения, на диаграмму X_{Ag} в галените — X_{Ag} в теннантите были нанесены точки сосуществующих галенита и теннантита (рис. 5) и показан, что кристаллизация галенит—теннантитового парагенезиса могла происходить в температурном интервале 330—370 °С.

Температуры, рассчитанные по электрум—сфалеритовому и сфалерит—галенит—блекло-рудному геотермометрам, укладываются в температурный интервал, полученный с помощью борнит—халькопиритового геотермометра, причем верхний предел температуры по борнит—халькопиритовому и электрум—сфалеритовому геотермометрам очень близок — 395 и 392 °С соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдаемым взаимоотношением минералов в породе, в которой присутствуют совместные сростки борнита, халькопирита, сфалерита, галенита, теннантита и самородных минералов, указывающие на их совместную кристаллизацию.

Полученные термодинамические параметры позволяют на диаграмме $\lg S_2 - T$ (рис. 6) ограничить область, в которой происходило формирование исследуемого парагенезиса сульфидов. Поскольку в изучаемых породах присутствует магнетит и отсутствуют пирит и гематит, летучесть серы в ходе кристаллизации не превышала

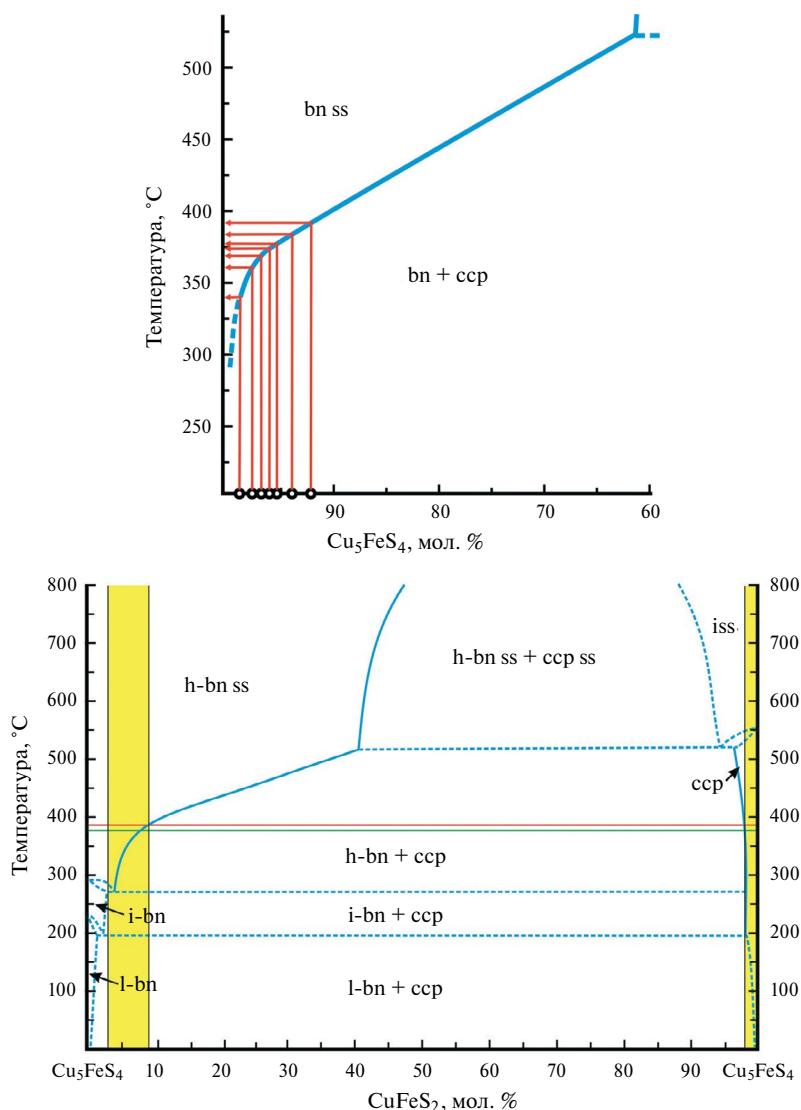


Рис. 4. Положение составов борнита и халькопирита из карбонатизированных перидотитов массива Спиридон-Ты на фрагменте фазовой диаграммы Cu_5FeS_4 – CuFeS_2 (Sugaki, 1965) (а) и на схематической модифицированной фазовой диаграмме Cu_5FeS_4 – CuFeS_2 (Grguric et al., 1998; Tsujimura, Kitakaze, 2004; Kitakaze et al., 2017) (б).

bn — борнит, h-bn — высокотемпературный борнит, i-bn — промежуточный борнит, l-bn — низкотемпературный борнит, ccp — халькопирит, ss — твердый раствор, iss — промежуточный твердый раствор. На диаграмме 4, б красной линией обозначен верхний предел температуры кристаллизации изученного борнита (395 °C); зеленой линией — верхний предел температуры кристаллизации изученного халькопирита (380 °C); желтым цветом закрашены поля составов борнита и халькопирита Спиридон-Ты.

Fig. 4. Position of the compositions of bornite and chalcopyrite from carbonated peridotites of the Spiridon-Ty massif on a fragment of the Cu_5FeS_4 – CuFeS_2 phase diagram (Sugaki, 1965) (a) and on a schematic modified Cu_5FeS_4 – CuFeS_2 phase diagram (Grguric et al., 1998; Tsujimura & Kitakaze, 2004; Kitakaze et al., 2017) (b). bn — bornite, h-bn — high-temperature bornite, i-bn — intermediate bornite, l-bn — low-temperature bornite, ccp — chalcopyrite, ss — solid solution, iss — intermediate solid solution. In diagram 4, b the red line indicates the upper limit of the crystallization temperature of the studied bornite (395 °C), the green line indicates the upper limit of the crystallization temperature of the studied chalcopyrite (380 °C); composition fields of bornite and chalcopyrite Spiridon-Ty are shaded yellow.

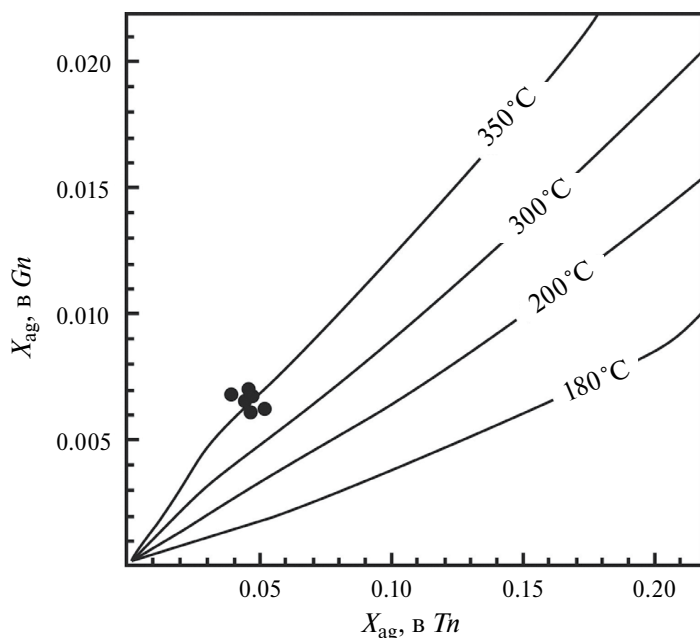


Рис. 5. Фрагмент диаграммы X_{Ag} в галените — X_{Ag} в теннантите (Sack, Brackebusch, 2004) с точками составов сосуществующих галенита и теннантита из массива Спиридон-Ты.

Fig. 5. Fragment of the X_{Ag} in galena — X_{Ag} in tennantite diagram (Sack, Brackebusch, 2004) with composition points of coexisting galena and tennantite from the Spiridon-Ty massif.

линии равновесия $Mgt = Py + Hem$. Это подтверждают и полученные термодинамические параметры: точки пересечений линий максимальной и минимальной температур с линиями летучести серы, рассчитанными для этих температур, расположены выше линии равновесия $Bn + Csp = Iss$ и ниже линии равновесия $Mgt = Py + Hem$, т. е. в области стабильной кристаллизации $Bn + Csp$ (рис. 6). На этой же диаграмме мы видим, что в ходе кристаллизации происходило одновременное снижение температуры и летучести серы, так что формирование минеральной ассоциации шло почти параллельно линии равновесия $Bn + Csp = Iss$.

Присутствие в породах ассоциации $Csp + Bn + Tn$ указывает на низкую летучесть кислорода в процессе формирования сульфидной минерализации. Данный парагенезис в ассоциации с кальцитом и баритом дает возможность оценить, как летучесть кислорода (lg/O_2), так рН гидротермального раствора. Исходя из диаграммы lg/O_2 — рН с полями стабильности $Cu-Fe-S-O$ минералов (рис. 7), можно предположить, что такой парагенезис мог сформироваться только при летучести кислорода близкой 10^{-37} атм и рН гидротермального раствора равном 5.5—7.8.

Ковеллин является промежуточным минералом, а малахит и самородная медь — поздними минералами процесса окисления первичных сульфидов меди карбонатизированных перидотитов Спиридон-Ты. Согласно данным Д. Вогана и Дж. Крейга (1981), замещение борнита ковеллином должно было начаться при летучести серы $lg/S_2 \leq 10^{-10}$ атм и при снижении температуры гидротермального раствора до 190 °C. Поэтому данные температуру и летучесть серы можно расценивать как начальные физико-химические условия образования ковеллина.

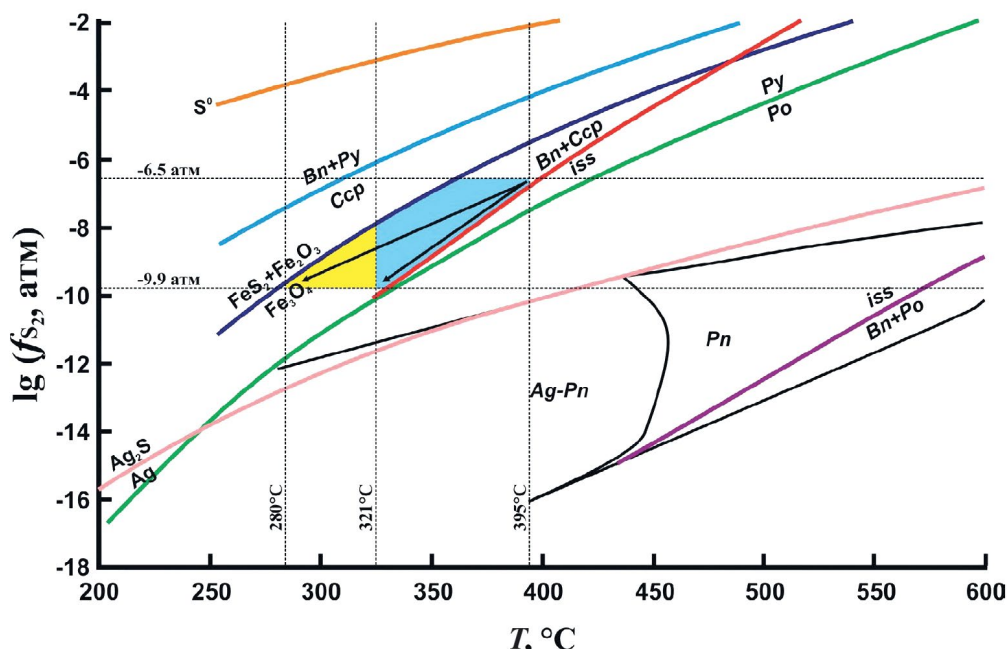


Рис. 6. Упрощенная диаграмма $\lg f_{S_2} - T$ с границами устойчивости минералов железа, меди и серебра (Сорохтина и др. 2021). Синим цветом обозначено поле кристаллизации сульфидных минералов Спиридон-Ты при температурах и летучести серы, определенных по электрум–сфалеритовому геотермометру. Желтым цветом показана низкотемпературная часть поля кристаллизации при температуре, определенной по борнит–халькопировому геотермометру и летучести серы по электрум–сфалеритовому геотермометру. Стрелками показаны направления изменения температуры и летучести серы в процессе кристаллизации сульфидных минералов.

Bn — борнит, *Ccp* — халькопирит, *Py* — пирит, *Po* — пирротин, *Pn* — пентландит, *Ag-Pn* — аргентопентландит, *iss* — промежуточный твердый раствор.

Fig. 6. Simplified $\lg f_{S_2} - T$ diagram with stability boundaries of iron, copper and silver minerals (Sorokhtina et al., 2021). The field of crystallization of Spiridon-Ty sulfide minerals at temperatures and sulfur volatility determined by an electrum–sphalerite geothermometer is indicated in blue. Yellow color shows the low-temperature part of the crystallization field at the temperature determined by the bornite–chalcopyrite geothermometer and the volatility of sulfur by the electrum–sphalerite geothermometer. The arrows show the directions of changes in temperature and volatility of sulfur during the crystallization of sulfide minerals.

Bn — bornite, *Ccp* — chalcopyrite, *Py* — pyrite, *Po* — pyrrhotite, *Pn* — pentlandite, *Ag-Pn* — argentopentlandite, *iss* — intermediate solid solution.

Дальнейшее постепенное снижение летучести серы до 10^{-12} атм и температуры до 110°C , должно было привести к замещению ковеллина халькозином (Воган, Крейг, 1981). Эти значения можно рассматривать как нижние пределы температуры и летучести серы при образовании ковеллина Спиридон-Ты. Отметим однако, что халькозин в карбонатизированных перидотитах Спиридон-Ты не выявлен. Возможно, это связано со сложностью диагностики этого минерала. Но возможно и с тем, что на заключительных этапах формирования рудного парагенезиса произошло резкое снижение летучести серы, и халькозин не стал устойчивой фазой, а вместо него кристаллизовалась самородная медь. Известно, что этот минерал устойчив при температуре $\leq 110^\circ\text{C}$ и летучести серы $\leq 10^{-31}$ атм (Воган, Крейг, 1981). Данный вариант автору ближе, поскольку позволяет объяснить срастания меди с ковеллином (рис. 3, б).

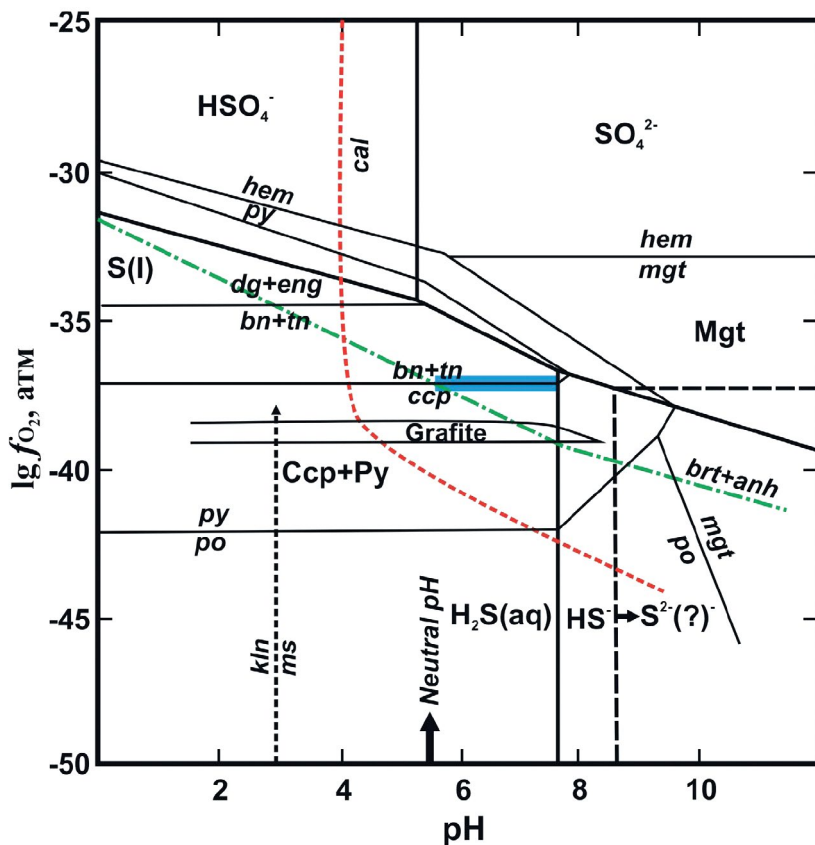


Рис. 7. Упрощенная диаграмма $\lg f_{O_2}$ — pH с полями стабильности Cu—Fe—S—O минералов, а также кальцита, барита, ангидрита и мусковита (Crerar, Barnes, 1976; Молошаг и др., 2005). На диаграмме синим цветом показана область, в которой мог сформироваться борнит—теннантит—халькопиритовый парагенезис карбонатизированных перидотитов Спиридон-Ты.

bn — борнит, *tn* — теннантит, *ccp* — халькопирит, *py* — пирит, *po* — пирротин, *dg* — дигенит, *eng* — энаргит, *mgt* — магнетит, *hem* — гематит, *cal* — кальцит, *brt* — барит, *anh* — ангидрит, *kln* — каолин, *ms* — мусковит.

Fig. 7. Simplified $\lg f_{O_2}$ — pH diagram with stability fields of Cu—Fe—S—O minerals, as well as calcite, barite, anhydrite, and muscovite (Crerar, Barnes, 1976; Moloshag et al., 2005). The diagram in blue shows the area in which bornite—tennantite—chalcopyrite paragenesis of carbonated peridotites of Spiridon-Ty could have formed.

bn — bornite, *tn* — tennantite, *ccp* — chalcopyrite, *py* — pyrite, *po* — pyrrhotite, *dg* — digenite, *eng* — enargite, *mgt* — magnetite, *hem* — hematite, *cal* — calcite, *brt* — barite, *anh* — anhydrite, *kln* — kaolin, *ms* — muscovite.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований впервые в калиевом щелочно-ультраосновном массиве Кольской щелочной провинции установлено и изучено сульфидно-сульфосольное с самородными Cu, Au и Ag, благороднометалльно-полиметаллическое оруденение. Установлено, что первичная благороднометалльно-полиметаллическая минерализация образовалась в следующих условиях: $T \approx 395\text{—}280^\circ\text{C}$; $\lg/S_2 \approx 10^{-6.5}\text{—}10^{-9.9}$ атм, $\lg f_{O_2} \approx 10^{-37}$ атм и pH гидротермального раствора $\approx 5.5\text{—}7.8$. Ковеллин является промежуточным минералом окисления первичных сульфидов и образовался при $T \approx 190\text{—}110^\circ\text{C}$ и $\lg/S_2 \approx 10^{-10}\text{—}10^{-12}$ атм. Самородная медь является поздним минералом окисления сульфидов и образовалась при $T \leq 110^\circ\text{C}$ и $\lg/S_2 \leq 10^{-31}$ атм.

Представленные в статье материалы расширяют рудную специализацию щелочно-ультраосновных комплексов Кольской щелочной провинции и вносят вклад в понимание закономерностей физико-химических условий формирования благороднометалльно-полиметаллического оруденения этих комплексов.

Работа выполнена по теме НИР ГИ КНЦ РАН № FMEZ-2024-0004. Автор выражает благодарность А. В. Базай за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований минералов и рецензенту за сделанные замечания, позволившие значительно улучшить статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А. А., Беа Ф., Беляцкий Б. В., Глазнев В. Н., Арзамасцева Л. В., Травин А. В., Монте-ро П. Палеозойские процессы плюм-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: КНЦ РАН, **2002**. С. 104—145.

Владыкин Н. В. Модель зарождения и кристаллизации ультраосновных–щелочных–карбонатитовых магм Сибирского региона, проблемы их рудоносности, мантийные источники и связь с плюмовым процессом // Геология и геофизика. **2016**. Т. 57. № 5. С. 889—905.

Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, **1981**. 575 с.

Габлина И. Ф. Сульфиды меди как индикаторы среды рудообразования // ДАН. 1997. Т. 356. № 5. С. 657—661.

Гавриленко Б. В., Шпаченко А. К., Скиба В. И., Балаганская Е. Г. Вурсий Г. Л. Распределение благородных металлов в породах, рудах и концентратах апатитоносных интрузивных комплексов Карело-Кольского региона / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: КНЦ РАН, **2002**. С. 48—63.

Дубровский М. И. Систематика и петрогенезис магматических недосыщенных SiO_2 и Al_2O_3 (щелочных) горных пород. Апатиты: ГИ КНЦ РАН, **2016**. 456 с.

Иванюк Г. Ю., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А. Ковдор. Апатиты: Изд. Минералы Лапландии, **2002**. 326 с.

Коноплева Н. Г., Пахомовский Я. А., Базай А. В., Калашиников А. О., Корчак Ю. А., Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю. Рассеянная благороднометалльная минерализация в породах Ковдорского массива / Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд. К&М, **2010**. С. 56—59.

Кириченко Л. А. Геологическая карта масштаба 1:200 000. Серия Кольская. R-37—XXXI, XXXII. М.: Картографическая фабрика Мингео, **1961**.

Петровский М. Н. Палеопротерозойский щелочной магматизм Мурманского неогаргейского кратона, Кольский полуостров // ЗРМО. **2019**. № 2. С. 1—11.

Петровский М. Н., Баянова Т. Б., Петровская Л. С., Базай А. В. Мезопротерозойская перидотит–шонкинитовая серия — новый тип внутриплитного магматизма Кольской щелочной провинции // ДАН. **2014**. Т. 457. № 4. С. 439—444.

Путинцева Е. В., Петров С. В., Филиппов Н. Б. Благородные металлы в продуктах переработки руд Ковдорского месторождения // Обогащение руд. **1997**. № 5. С. 22—25.

Рудаевский Н. С., Кнауф В. В., Краснова Н. И., Рудаевский В. Н. Платинометалльная и золото-серебряная минерализация в рудах и карбонатах щелочно–ультраосновного комплекса (Ковдорский массив, Россия) // ЗВМО. **1995**. № 5. С. 1—15.

Рудаевский Н. С., Крейцер Ю. Л., Булах А. Г., Краснова Н. И., Рудаевский В. Н., Карчевский П. И. Минералы платины, палладия, золота и серебра в карбонатитовых рудах месторождения Люлекоп (массив Палабора, ЮАР) // ЗВМО. **2001**. № 5. С. 21—35.

Сорохтина Н. В., Зайцев В. А., Петров С. В., Кононкова Н. Н. Оценка температуры формирования благороднометалльной минерализации Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (Кольский п-ов) // Геохимия. **2021**. Т. 66. № 5. С. 407—424.

Субботина Г. Ф. Сульфидная минерализация щелочно—ультраосновных массивов с карбонатами // Месторождения не металлического сырья Кольского полуострова. Апатиты: КФАН СССР, 1986. С. 43—51.

Фролов А. А., Толстов А. В., Белов С. В. Карбонатитовые месторождения России. М.: НИИ — Природа, 2003. 494 с.

Шпаченко А. К. Сульфидные минералы щелочно—ультрабазитовых с карбонатами массивов Кольского полуострова / Труды IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: Изд. К&М, 2012. С. 316—319.

Шпаченко А. К., Войтеховский Ю. Л., Савченко Е. Э. Самородная медь с высоким содержанием платины в оливинитах массива Лесная Варака // ЗВМО. 1995. № 2. С. 61—64.

Энштейн Е. М. Геолого-петрологическая модель и генетические особенности рудоносных карбонатитовых комплексов. М.: Недра, 1994. 256 с.

Noble Metal and Polymetal Mineralization of the Mesoproterozoic Spiridon-Ty Peridotite—Shonkinite Massif in the Kola Peninsula

M. N. Petrovskiy

*Geological Institute of the Federal Research Center “Kola Science Centre RAS”, Apatity, Russia
e-mail: petrovsk2@rambler.ru*

This article presents the results of studies of noble metal and polymetal mineralization from the zone of late superimposed carbonatization in phlogopite peridotites of the Mesoproterozoic peridotite-shonkinite massif Spiridon-Ty. These rocks are characterized by high concentrations of noble metals (Au up to 0.51 ppm and Ag up to 18 ppm) and polymetals (Cu up to 1.55 wt %; Pb up to 0.17 wt %; Zn up to 0.15 wt %). It has been established that the ore mineralization is sulfide-sulfosalt with native Cu, Ag, and Au. Sulfides and sulfosalts are represented by bornite, chalcopyrite, covellite, galena, sphalerite, tennantite, and gersdorffite. It was determined that the primary noble metal and polymetal mineralization was formed under the following conditions: $T \approx 395\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lg f_{\text{S}_2} \approx 10^{-6.5}\text{--}10^{-9.9}$ atm, $\lg f_{\text{O}_2} \approx 10^{-37}$ atm and pH of the hydrothermal solution $\approx 5.5\text{--}7.8$. Covellite is an intermediate mineral in the oxidation of primary sulfide minerals and was formed at $T \approx 190\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\lg f_{\text{S}_2} \approx 10^{-10}\text{--}10^{-12}$ atm. Native copper is a late oxidation mineral of sulfide minerals and formed at $T \leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $\lg f_{\text{S}_2} \leq 10^{-31}$ atm. The results obtained allow us to consider the potassium alkaline-ultrabasic massifs of the Kola alkaline province as a possible source of noble metal and polymetal ores.

Keywords: Kola Peninsula, peridotite-shonkinite series, carbonatization, sulfide-sulfosalt mineralization, copper, silver, gold

REFERENCES

Arzamastsev A. A., Bea F., Belyatsky B. V., Glaznev V. N., Arzamastseva L. V., Travin A. V., Montero P. Paleozoic processes of plume-lithosphere interaction in the northeastern part of the Baltic Shield: duration, volumes, conditions of magma generation. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Vol. 2. Apatity: KSC RAS, 2002. P. 104—145 (in Russian).

Crerar D. A., Barnes H. L. Ore solution chemistry. Part 5. Solubility of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution of 200 to 450 $^{\circ}\text{C}$. *Econ. Geol.* 1976. Vol. 71. N 4. P. 772—794.

Dubrovskiy M. I. Systematics and petrogenesis of magmatic undersaturated SiO_2 and Al_2O_3 (alkaline) rocks. Apatity: GI KSC RAS, 2016. 456 p. (in Russian).

- Epstein E. M. Geological–petrological model and genetic features of ore-bearing carbonatite complexes. Moscow: Nedra, **1994**. 256 p. (in Russian).
- Frolov A. A., Tolstov A. V., Belov S. V. Carbonatite deposits of Russia. Moscow: NIA — Priroda, **2003**. 494 p. (in Russian).
- Gablina I. F. Copper sulfides as indicators of ore formation environment. Doklady Acad. Sci. 1997. Vol. 356. N 5. P. 657–661 (in Russian).
- Gavrilenko B. V., Shpachenko A. K., Skiba V. I., Balaganskaya E. G., Vursiy G. L. Distribution of noble metals in rocks, ores and concentrates of apatite–bearing intrusive complexes of the Karelo–Kola region. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Vol. 2. Apatity: KSC RAS, **2002**. P. 48–63 (in Russian).
- Grguric B. A., Putnis A., Harrison R. An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry. *Amer. Miner.* **1998**. Vol. 83. N 11–12. P. 1231–1239.
- Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Y. A., Panikorovskii T. L., Mikhailova J. A., Kalashnikov A. O., Bazai A. V., Yakovenchuk V. N., Konopleva N. G., Goryainov P. M. Three–D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite – carbonatite complex, NW Russia: II. Sulfides. *Minerals*. **2018**. Vol. 8 (7). Paper 292. P. 1–30.
- Ivanyuk G. Yu., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A. Kovdor. Apatity: Publishing house Minerals of Lapland, **2002**. 326 p. (in Russian).
- Kirichenko L. A. Geological map at a scale of 1:200 000. Kola series. R-37–XXXI, XXXII. M.: Cartographic factory MINGEO, **1961** (in Russian).
- Kitakaze A., Komatsu R., Asakawa A. Chalcopyrite and bornite in the Kouyama gabbro, Hagi, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University*. **2016**. Vol. 67. N 1. P. 35–40.
- Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Kalashnikov A. O., Korchak Yu. A., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Yu. Disseminated noble metal mineralization in rocks of the Kovdor massif. In: *Proc. VII All-Russian Fersman Sci. Session*. Apatity: K&M Publishing House, **2010**. P. 56–59 (in Russian).
- Korobeinikov A. N., Mitrofanov F. P., Gehor S., Laajoki P., Pavlov V. P., Mamontov V. P. Geology and copper sulfide mineralization of the Salmagorskii ring igneous complex, Kola Peninsula, NW Russia. *J. Petrology*. **1998**. Vol. 39. N 11–12. P. 2033–2041.
- Petrovskiy M. N. Paleoproterozoic alkaline magmatism of the Murmansk Neoproterozoic craton, Kola Peninsula. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2019**. Vol. 148. N 2. P. 1–11 (in Russian).
- Petrovskiy M. N., Bayanova T. B., Petrovskaya L. S., Bazai A. V. The Mesoproterozoic peridotite–shonkinite series is new type of intraplate magmatism of the Kola alkaline province. In: *Ore potential of Alkaline, Kimberlite and Carbonatite Magmatism: Mat. 30th Int. Conf. School "Alkaline magmatism of the Earth"*. GEOKHI RAS, September 16–17, 2013. Moscow: GEOKHI RAS, **2013**. P. 43–44.
- Petrovskiy M. N., Bayanova T. B., Petrovskaya L. S., Bazai A. V. Mesoproterozoic peridotite–shonkinite series: A new type of intraplate magmatism in the Kola Alkaline Province. *Doklady Earth Sci.* **2014**. Vol. 457. Part 2. P. 915–920.
- Putintseva E. V., Petrov S. V., Filippov N. B. Noble metals in the products of ore processing of the Kovdor deposit. *Ore Enrichment*. **1997**. N 5. P. 22–25 (in Russian).
- Rudashevsky N. S., Knauf V. V., Krasnova N. I., Rudashevsky V. N. Platinum–metal and gold–silver mineralization in ores and carbonatites of the alkaline–ultrabasic complex (Kovdor massif, Russia). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1995**. N 5. P. 1–15 (in Russian).
- Rudashevsky N. S., Kretser Yu. L., Bulakh A. G., Krasnova N. I., Rudashevsky V. N., Karchevsky P. I. Minerals of platinum, palladium, gold and silver in carbonatite ores of the Lulekop deposit (Palabora massif, South Africa). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2001**. Vol. 124. N 5. P. 21–35 (in Russian).
- Rudashevsky N. S., Kretser Yu. L., Rudashevsky V. N., Sukharzhevskaya E. A. A review and comparison of PGE, noble metal and sulphide mineralization in phoscorites and carbonatites from Kovdor and Phalaborwa. In: *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine. The Key Example of the Kola Alkaline Province*. London: Mineralogical Society, **2004**. P. 375–406.
- Sack R. O. Thermochemistry of tetrahedrite–tennantite fahlores. In: *The Stability of Minerals*. London: Chapman and Hall, **1992**. P. 243–266.
- Sack R. O. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system $\text{Ag}_2\text{S}–\text{Cu}_2\text{S}–\text{ZnS}–\text{Sb}_2\text{S}_3–\text{As}_2\text{S}_3$. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2000**. Vol. 64. N 22. P. 3803–3812.

Sack R. O. Internally consistent database for sulfides and sulfosalts in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{S}_3$: Update. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2005**. Vol. 69. N 5. P. 1157—1164.

Sack R. O., Brackebusch F. W. Fahlore as an indicator of mineralization temperature and gold fineness. *Canad. Inst. Mining Metall. Bull.* **2004**. Vol. 97. P. 78—83.

Sack R. O., Fredericks R., Hardy L. S., Ebel D. S. Origin of high-Ag fahlores from the Galena Mine, Wallace, Idaho, U.S.A. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. N 5—6. P. 1000—1007.

Shpachenko A. K. Sulfide minerals of alkaline—ultrabasic massifs with carbonatites of the Kola Peninsula. In: *Proc. IX All-Russian Fersman Sci. Session. Apatity*: K&M Publishing house, **2012**. P. 316—319 (in Russian).

Shpachenko A. K., Voitekhovsky Yu. L., Savchenko E. E. Native copper with a high platinum content in olivinites of the Lesnaya Varaka massif. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1995**. Vol. 124. N 2. P. 61—64 (in Russian).

Snikazono N. A. A comparison of temperatures estimated from the electrum — sphalerite — pyrite — argentite assemblage and filling temperatures of fluid inclusions from epithermal Au—Ag vein-type deposits Japan. *Econ. Geol.* **1985**. Vol. 80. N 5. P. 1415—1424.

Sorokhtina N. V., Petrov S. V., Martynova A. A., Kononkova N. N., Zaitsev V. A., Antonov A. V. Genesis of noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultramafic massif (Kola peninsula). In: *Sofia initiative "Mineral diversity preservation". X International Symposium "Mineral diversity research and preservation"*. Sofia: Earth and Man National Museum, **2020**. P. 125—133.

Sorokhtina N. V., Zaitsev V. A., Petrov S. V., Kononkova N. N. Estimation of formation temperature of the noble metal mineralization of the Kovdor alkaline-ultrabasic massif (Kola peninsula). *Geochem. Int.* **2021**. Vol. 59. N 5. P. 474—490.

Subbotina G. F. Sulfide mineralization of alkaline—ultramafic massifs with carbonatites. In: *Deposits of non-metallic raw materials of the Kola Peninsula*. Apatity: KFAN USSR, **1986**. P. 43—51 (in Russian).

Sugaki A. Studies on the join $\text{Cu}_5\text{FeS}_4-\text{CuFeS}_{2-x}$ as geothermometer. *Jour. Japan. Ass. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **1965**. Vol. 53. N 1. P. 1—18.

Tsujimura T., Kitakaze A. New phase relations in the Cu—Fe—S system at 800 °C; constraint of fractional crystallization of a sulfide liquid. *Neues Jahrbuch für Mineralogie — Monatshefte*. **2004**. Iss. 10. P. 433—444.

Vaughan D. J., Craig J. R. Mineral chemistry of metal sulfides. London—New York—Melbourne: Cambridge University Press, 1978. 493 p.

Vladykin N. V. Genesis and crystallization of ultramafic alkaline carbonatite magmas of Siberia: ore potential, mantle sources, and relationship with plume activity. *Russian Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 5. P. 889—905 (in Russian).

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИИ ПОРОД
ТЕРРИГЕННО-ВУЛКАНОГЕННОЙ ТОЛЩИ КОНТОЗЕРСКОГО
КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

© 2024 г. Н. И. Забавчик, Ю. А. Михайлова*, д. чл. Я. А. Пахомовский

*Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия
e-mail: j.mikhailova@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 09.10.2024 г.

Изучены минеральные ассоциации эффузивных пород, меймечитов и фойдитов, слагающих терригенно-вулканогенную толщу Контозерского вулcano-плутонического комплекса. Меймечиты, относительно более ранние породы, кристаллизовались в интервале температур 1505–1595 °С, состоят из мелкозернистой основной массы, образованной диопсидом, магнетитом, флогопитом, и вкрапленников оливина (Fo_{84-92}); акцессорные минералы в них представлены ульвошпинелью, хромитом, титанитом, ильменитом и кальцитом. Формирование меймечитов привело к значительному уменьшению концентрации магния, увеличению содержания кремния и кальция, а также увеличению соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в магматическом расплаве, что определило характер минеральных ассоциаций фойдитов. Эти породы образовались вслед за меймечитами при температурах 1325–1330 °С. В фойдитах в виде вкрапленников кристаллизовался диопсид, а ранее образованный оливин реагировал с расплавом с образованием симплектитовых сростаний диопсида и магнетита. Увеличение концентрации кремния и кальция, а также увеличение соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в ряду пород меймечиты → фойдиты также привело к смене ассоциации титансодержащих минералов. В фойдитах разнообразие таких минералов возрастает, они образуют зональные сегрегации, от центра к периферии которых минералы сменяют друг друга в последовательности: магнетит → перовскит → титанит → андрадит/шорломит.

Ключевые слова: Контозерский комплекс, ультраосновные породы, оливин, магнетит

DOI: 10.31857/S0869605524050058, **EDN:** PCIDYO

ВВЕДЕНИЕ

Контозерский вулcano-плутонический комплекс входит в состав Кольской щелочной провинции (Кухаренко и др., 1965; Arzamastsev et al., 2001; Downes et al., 2005), расположенной в северо-восточной части Балтийского щита и занимающей большую часть территории Мурманской области и смежные с ней районы Финляндии. История исследования комплекса началась в 1927 году, когда В. И. Влодавец при маршрутных исследованиях северо-восточной части Кольского полуострова обнаружил коренные выходы щелочных сиенитов в 4 км к западу от озера Контозеро. Он привел первые данные о минеральном и химическом составе этих пород и высказал

предположение о их генетической связи с нефелиновыми сиенитами Хибинских и Ловозерских тундр (Влодавец, 1928).

Дальнейшими работами было установлено, что интрузии щелочных и нефелиновых сиенитов дугообразной полосой окаймляют кальдеру диаметром около 8 км, выполненную разнообразными осадочными, пирокластическими и эффузивными породами (Кириченко, 1962; Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978; Петровский и др., 2011). По данным А. А. Арзамасцева с коллегами (Арзамасцев и др., 1998; Арзамасцев, Петровский, 2012), кальдера прослеживается на глубину 5 км, имеет коническое ассиметричное строение, подводящий канал диаметром 1—2 км расположен в ее восточной части. Разрез кальдеры установлен по данным бурения: первые пять скважин глубиной от 64 до 334 метров были пройдены здесь в период 1964—1965 гг. (Попов, 1967; Кириченко, 1970), а с 1970 по 1977 гг. пройдено 180 картировочных, одна поисковая (№ 7) и одна опорная (№ 6) скважины (Сапрыкина и др., 1978).

По данным предыдущих исследователей (Кириченко, 1970; Бородин, Гладких, 1973; Пятенко, Сапрыкина, 1976; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988; Петровский и др., 2011), разрез кальдеры разделяется на три толщи:

1) верхняя, карбонатно-терригенная (или карбонатитовая¹) толща, мощностью около 1000 м сложена карбонатитовыми лавами, их туфами, туффитами, туфобрекчиями, карбонатными песчаниками, алевролитами, известняками и доломитами;

2) средняя, вулканогенная (нефелинит-мелилититовая) толща, мощностью 700—900 м, представлена нефелиновыми базальтами, (нефелин)-мелилититовыми базальтами, мелилититами, меланефелинитами, нефелинитами, (эвдиалитовыми) феолитами, а также туфами этих пород;

3) нижняя, терригенно-вулканогенная (авгититовая) толща, мощность которой составляет 600—750 м, состоит из покровов авгититов, лимбургитов, их туфов, туффитов, туфопесчаников, алевролитов и аргиллитов.

Переходы между перечисленными толщами постепенные. Согласно исследованиям А. А. Арзамасцева и его коллег (Арзамасцев и др., 1998; Арзамасцев, Петровский, 2012), образование вулканических пород в районе Контозера (а также Ловозерского, Хибинского массивов и Ивановского комплекса) произошло в Кольской щелочной провинции не менее чем за 20—30 млн лет до проявления щелочных интрузий.

Как видно из приведенного выше краткого перечисления состава трех толщ, вулканы Контозерского комплекса очень разнообразны, и, кроме того, связаны между собой переходными разновидностями. В монографии, посвященной геологии и петрологии комплекса, Л. А. Кириченко отметил, что «породы группы щелочных базальтоидов в Контозерском районе образуют непрерывный ряд от авгититов и лимбургитов, через мелилитовые базальты и мелилититы до мелилитовых нефелинитов» (Кириченко, 1970, стр. 37). Кроме вышеперечисленных вулканитов, в составе пород кальдеры были описаны или упомянуты меймечиты и мончикиты (Кухаренко и др., 1971), пикритовые порфириты (Кириченко, 1970), оливковые меланефелиниты и меланефелиниты (Петровский и др., 2011), а также переходные разновидности пород.

Геохимические, петрологические, минералогические, изотопные исследования Контозерского комплекса многочисленны и продолжаются по сей день (Martins et al., 2014; Fomina et al., 2020; Kozlov et al., 2020; Kozlov et al., 2024). В ранние периоды исследования комплекса скрытокристаллическая структура большинства вулканитов и широко проявленные в них вторичные изменения значительно усложняли диагностику минералов и пород. Современные методы исследования вещества позволяют получить подробную информацию о минеральном и химическом составе вулканитов,

¹ Названия толщ даны по (Сапрыкина и др., 1978).

химическом составе слагающих их минералов. Например, недавние детальные исследования (Арзамасцев и др., 1998; Арзамасцев, Петровский, 2012) показали, что мелилит в породах комплекса отсутствует, вместо него породообразующими являются нефелин и полевой шпат. В работах М. Н. Петровского с коллегами (Петровский, Савченко, 2014; Петровский, 2016; Петровский и др., 2011) впервые подробно охарактеризованы геология, минералогия и геохимия уникальных эвдиалитовых фонолитов вулканогенной толщи.

Исследование, результаты которого представлены в предлагаемой статье, посвящено изучению вулканических пород терригенно-вулканогенной толщи. Эта, самая нижняя в разрезе кальдеры, толща названа также «авгититовой» по преобладающему типу вулканитов. Кроме авгититов, здесь описаны покровы лимбургитов, пикритовых порфиритов (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978) и меймечитов (Кухаренко и др., 1971). Вулканиты авгититовой толщи являются одними из наименее изученных пород Контозерского комплекса: коренные выходы этих пород редки, а глубокие скважины № 6 и № 7 авгититовой толщи не достигли (Сапрыкина и др., 1978). В пирокластических породах из вышележащих вулканогенной и карбонатно-терригенной толщ, конечно, встречаются обломки авгититов, но они подверглись сильному вторичным изменениям. В данной работе представлены результаты исследования практически неизмененных образцов, отобранных из коренных выходов вулканитов терригенно-вулканогенной толщи. Наименования вулканических пород терригенно-вулканогенной толщи приведены в соответствие с современными классификационными правилами (Igneous..., 2005), дана характеристика минерального состава пород, состава породообразующих и аксессуарных минералов, прослежена смена минеральных ассоциаций вулканитов. Авторами использованы имеющиеся литературные данные по химическому составу пород и собственные материалы, собранные на коренных обнажениях в период полевых работ 2022 г.

ГЕОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА И ТЕРРИГЕННО-ВУЛКАНОГЕННОЙ ТОЛЩИ

Вулкано-плутонический Контозерский комплекс (рис. 1) расположен среди архейских (гранат)-биотитовых гнейсов Кольско-Норвежского блока. Возраст терригенно-вулканогенной толщи определен по палинологическим (спорово-пыльцевой анализ) данным как нижнекаменноугольный (Кириченко, 1970), а возраст карбонатно-терригенной толщи — как среднекаменноугольный (Сапрыкина и др., 1978). Для пород Контозерского комплекса также выполнено большое количество определений возраста изотопными методами. Rb—Sr методом для трех вулканитов (карбонатита, пикрита и нефелинита) получен изохронный возраст 461 ± 39 млн лет, а для четырех минералов из эксплозивных карбонатитов — 380 ± 8 млн лет (Арзамасцев и др., 1998, 2002). Возраст флогопита из фоскоритов, брекчирующих оливин-флогопитовые пикриты, определен $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ методом и составляет 369 ± 2 млн лет (Балаганская и др., 2002). Изотопное $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ исследование биотита из нефелиновых сиенитов и клинопироксенитов комплекса показали возраст 381.3 ± 3.9 и 371 ± 4 млн лет для нефелиновых сиенитов и 381.4 ± 3.9 млн лет для клинопироксенитов (Петровский и др., 2008; Петровский и др., 2011).

Геологическое строение комплекса и состав слагающих его пород подробно охарактеризованы в многочисленных работах (Попов, 1967; Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988; Арзамасцев и др., 1998; Петровский и др., 2011; Арзамасцев, Петровский, 2012). Согласно результатам этих исследований, основной объем комплекса занимают осадочные, пирокластические и эффузивные породы, заполняющие

округлую кальдеру, диаметром около 8 км (рис. 1, *а*). По данным А. С. Попова (1967) и Л. А. Кириченко (1970), залегание пород в кальдере брахисинклинальное, с крутым наклоном слоев (под углами 50—70°) у контактов с вмещающими гнейсами и с резким их выполаживанием (25—30°) уже в 500 метрах от контакта. В центральной части кальдеры залегание толщ почти горизонтальное, осложненное широкими пологими складками. Полный разрез заполняющих кальдеру пород разделяют на три толщи (рис. 1, *б*): верхнюю карбонатно-терригенную (карбонатитовую), среднюю вулканогенную (нефелинит-мелилититовую) и нижнюю терригенно-вулканогенную (или авгититовую).

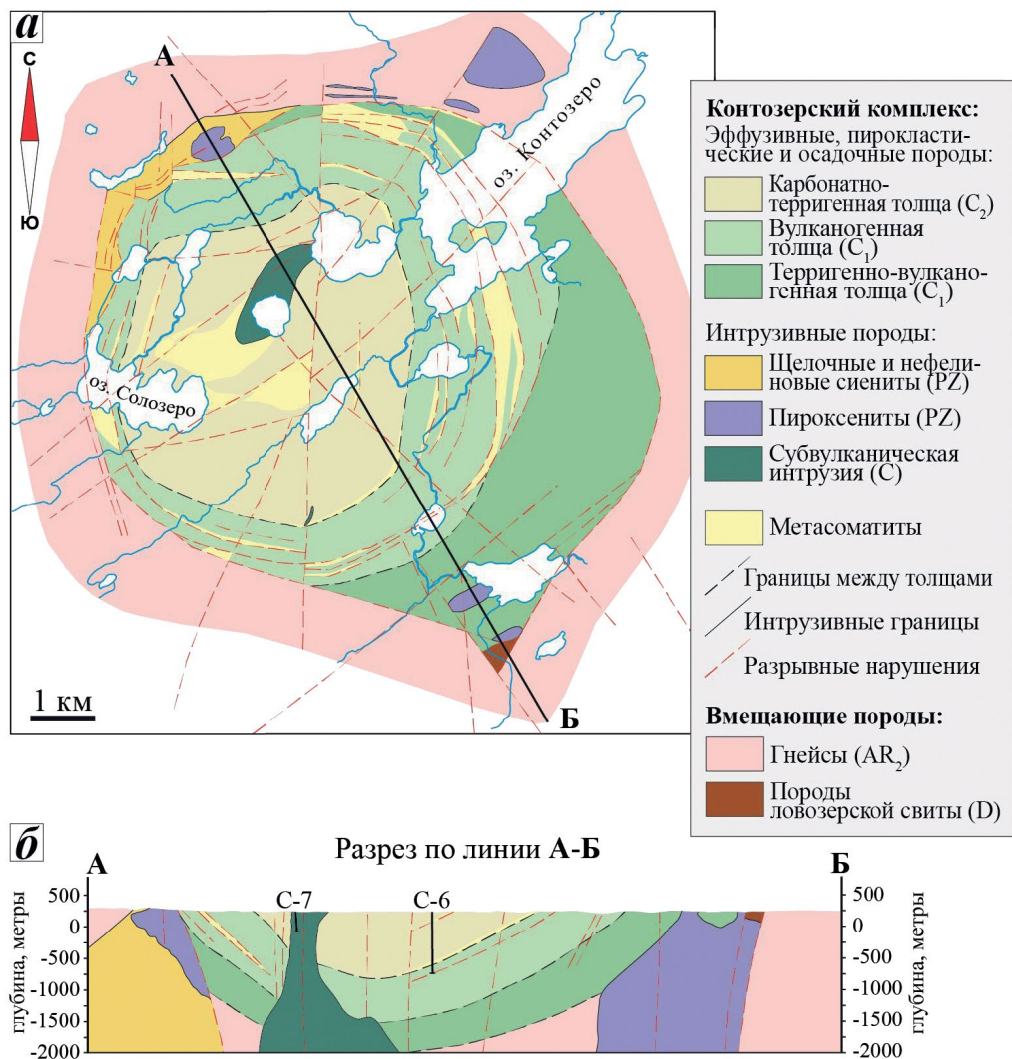


Рис. 1. Геологическая схема Контозерского вулcano-плутонического комплекса по (Сапрыкина и др., 1978), с упрощениями.

а — геологическая схема; *б* — разрез по линии А-Б; на разрезе показано положение опорной скважины № 6 (С-6) и поисковой скважины № 7 (С-7), пробуренных Ловозерской ГРП в период с 1970 по 1977 г.

Fig. 1. Geological scheme of the Kontozero complex after (Saprykina et al., 1978), simplified.

Карбонатно-терригенная толща составляет центральную часть кальдеры и распространена на площади 15.4 км² (рис. 1, *а*). Полный разрез этой толщи вскрыт скважиной № 6 (рис. 1, *б*), глубина которой составляет 938.2 метра. Нижняя граница карбонатно-терригенной толщи проводится по появлению в разрезе карбонатитовых лав и их туфов. Сверху вниз в разрезе толщи выделяют три пачки:

(1) пачка чередования карбонатных и силикатных пород (глубина 0.0—200.5 м): чередование вулканомиктово-карбонатных алевролитов, известняков, доломитов, мергелей с прослоями туфов щелочных базальтоидов и карбонатитовых лав;

(2) пачка силикатных пород (200.5—399.2 м): чередование туфов и кластолав щелочных базальтоидов с осадочными породами — алевролитами, песчаниками, мергелями;

(3) карбонатная пачка (399.2—793.2 м): чередование карбонатитовых лав, их туфов, карбонатных песчаников и алевролитов, известняков, доломитов, аргиллитов.

Вулканогенная толща прослеживается в виде кольца шириной 0.5—2 км (рис. 1, *а*). Породы этой толщи с постепенным переходом налегают на породы терригенно-вулканогенной толщи, условная граница проводится по исчезновению обломков авгититов в туфах и по появлению в разрезе покровов нефелинитов. Вулканогенная толща на пачки не разделяется, сложена нефелиновыми базальтами, (нефелино)-мелилитовыми базальтами, мелилититами, меланефелинитами, нефелинитами, фонолитами, а также туфами и туффитами. Среди туфов преобладают гравийные и лапиллиевые разновидности, реже встречаются псаммитовые и псефитовые туфы.

Образования терригенно-вулканогенной толщи протягиваются на 14 км дугообразной полосой в восточной и северной частях кальдеры (рис. 1, *а*). Они с размывом залегают на породах верхнего девона, принадлежащих ловозерской свите. По данным картировочного бурения (Сапрыкина и др., 1978), разрез терригенно-вулканогенной толщи следующий. Низ разреза сложен полимиктовыми глыбовыми и щебеночными брекчиями (мощностью 130—200 метров) с покровами лимбургитов и авгититов мощностью 2.5—7.4 метров. Вверх по разрезу полимиктовые брекчии постепенно переходят в туфогенные брекчии за счет увеличения содержания вулканогенного материала. Далее вверх по разрезу туфогенные брекчии постепенно сменяются глыбовыми агломератовыми ксенотуфами, содержащими обломки такого же состава, что и полимиктовые брекчии. Еще выше по разрезу ксенотуфы уступают место туфам авгититов, среди которых преобладают агломератовые и глыбовые разновидности. Среди ксенотуфов и туфов присутствуют покровы авгититов, лимбургиты здесь не отмечены. Схема строения терригенно-вулканогенной толщи, составленная по данным из работ Л. Г. Сапрыкиной с коллегами (Сапрыкина и др., 1978) и Л. А. Кириченко (Кириченко, 1970) показана на рис. 2.

Согласно литературным данным, разнообразие вулканических пород, участвующих в сложении терригенно-вулканогенной толщи, относительно невелико. Преобладающими породами являются авгититы, покровы которых распространены по всему разрезу толщи, а лимбургиты встречаются реже и только в нижней части разреза. В литературе (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978) есть краткое петрографическое описание авгититов. Это массивные породы, черного или зеленовато-черного цвета порфировой структуры. Вкрапленники представлены авгитом, редко — оливином, их количество колеблется от 5 до 60 %. Основная масса состоит из микролитов пироксена, магнетита и вулканического стекла. Лимбургиты внешне и по составу основной массы от авгититов не отличаются, но вкрапленники в них представлены оливином. Относительно доли вкрапленников оливина в объеме породы литературные данные разнятся: от 10—15 % (по Кириченко, 1970) до 40—50 % по (Сапрыкина и др., 1978).

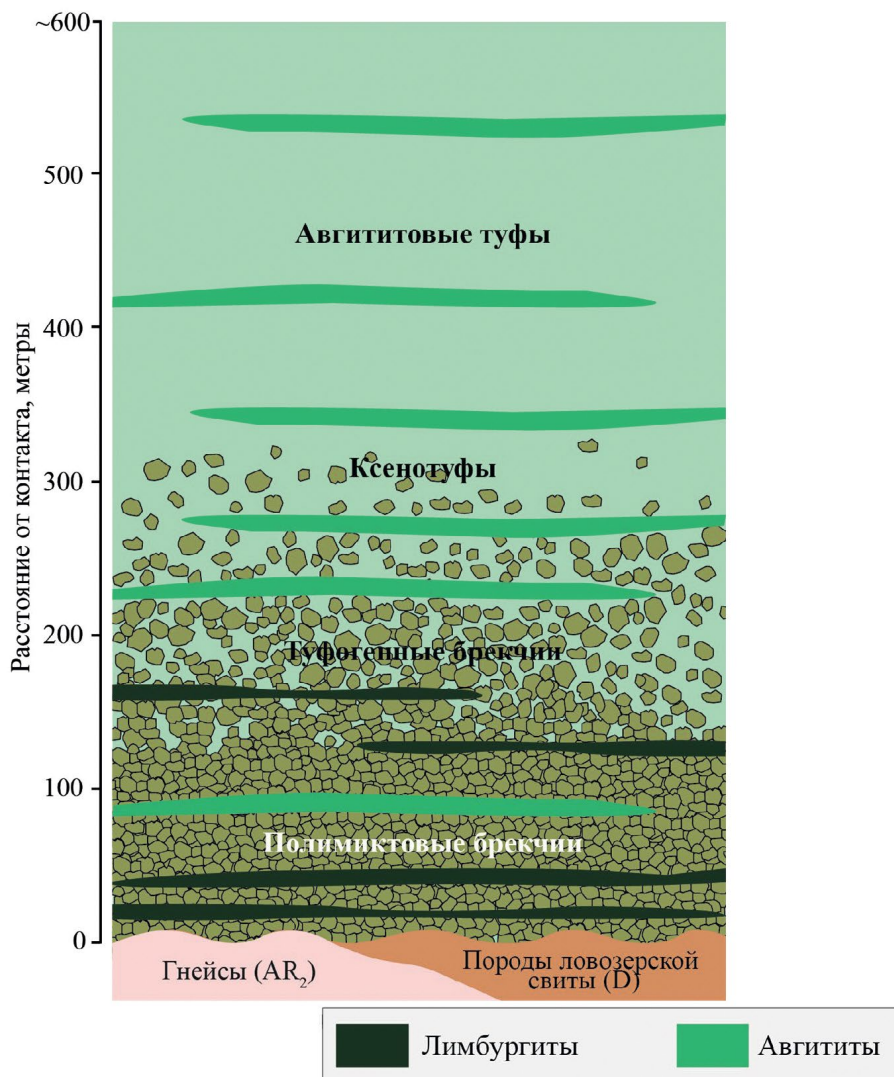


Рис. 2. Схема строения терригенно-вулканогенной толщи, составленная по данным из работ Л. Г. Сапрыкиной с коллегами (Сапрыкина и др., 1978) и Л. А. Кириченко (Кириченко, 1970).

Fig. 2. Scheme of the terrigenous-volcanogenic strata after (Saprykina et al., 1978) and (Kirichenko, 1970).

В монографии Л. А. Кириченко (Кириченко, 1970) в составе толщи описаны также пикритовые порфириты — они отличаются от лимбургитов большим содержанием вкрапленников оливина (23—35 % объема породы). Кроме того, в работе А. А. Кухаренко с соавторами (Кухаренко и др., 1971) в составе терригенно-вулканогенной толщи описаны меймечиты — породы порфировой структуры, содержащие 30—40 об.% вкрапленников оливина в основной массе, состоящей из микролитов авгита, титаномагнетита, в также вулканического стекла.

Интрузивные породы в Контозерском комплексе представлены пироксенитами (мелко- и крупнозернистыми), мельтейгитами, нефелиновыми и щелочными

сиенитами (рис. 1, а). Тела пироксенитов изометричной формы расположены по периферии кальдеры в северной и юго-восточной частях комплекса. Вдоль северо-западного обрамления кальдеры протягивается полоса нефелиновых и щелочных сиенитов, ширина которой варьирует от 400 до 700 метров. Исследования М. Н. Петровского с коллегами (Петровский и др., 2008; Петровский и др., 2011) выявили интрузивную дифференцированную серию щелочно-ультраосновных пород, представленную оливинитами, магнетит-титанитовыми и магнетит-титанит-перовскитовыми клинопироксенитами с прослоями апатит-магнетитовых пород, турьяитами, малиньитами с прослоями ийолитов, нефелиновыми сиенитами и пуласкитами. В центральной части кальдеры расположено штокообразное субвулканическое тело, сложенное сильно измененными пикритовыми порфиритами, карбонатитами, камафоритами, автобрекчиями карбонатов, альбит-цеолит-анкеритовыми метасоматитами. Субвулканическое тело вскрыто поисковой скважиной № 7, глубина которой составляет 298.8 метров (Сапрыкина и др., 1978).

Породы Контозерского комплекса в значительной степени перекрыты корой выветривания. Площадная кора выветривания развита на карбонатных и вулканогенно-осадочных породах в виде чехла мощностью от 0.5 до 48 метров.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Каменный материал был отобран в ходе полевых работ в 2022 г. Поскольку Контозерский комплекс перекрыт корой выветривания и местность местами сильно заболочена, образцы было можно отобрать из старых горных выработок (канав), пройденных в 60—70-х годах прошлого века, положение которых было взято из отчета, составленного под руководством Л. Г. Сапрыкиной (Сапрыкина и др., 1978²). По данным этого отчета, в северной части кальдеры коренные выходы пород терригенно-вулканогенной толщи вскрыты канавами К-411 и К-410 (Сапрыкина и др., 1978, текст отчета и приложение 19 «Карта фактического материала района Контозеро»). После расчистки этих канав в период полевых работ 2022 г. авторами были обнаружены небольшие коренные выходы вулканитов терригенно-вулканогенной толщи и отобраны образцы для данного исследования. На рис. 3, а показано положение участка отбора образцов в пределах комплекса, а на рис. 3, б — детальная схема этого участка.

Химический состав пород определен методами «мокрой» химии в ГИ КНЦ РАН. Для SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , SrO , Na_2O , K_2O , Li_2O , P_2O_5 , F , Cl , CO_2 , $\text{S}_{\text{общ}}$, REE_2O_3 (Rare Earth Elements, La—Lu), H_2O^- пределы обнаружения составляют 0.01 мас.%; для FeO и CO_2 0.1 мас.%. Для макроскопических исследований использован стереомикроскоп Motic (Motic, Китай), для микроскопических — оптический микроскоп Альтами Полар 3. Определение химического состава минералов, изучение их ассоциаций и взаимоотношений выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1450 (Carl Zeiss Microscopy, Германия), оснащенный рентгеновской энергодисперсионной системой AZtec с детектором ULTIM MAX 100 (OXFORD Instruments, Великобритания). Результаты химического анализа минералов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 1.5—2.0 нА. Для форстерита, содержащего мелкие (менее 2 мкм) ламели магнетита (см. раздел «Минералы»), обобщенный химический анализ был получен сканированием участка поверхности размером 100×100 мкм.

² Сапрыкина Л. Г., Пантелеймонов В. М., Подурушин В. Ф., Терешков В. Г. Отчет о поисковых работах на апатит и бурении в Контозерской впадине в 1970—1977 г / Мурманская ГРЭ Ловозерская ГРП; рук. Сапрыкина Л. Г.; исполн.: Пантелеймонов В. М., Подурушин В. Ф., Терешков В. Г. Апатиты, 1978.

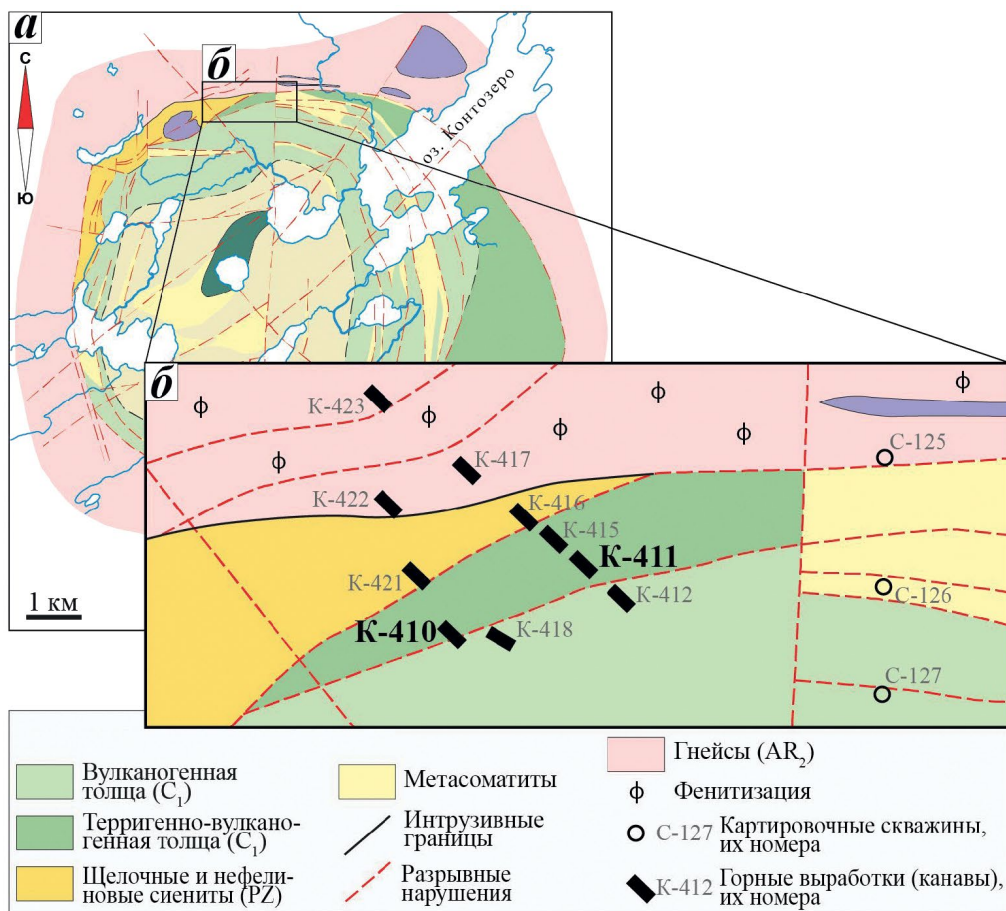




Рис. 3. Положение и общий вид участка отбора материалов для исследования.

a — положение участка отбора образцов на геологической схеме Контозерского вулcano-плутонического комплекса; схема по (Сапрыкина и др., 1978), с упрощениями. Условные обозначения соответствуют рис. 1; *b* — схема участка отбора образцов с расположением канав и картировочных скважин по (Сапрыкина и др., 1978). Образцы для исследования были отобраны из канав К-410 и К-411 (выделены жирным шрифтом); *в* — общий вид горной выработки (канавы) до расчистки.

Fig. 3. The location of the sampling area.

Температуры кристаллизации пород рассчитаны с использованием геотермометра (Putirka, 2008, уравнение 14). Этот геотермометр основан на оценках содержаний оксидов MgO, FeO, Na₂O, K₂O и H₂O в породе и применим для следующих диапазонов содержаний (мас. %), температур и давлений: SiO₂ 31.5—73.6, Na₂O+K₂O 0—14.3, H₂O 0—18.6, *P* 0.0001—14.4 ГПа, *T* 729—2000 °C. Нормативный состав пород рассчитан в программе PetroGram (Gündüz, Asan, 2021).

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ И ПЕТРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Петрографическая характеристика. Все исследованные образцы представляют собой массивные черные или зеленовато-черные породы порфировой структуры, состоящие из тонкозернистой основной массы и вкрапленников. По составу вкрапленников породы разделяются на две группы: (1) вкрапленники представлены только оливином (рис. 4, *a*); (2) во вкрапленниках преобладает диопсид, оливин редок (рис. 4, *b*).

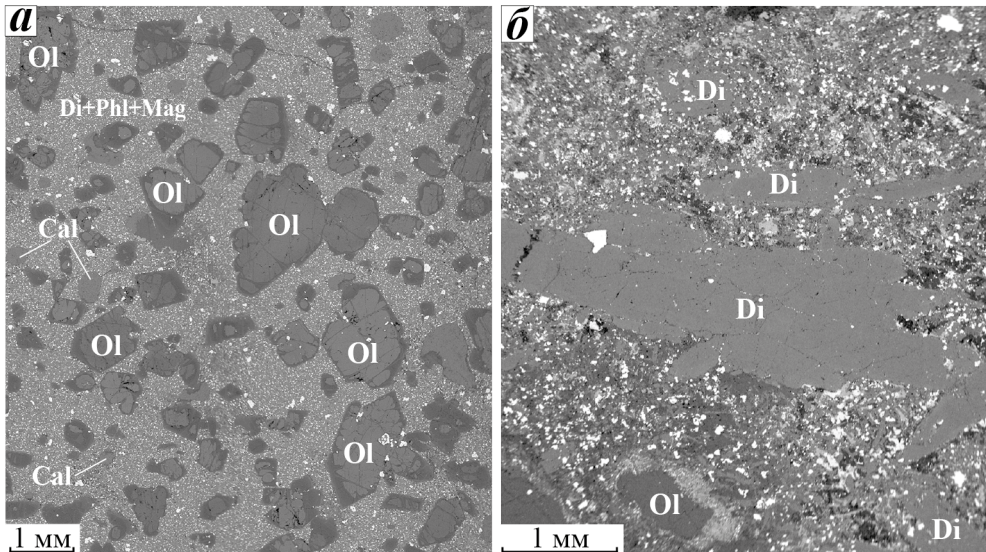


Рис. 4. Вулканические породы терригенно-вулканогенной толщи.

a — с вкрапленниками оливина (образец КТ-30/1); основная масса сложена микролитами диопсида, магнетита, флогопита, присутствует раскристаллизованное вулканическое стекло; *b* — с вкрапленниками диопсида (преобладают) и оливина (образец КТ-33/1); основная масса сложена диопсидом, магнетитом, перовскитом, нефелином. Cal — кальцит, Di — диопсид, Mag — магнетит, Ol — оливин, Phl — флогопит. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 4. Volcanic rocks of the terrigenous-volcanogenic strata.

В первой группе пород (образцы КТ-28/2, КТ-30/1, КТ-30/1—1) основная масса сложена микролитами диопсида, флогопита, магнетита, а также раскристаллизованным вулканическим стеклом. Акцессорными минералами являются ульвошпинель, хромит, титанит, ильменит и кальцит, вторичными — серпентин, хлорит, пентландит, гидробиотит. Акцессорный кальцит образует округлые глобулы — мелкие (до 2 мм в диаметре) округлые образования без какой-либо внутренней структуры. В составе глобул также присутствуют титанит и ильменит. Размер вкрапленников оливина достигает 3 мм в поперечнике, содержание вкрапленников, с учетом серпентинизированных и хлоритизированных участков зерен, составляет 25—40 % объема породы.

Во втором типе пород (образцы КТ-33/1, КТ-33/1А) основная масса сложена мелкими зернами диопсида, магнетита, флогопита, перовскита, андрадита-шорломита и титанита. Акцессорными минералами являются нефелин, кальцит и фторапатит, вторичными — мусковит. Перовскит, андрадит-шорломит и титанит, как правило, образуют зональные сегрегации (от центра к периферии) от центра к периферии которых минералы сменяют друг друга в последовательности: магнетит → перовскит → титанит → гранат. Размер вкрапленников диопсида достигает 3.8 мм в поперечнике, содержание вкрапленников составляет 20—35 % объема породы. Вкрапленники оливина единичны (образец КТ-33/1) или отсутствуют (образец КТ-33/1А).

Химический состав и классификация пород. Химический и нормативный составы изученных образцов пород представлены в табл. 1. Названия пород даны в соответствии с классификацией, рекомендованной подкомиссией по систематике магматических пород Международного союза геологических наук (Igneous rocks..., 2005). Исследованные вулканические породы названы на основе их химического состава с использованием диаграммы TAS и диаграммы для высокомагнезиальных пород. Классификация вулканических пород по химическому составу, согласно (Igneous rocks..., 2005; Le Bas, 2000), включает следующие шаги:

(I) нормирование химического состава на 100 % без учета содержаний летучих компонентов;

(II) расчет нормативного состава пород;

(III) проверку — относятся ли изученные породы к высокомагнезиальным; высокомагнезиальные породы разделяются в зависимости от содержания MgO , SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ и TiO_2 на следующие разновидности:

(1) если $\text{SiO}_2 > 52\%$, $\text{MgO} > 8\%$ и $\text{TiO}_2 < 0.5\%$, то порода относится к бониниту,

(2) если $52\% > \text{SiO}_2 > 30\%$, $\text{MgO} > 18\%$ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 2\%$, то порода является либо коматиитом (если $\text{TiO}_2 < 1\%$), либо меймечитом (если $\text{TiO}_2 > 1\%$),

(3) если $52\% > \text{SiO}_2 > 30\%$, $\text{MgO} > 12\%$ и $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 3\%$, то порода относится к пикриту;

(IV) проверку — относятся ли изученные породы к нефелинитам или меланефелинитам: порода является нефелинитом, если нормативного нефелина $> 20\%$, порода является меланефелинитом, если нормативного нефелина $< 20\%$ и присутствует альбит, но его $< 5\%$.

Согласно классификации (Igneous rocks..., 2005), образцы КТ-28/2, КТ-30/1, КТ-30/1—1 относятся к высокомагнезиальным породам, а именно — меймечитам, поскольку содержат $52\% > \text{SiO}_2 > 30\%$, $\text{MgO} > 18\%$, $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 2\%$, $\text{TiO}_2 > 1\%$. Фигуративные точки, отвечающие этим образцам, показаны на диаграмме TAS (рис. 5, а), а также на диаграмме для высокомагнезиальных пород (рис. 5, б). Образцы пород КТ-33/1, КТ-33/1А не относятся к высокомагнезиальным и не являются нефелинитами или меланефелинитами. Эти породы классифицированы на основе диаграммы TAS: точки, отвечающие их составам, находятся в поле фойдитов. Дополнительно

Таблица 1. Химический (мас. %) и нормативный составы исследованных пород

Table 1. Chemical (wt %) and normative compositions of the studied rocks

Анализ	1		2		3		4		5	
	КТ-28/2		КТ-30/1		КТ-30/1—1		КТ-33/1		КТ-33/1А	
Образец										
Минералы вкрапленников	Оливин		Оливин		Оливин		Диопсид (оливин редок)		Диопсид	
Название породы в соответствии с международной классификацией (Igneous rocks..., 2005)	Меймечит		Меймечит		Меймечит		Фойдит		Фойдит	
SiO ₂	36.38		38.59		36.97		39.69		39.73	
TiO ₂	3.82		3.64		3.88		4.31		4.26	
Al ₂ O ₃	2.77		2.85		2.88		6.39		6.35	
Fe ₂ O ₃	8.24		8.17		7.49		9.46		9.49	
Cr ₂ O ₃	0.18		0.10		0.18		0.06		н. у. о.	
MgO	22.31		19.94		23.19		11.18		11.07	
FeO	6.95		7.15		7.54		5.83		5.86	
MnO	0.20		0.22		0.20		0.24		0.21	
CaO	11.33		11.60		11.17		16.75		17.44	
SrO	0.21		0.09		0.18		0.30		0.20	
Na ₂ O	0.25		0.20		0.24		1.78		1.70	
K ₂ O	0.33		0.44		0.36		1.27		1.31	
P ₂ O ₅	0.29		0.34		0.27		0.45		0.49	
REE ₂ O ₃	0.05		0.01		0.04		0.08		0.10	
CO ₂	1.10		1.42		0.73		0.58		0.18	
S _{общ}	0.06		0.12		0.06		0.25		0.17	
H ₂ O ⁻	0.43		0.51		0.35		0.16		0.16	
F	0.08		0.10		0.06		0.19		0.21	
п. п. п.	5.07		4.76		4.21		0.74		0.80	
Сумма	100.05		100.25		100.00		99.71		99.73	

Таблица 1. Окончание

Анализ	1	2	3	4	5
Образец	КТ-28/2	КТ-30/1	КТ-30/1—1	КТ-33/1	КТ-33/1А
Минералы вкрапленников	Оливин	Оливин	Оливин	Диопсид (оливин редок)	Диопсид
Название породы в соответствии с международной классификацией (Igneous rocks..., 2005)	Меймечит	Меймечит	Меймечит	Фойдит	Фойдит
Нормативный состав					
Анортит	5.78	5.91	5.97	5.75	5.87
Нефелин	1.24	0.96	1.15	8.30	7.88
Лейцит	1.62	2.18	1.76	5.98	6.12
Диопсид	26.92	40.78	26.20	39.52	38.60
Оливин	46.02	37.28	46.93	18.62	18.74
Ларнит	5.81	0.67	5.53	8.59	9.72
Ильменит	7.69	7.31	7.71	8.30	8.17
Магнетит	3.84	3.89	3.76	3.67	3.67
Апатит	0.72	0.83	0.65	1.07	1.14
Хромит	0.28	0.16	0.28	0.09	—
Сумма	99.92	99.97	99.94	99.89	99.91
Расчет температур кристаллизации (°C)					
	1566	1503	1594	1326	1328

Примечание. п. п.п. — потери при прокаливании; н. у. о. — содержание ниже уровня определения.

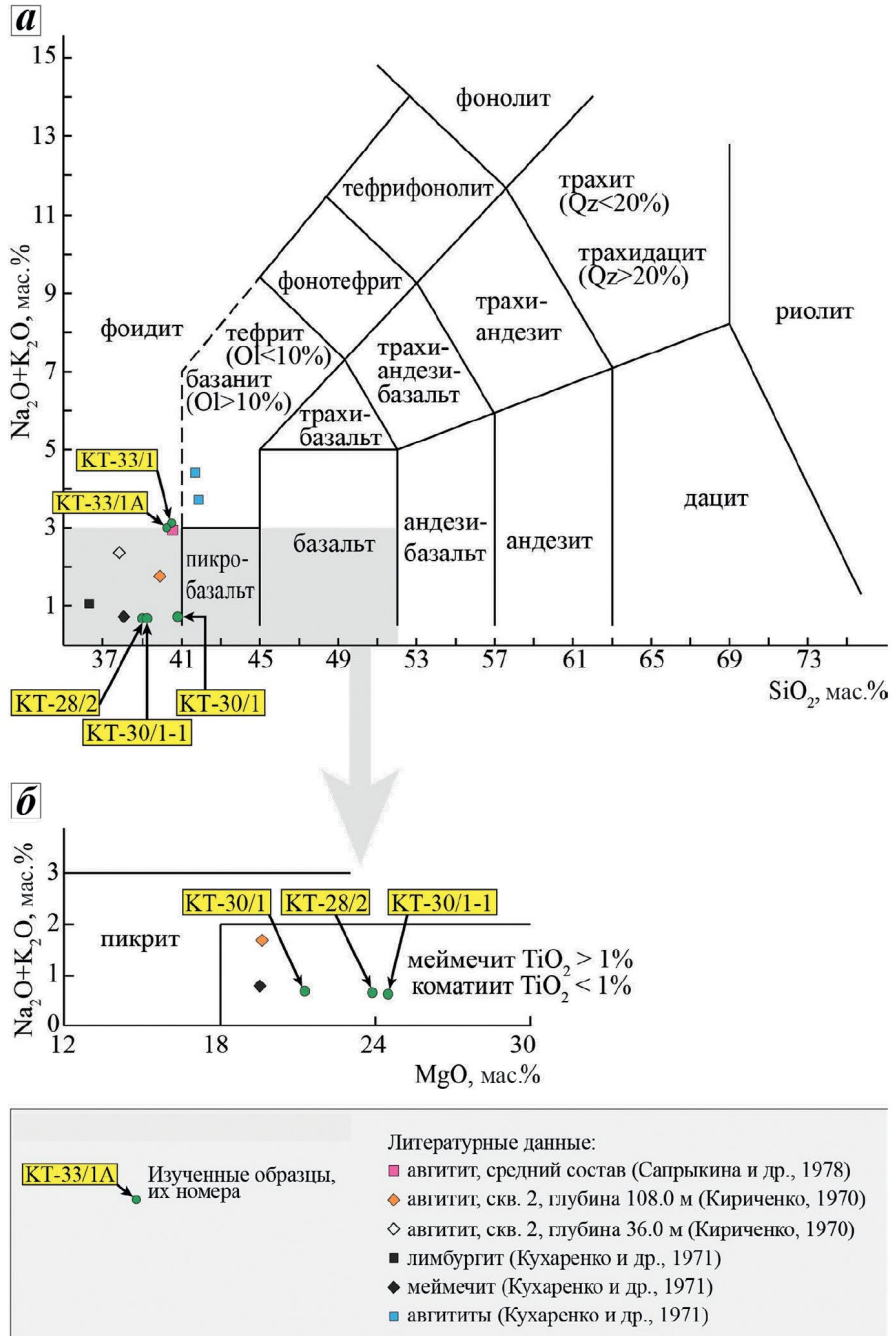


Рис. 5. Классификационные диаграммы для вулканических пород по (Igneous rocks..., 2005) с точками, соответствующими исследованным образцам и литературным данным.

a — диаграмма сумма щелочей — кремнезем (TAS); *б* — классификационная диаграмма ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$)— MgO для высокомагнезиальных вулканических пород.

Fig. 5. Classification diagrams for volcanic rocks (Igneous rocks..., 2005).

на диаграмму TAS и, в случае если порода относится к высокомагнезиальным, на диаграмму $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})\text{—MgO}$ (рис. 5, б) нанесены точки, отвечающие составам авгитов, лимбургита и меймечита терригенно-вулканогенной толщи, взятым из литературных источников (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Сапрыкина и др., 1978).

Важно отметить, что существуют определенные различия между отечественными и международными классификациями магматических пород. Отечественный вариант TAS диаграммы (Петрографический кодекс..., 2009) имеет ряд отличий от версии, принятой в международном научном сообществе (Igneous rocks..., 2005): схема включает большее количество полей и, соответственно, разновидностей пород. В данной работе породы названы в соответствии с международной классификацией (Igneous rocks..., 2005).

В химическом составе изученных фойдитов и меймечитов (табл. 1) можно отметить следующие отличия. Породы характеризуются низким содержанием SiO_2 , которое несколько возрастает от меймечитов к фойдитам. Также от меймечитов к фойдитам растут содержания CaO , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и суммарное содержание щелочей, а количества MgO , FeO и Cr_2O_3 уменьшаются. В табл. 1 представлены также результаты расчетов температур образования изученных пород по геотермометру, предложенному в работе (Putirka, 2008). Формула расчета: $T, ^\circ\text{C} = 754 + 190.6 \text{ Mg\#} + 25.52 \text{ MgO}^{liq} + 9.585 \text{ FeO}^{liq} + 14.87 (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^{liq} - 9.176 \text{ H}_2\text{O}^{liq}$, где $\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$, MgO^{liq} , FeO^{liq} , $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^{liq}$, H_2O^{liq} — содержания перечисленных компонентов в мас. %.

МИНЕРАЛЫ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД

Оливин (форстерит) в исследованных образцах представлен исключительно вкрапленниками, в основной массе пород он не обнаружен. В меймечитах оливин образует идиоморфные вкрапленники размером от 0.2 до 3 мм в поперечнике (рис. 6, а), интенсивно серпентинизированные и хлоритизированные по периферии и по трещинам. При этом кайма вторичных минералов, окружающих оливин, как правило, зональна: внутренняя ее часть сложена серпентином, а внешняя — хлоритом (рис. 6, б, в). По химическому составу оливин меймечитов соответствует форстериту с содержанием фаялитового минала от 8 до 16 мол. % (табл. 2). Встречаются как однородные по составу зерна форстерита, так и с четко выраженной зональностью (рис. 6, б; табл. 2, ан. 3 и 4): с более магнезиальным ($\text{Fo}_{90-92}\text{Fa}_{8-10}$) ядром и краевой зоной, обогащенной железом ($\text{Fo}_{84-86}\text{Fa}_{14-16}$). В таких зональных вкрапленниках, кроме того, края обогащены кальцием [до 0.032 атомов на формулу (а. ф.)], а центральные части — никелем (до 0.009 а. ф.). Состав однородных зерен значительно варьирует. Так, два соседних, расположенных менее чем в миллиметре друг от друга, вкрапленники могут иметь существенно разный состав (табл. 2, ан. 1 и 2).

В фойдитах вкрапленники оливина (размером до 3.5 мм в поперечнике) неидиоморфны, имеют округлую или изометричную форму и окружены симплектитовыми сростаниями диопсида и магнетита (рис. 6, г, д). Некоторые зерна оливина такими сростаниями замещены нацело (рис. 6, е). Оливин из фойдитов незонален, всегда содержит мельчайшие (≤ 2 мкм в поперечнике) ламели магнетита (рис. 6, г, д). Благодаря тому, что ламели магнетита очень мелкие и равномерно распределены в объеме вкрапленника, были получены обобщенные (усредненные) химические анализы форстерита, отражающие его первоначальный состав. Обобщенные составы разных вкрапленников фактически одинаковы и отвечают форстериту $\text{Fo}_{85}\text{Fa}_{15}$. В табл. 2 (ан. 8) представлен один из таких составов.

По составам вкрапленников форстерита (табл. 2) и пород, в которых эти вкрапленники находятся (табл. 1), были рассчитаны коэффициенты распределения оливин-расплав $K_D(\text{Fe-Mg})^{fo-liq}$ (Roeder, Emslie, 1970; Putirka, 2008). Значения $K_D(\text{Fe-Mg})^{fo-liq}$

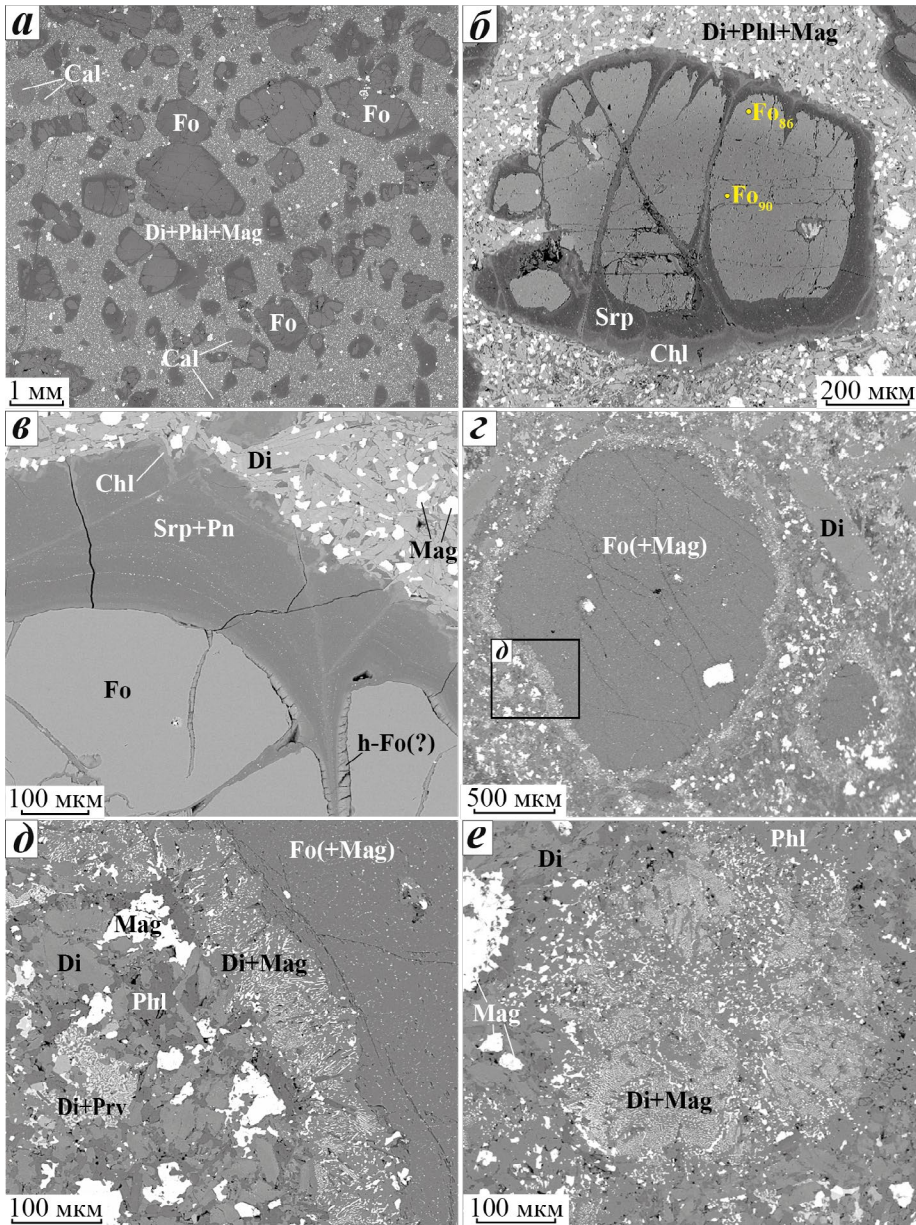


Рис. 6. Морфология и взаимоотношения минералов в вулканических породах терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса.

Меймечиты. *а* — вкрапленники форстерита (Fo) и кальцитовые (Cal) глобулы в мелкозернистой массе, состоящей из диопсида (Di), флогопита (Phl) и магнетита (Mag); *б* — зональное зерно форстерита, замещаемое серпентином (Srp) и хлоритом (Chl). Fo₉₀ и Fo₈₆ — содержания форстеритового минала (90 и 86 мол.%, соответственно); *в* — продукты замещения форстерита: серпентин, пентландит (Pn), хлорит; h-Fo(?) — гидратированный форстерит. Фоидиты: *г* — вкрапленник форстерита, окруженный диопсид-магнетитовыми симплектитовыми срастаниями; *д* — детальное изображение рис. 6, *г*; *е* — агрегат диопсида и магнетита, полностью заместивший вкрапленник форстерита; Изображения в обратно-рассеянных электронах. Prv — перовскит. *а, б* — образец КТ-30/1; *в* — образец КТ-28/2; *з-е* — образец КТ-33/1.

Fig. 6. Morphology and relationships of minerals in volcanic rocks of the Kontozero complex.

варьируют от 0.22—0.26 для оливина с составом $\text{Fo}_{90-92}\text{Fa}_{8-10}$ до 0.41—0.55 для оливина состава $\text{Fo}_{84-86}\text{Fa}_{14-16}$ (табл. 2).

Диопсид в меймечитах встречен только как главный минерал основной массы (рис. 6, *а-в*; рис. 7, *а*); в фойдитах он присутствует и в основной мелкозернистой массе, и в виде крупных идиоморфных вкрапленников (рис. 6, *г*; рис. 7, *б, в*), и в составе симплектитовых сростаний с магнетитом (рис. 6, *д, е*; рис. 7, *з*). В мелкозернистой массе меймечитов диопсид обычно образует идиоморфные зерна размером не более 50 мкм в поперечнике (рис. 7, *а*). В основной мелкозернистой массе фойдитов диопсид представлен удлинёнными зёрнами до 40 мкм в поперечнике. Размеры вкрапленников диопсида в фойдитах варьируют широко — от 0.1 до 3.5 мм в поперечнике.

Химические анализы диопсида из изученных образцов представлены в табл. 3, а на рис. 8, *а* показано положение этих составов на классификационной диаграмме $\text{Wo}-\text{En}-\text{Fs}$ (Morimoto, 1989). По химическому составу отчетливо выделяется диопсид из симплектитовых сростаний: он практически не содержит примесей и близок к идеальной формуле $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. В то же время для диопсида из мелкозернистой массы меймечитов и фойдитов и из вкрапленников в фойдитах характерны примеси Ti (до 0.215 а. ф.), Al (до 0.319 а. ф.) и Cr (до 0.009 а. ф.). Важно отметить, что вкрапленники диопсида в фойдитах всегда зональны по составу (рис. 7, *б, в*): их краевые зоны обогащены Ti, Al и Fe. В химическом составе диопсида наблюдаются отрицательные корреляции между Si и Ti, Si и Al и положительная — между Si и Mg (рис. 8, *б*).

Нефелин был обнаружен только в фойдитах, его содержание в этих породах составляет 8—10 % от общего объема. Нефелин образует зерна округлой, полигональной, или, реже, неправильной формы размером до 30 мкм в поперечнике, равномерно распределенные в основной массе породы или формирующие небольшие скопления (рис. 7, *б, в, д*). Нефелин повсеместно замещается агрегатом мельчайших пластинок мусковита (рис. 7, *д*). В химическом составе нефелина установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 3$, мас. %): SiO_2 41.02—41.17 (Si 4.015—4.023 а. ф.), Al_2O_3 33.77—34.25 (Al 3.903—3.937 а. ф.), Fe_2O_3 0.66—1.00 (Fe^{3+} 0.048—0.074 а. ф.), CaO 0.77—1.17 (Ca 0.081—0.122 а. ф.), Na_2O 14.47—14.83 (Na 2.736—2.820 а. ф.), K_2O 7.06—7.13 (K 0.878—0.892 а. ф.).

Нозеан, $\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6)\text{O}_{24}(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, другой представитель фельдшпатоидов, обнаружен, как и нефелин, только в фойдитах. Нозеан образует единичные мелкие (до 40 мкм в поперечнике) округлые зерна, встречающиеся в скоплениях зерен нефелина (рис. 7, *д*). В химическом составе нозеана установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 3$, мас. %): SiO_2 34.50—35.03 (Si 6.020—6.046 а. ф.), Al_2O_3 28.67—29.42 (Al 5.921—5.958 а. ф.), Fe_2O_3 0.17—0.25 (Fe^{3+} 0.033—0.022 а. ф.), CaO 0.70—1.14 (Ca 0.131—0.210 а. ф.), Na_2O 17.45—19.27 (Na 5.814—6.547 а. ф.), K_2O 1.03—1.61 (K 0.230—0.353 а. ф.), SO_3 7.38—7.44 (S 0.971—0.959 а. ф.).

Составы **минералов надгруппы шпинели** в исследованных породах отвечают магнетиту (наиболее широко распространен), а также ульвошпинели и хромиту. Почти беспримесный магнетит, состав которого близок к идеальной формуле, образует в фойдитах мелкие ламели внутри вкрапленников форстерита (рис. 6, *д*; рис. 7, *з*) и симплектитовые сростания с диопсидом, окружающие эти вкрапленники (рис. 6, *з, д*; рис. 7, *з*). Обогащенный хромом магнетит и хромит встречены в меймечитах в виде мелких (до 20 мкм в поперечнике) включений внутри вкрапленников форстерита и в центральных частях наиболее крупных зерен в основной массе этих пород (рис. 7, *е*). Магнетит, обогащенный титаном, и ульвошпинель слагают внешние зоны таких крупных зерен (рис. 7, *е*) и, кроме того, образуют мелкие кристаллы в основной массе (рис. 7, *е*). В химическом составе магнетита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 25$, мас. %): SiO_2 0.00—2.39 (Si 0.004—0.093 а. ф.), TiO_2 1.40—15.18 (Ti 0.042—0.408 а. ф.), Al_2O_3 0.29—5.05 (Al 0.013—0.210 а. ф.), Cr_2O_3 0.00—25.84 (Cr 0.000—0.728 а. ф.), V_2O_3 0.00—0.35

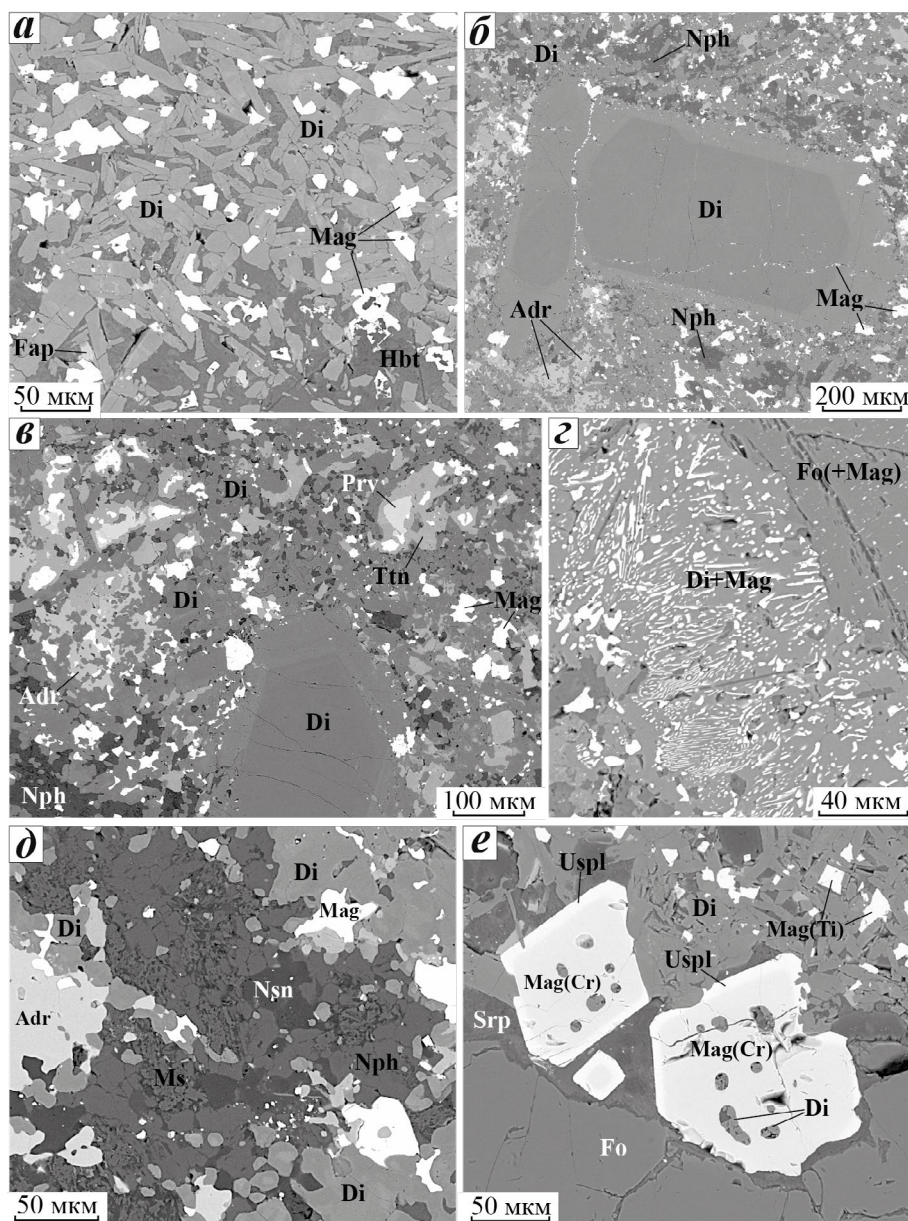


Рис. 7. Морфология и взаимоотношения минералов в вулканических породах терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса.

a — кристаллы диопсида (Di) в основной мелкозернистой массе меймечита; *б* — зональные вкрапленники диопсида в фойдите; *в* — фрагмент крупного вкрапленника диопсида и мелкие кристаллы диопсида в основной массе фойдита; *г* — фрагмент симплектитового сращения диопсида и магнетита (Mag), окружающего вкрапленник форстерита (Fo) в фойдите; *д* — нефелин (Nph), частично замещенный мусковитом (Ms) и нозеан (Nsn) в фойдите; *е* — минералы надгруппы шпинели в меймечите; центральные части крупных зерен сложены магнетитом, обогащенным хромом Mag(Cr), края этих зерен — ульвошпинель (Uspl), мелкие зерна в породе — магнетит, обогащенный титаном Mag(Ti). Изображения в обратно-рассеянных электронах. Adr — андрадит, Fap — фторпатит, Hbt — гидробиотит, Mag — магнетит, Srp — серпентин, Ttn — титанит. *a* — образец КТ-28/2; *б, в, д* — образец КТ-33/1А; *г* — образец КТ-33/1; *е* — образец КТ-30/1.

Fig. 7. Morphology and relationships of minerals in volcanic rocks of the Kontozero complex.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) диопсида из пород Контозерского комплекса
Table 3. Chemical composition (wt %) of diopside from rocks of the Kontozero complex

Анализ	1	2	3	4	5	6
Образец	КТ-28/2	КТ-33/1	КТ-33/1А	КТ-33/1А	КТ-33/1А	КТ-33/1
Порода	Меймечит	Фоидит	Фоидит	Фоидит	Фоидит	Фоидит
Позиция	Диопсид в мелкозернистой массе					
				Вкрапленник диопсида (рис. 7, б)		Диопсид в симплектовом срастании
				центр	край	
SiO ₂	49.58	43.00	45.04	50.93	48.05	54.49
TiO ₂	2.38	4.70	4.06	1.26	2.37	0.27
Al ₂ O ₃	2.79	7.08	5.80	2.25	4.20	н. у. о.
Cr ₂ O ₃	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	0.24	н. у. о.	н. у. о.
FeO	5.81	8.95	8.22	5.50	7.16	2.55
MnO	0.10	0.12	0.10	н. у. о.	н. у. о.	0.13
MgO	14.64	10.98	12.21	14.97	13.34	16.92
CaO	23.89	23.20	23.75	23.77	23.99	24.95
Na ₂ O	0.24	0.51	0.32	0.14	0.23	0.05
Сумма	99.43	98.54	99.50	99.06	99.34	99.36
Коэффициенты в формуле (M2+M1+T=4)						
Si	1.845	1.643	1.697	1.897	1.800	2.000
Al	0.122	0.319	0.258	0.099	0.185	—
Fe ³⁺	0.033	0.038	0.045	0.004	0.015	—
ΣT	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Mg	0.812	0.625	0.686	0.831	0.745	0.926
Fe ²⁺	0.082	0.115	0.103	0.091	0.105	0.067
Fe ³⁺	0.039	0.125	0.096	0.035	0.084	—
Ti	0.067	0.135	0.115	0.035	0.067	0.007
Cr	—	—	—	0.007	—	—
ΣM1	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Ca ²⁺	0.953	0.950	0.959	0.949	0.963	0.981
Fe ²⁺	0.027	0.008	0.015	0.041	0.021	0.011
Na ⁺	0.017	0.038	0.023	0.010	0.017	0.004
Mn ²⁺	0.003	0.004	0.003	—	—	0.004
ΣM2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

(0.000—0.011 а. ф.), Fe_2O_3 52.89—85.28 (Fe^{3+} 0.797—1.828 а. ф.), FeO 24.54—40.53 (Fe^{2+} 0.704—1.235 а. ф.), MnO 0.00—1.51 (Mn 0.000—0.047 а. ф.), MgO 0.00—9.72 (Mg 0.000—0.497 а. ф.), CaO 0.00—0.66 (Ca 0.000—0.027 а. ф.), NiO 0.00—0.42 (Ni 0.000—0.012 а. ф.). Химические составы минералов надгруппы шпинели, слагающих зональные зерна (рис. 7, е), и хромита, образующего включение в форстерите из меймечита, представлены в табл. 4.

Таблица 4. Химический состав (мас. %) минералов из пород Контозерского комплекса

Table 4. Chemical composition (wt %) of minerals from rocks of the Kontozero complex

Анализ	1	2	3	4	5	6
Образец	КТ-30/1			КТ-30/1	КТ-33/1	КТ-33/1А
Порода	Меймечит			Меймечит	Фонидит	Фонидит
Минерал	магнетит		ульвошпинель	хромит	шорломит	андрадит
Позиция	Mag(Ti) (рис. 7, е)	Mag(Cr) (рис. 7, е)	Uspl (рис. 7, е)			
TiO ₂	15.18	7.03	19.74	6.18	13.58	10.71
SiO ₂	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	28.39	30.50
ZrO ₂	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	0.45	н. у. о.
Al ₂ O ₃	3.98	5.05	2.74	5.34	1.70	1.98
Cr ₂ O ₃	5.15	22.63	2.56	29.44	н. у. о.	н. у. о.
V ₂ O ₃	0.26	н. у. о.	0.45	н. у. о.	0.35	0.23
FeO	67.54	56.18	67.56	46.76	20.18	21.23
MnO	1.24	0.46	1.92	н. у. о.	0.32	0.40
MgO	3.75	8.10	1.37	10.88	1.05	0.95
CaO	0.17	0.05	0.10	н. у. о.	32.06	32.09
NiO	0.25	0.22	0.30	0.36	н. у. о.	н. у. о.
Сумма	97.52	99.92	96.74	98.96	98.08	98.09
Коэффициенты в формуле (<i>R</i> = 3)				Коэффициенты в формуле (<i>R</i> = 8)		
Ti	0.408	0.179	0.550	0.155	0.868	0.679
Si	—	—	—	—	2.412	2.569
Zr	—	—	—	—	0.019	—
Al	0.168	0.201	0.120	0.210	0.170	0.197
Cr	0.146	0.604	0.075	0.777	—	—
V	0.007	—	0.013	—	0.024	0.016
Fe ³⁺	0.863	0.837	0.692	0.702	1.210	1.292
Fe ²⁺	1.157	0.750	1.401	0.604	0.224	0.204
Mn	0.038	0.013	0.060	—	0.023	0.029
Mg	0.200	0.408	0.076	0.542	0.133	0.119
Ca	0.007	0.002	0.004	—	2.918	2.897
Ni	0.007	0.006	0.009	0.010	—	—
Сумма	3.000	3.000	3.000	3.000	8.000	8.000

Примечание. *R* — число катионов

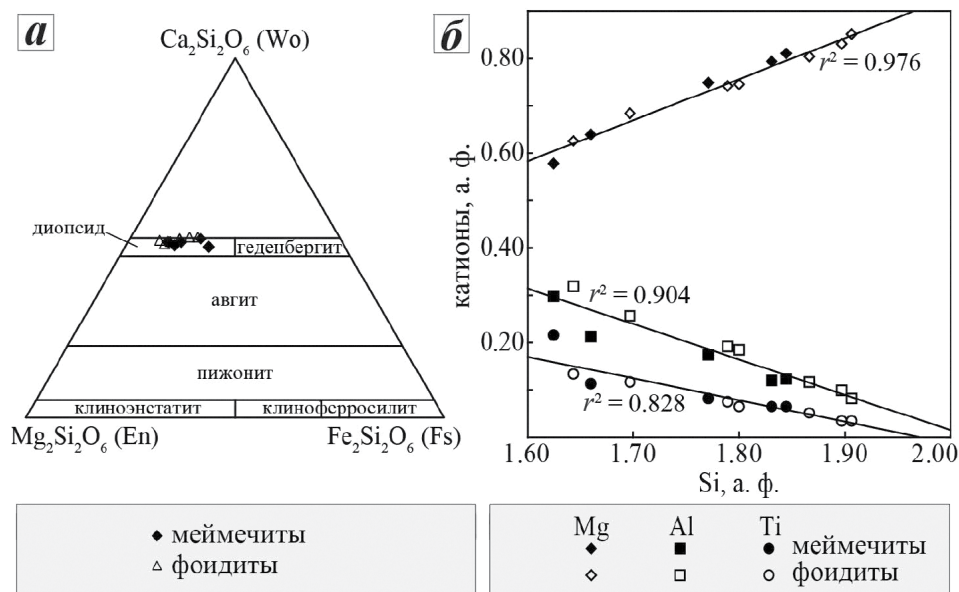


Рис. 8. Составы диопсида и минералов надгруппы шпинели из вулканических пород терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса.

а — положение точек, отвечающих составам диопсида на классификационной диаграмме (Morimoto, 1989); **б** — соотношения компонентов в составах диопсида. Составы диопсида из симплектитовых сростаний диопсид+магнетит (например, рис. 7, *з*) не показаны.

Fig. 8. Compositions of diopside and spinel supergroup minerals from volcanic rocks of the terrigenous-volcanogenic strata of the Kontozero complex.

Минералы надгруппы граната являются характерными минералами фойдитов, здесь их содержание достигает 10 об.%. Гранаты образуют мелкие (до 50 мкм в поперечнике) кристаллы в тесной ассоциации с титанитом, перовскитом и магнетитом (рис. 9, *а*). Химические составы минералов надгруппы граната представлены в табл. 4. Согласно номенклатуре (Grew et al., 2013), составы изученных минералов близки к границе между андрадитом и шорломитом. Один из них (табл. 4, ан. 5) отвечает шорломиту: $(\text{Ca}_{2.92}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 3.00}(\text{Ti}_{0.87}\text{Fe}^{3+}_{0.79}\text{Fe}^{2+}_{0.17}\text{Mg}_{0.13}\text{V}_{0.02}\text{Zr}_{0.02})_{\Sigma 2.00}(\text{Si}_{2.41}\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Al}_{0.17})_{\Sigma 3.00}$, а другой (табл. 4, ан. 6) соответствует андрадиту: $(\text{Ca}_{2.90}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Mn}_{0.03})_{\Sigma 3.00}(\text{Fe}^{3+}_{1.06}\text{Ti}_{0.68}\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Mg}_{0.12}\text{V}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Si}_{2.57}\text{Fe}^{3+}_{0.23}\text{Al}_{0.20})_{\Sigma 3.00}$.

Перовскит в меймечитах редок и образует ксеноморфные зерна размером до 30 мкм в поперечнике в мелкозернистой массе породы, а в фойдитах содержание перовскита достигает 5% объема породы. Здесь он находится или в виде симплектитовых сростаний с диопсидом (рис. 9, *б*) или входит в состав агрегатов зонального строения (от центра к периферии): Ti-магнетит → перовскит → титанит → андрадит-шорломит или перовскит → титанит → андрадит-шорломит (рис. 9, *а*). В химическом составе перовскита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 5$, мас.%): Nb_2O_5 0.38—0.57 (Nb 0.004—0.006 а. ф.), TiO_2 54.27—56.50 (Ti 0.950—0.982 а. ф.), ZrO_2 0.00—0.22 (Zr 0.000—0.003), Al_2O_3 0.00—0.32 (Al 0.000—0.009 а. ф.), Fe_2O_3 1.52—2.79 (Fe^{3+} 0.026—0.048 а. ф.), V_2O_3 0.29—0.64 (V 0.005—0.012 а. ф.), La_2O_3 0.00—0.59 (La 0.000—0.005 а. ф.), Ce_2O_3 1.53—1.92 (Ce 0.013—0.016 а. ф.), Nd_2O_3 0.00—0.57 (Nd 0.000—0.005 а. ф.),

CaO 36.69—38.61 (Ca 0.909—0.953 а. ф.), SrO 0.44—0.85 (Sr 0.006—0.011 а. ф.), Na₂O 0.00—0.89 (Na 0.000—0.040 а. ф.).

Титанит в меймечитах присутствует, главным образом, в составе серпентиновых или кальцитовых глобулей (рис. 9, в, з), образуя срастания мелких (до 30 мкм в поперечнике) клиновидных кристаллов в тесной ассоциации с ильменитом. В небольшом количестве титанит присутствует в основной массе меймечитов в виде округлых сростков мелких кристаллов. В фойдитах титанит входит в состав зональных срастаний с андрадитом-шорломитом, перовскитом, магнетитом (рис. 9, а) и фторапатитом. В химическом составе титанита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 4$, мас.%): Nb₂O₅ 0.05—1.03 (Nb 0.001—0.015 а. ф.), SiO₂ 30.07—31.47 (Si 0.986—1.042 а. ф.), TiO₂ 32.56—37.49 (Ti 0.811—0.924 а. ф.), ZrO₂ 0.00—1.99 (Zr 0.000—0.032 а. ф.), Al₂O₃ 0.58—1.33 (Al 0.023—0.052 а. ф.), Fe₂O₃ 1.79—3.99 (Fe³⁺ 0.044—0.099 а. ф.), Ce₂O₃ 0.00—0.68 (Ce 0.000—0.008 а. ф.), V₂O₃ 0.00—0.59 (V 0.000—0.016 а. ф.), CaO 25.82—28.15 (Ca 0.916—0.989 а. ф.), BaO 0.00—1.00 (Ba 0.000—0.013 а. ф.), Na₂O 0.00—0.91 (Na 0.000—0.058 а. ф.).

Ильменит установлен только в меймечитах, в фойдитах не обнаружен. Минерал обычно образует тонкие пластинки или удлинённые зерна в срастаниях с титанитом (рис. 9, з). В химическом составе титанита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 3$, мас.%): Nb₂O₅ 0.00—1.09 (Nb 0.000—0.012 а. ф.), TiO₂ 46.17—49.92 (Ti 0.871—0.967 а. ф.), SiO₂ 0.00—3.45 (Si 0.000—0.087 а. ф.), FeO 39.14—41.63 (Fe²⁺ 0.821—0.897 а. ф.), MnO 3.63—4.05 (Mn 0.086—0.079 а. ф.), MgO 1.84—2.52 (Mg 0.071—0.094 а. ф.), CaO 0.69—1.94 (Ca 0.019—0.052 а. ф.).

Флогопит в фойдитах образует скопления мелких (до 80 мкм в поперечнике) пластинок вокруг симплектитовых срастаний диопсида и магнетита (рис. 6, е). Такие срастания, как указано выше, образуются при замещении, иногда полном, вкрапленников оливина. Кроме того, отдельные пластинки флогопита присутствуют и в основной мелкозернистой массе фойдитов, и, как правило, в тесной ассоциации с диопсидом. Химические анализы флогопита из фойдитов представлены в табл. 5 (ан. 1—3).

В меймечитах флогопит образует мелкие (до 50 мкм в поперечнике) ксеноморфные зерна, расположенные в интерстициях диопсида и магнетита в основной массе породы (рис. 9, д). Флогопит в меймечитах в значительной степени подвергся вторичным изменениям: потере калия и увеличению содержания воды. Продукты такого изменения по химическому составу (табл. 5, ан. 5—10) наиболее близки к гидробиотиту $K(Mg, Fe^{2+})_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$ или вермикулиту $Mg_{0.7}(Mg, Fe, Al)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$.

Кальцит образует мелкие зерна, заполняющие округлые глобулы, расположенные в мелкозернистой массе меймечитов (рис. 6, а). Большинство глобулей состоят только из кальцита, но в некоторых присутствуют также титанит и серпентин (рис. 9, е). В фойдитах кальцит очень редок, обнаружено только несколько зерен размером менее 10 мкм в поперечнике в ассоциации с титанитом, андрадитом-шорломитом и фторапатитом. Химический состав кальцита ($n = 4$, мас.%): CaO 54.97—55.73, MgO 0.00—0.88, SrO 0.00—0.55 соответствует формуле $(Ca_{0.98-0.99}Mg_{0.00-0.02}Sr_{0.00-0.01})_{\Sigma 1.00}CO_3$.

Фторапатит — акцессорный минерал фойдитов, в меймечитах он не обнаружен. Минерал образует округлые или неправильной формы зерна в ассоциации с перовскитом (рис. 9, б), титанитом, андрадитом-шорломитом. Состав фторапатита мало изменчив. В образце КТ-33/1 он содержит примеси только стронция и кремния: состав (мас.%) P₂O₅ 40.95, SiO₂ 0.55, CaO 53.52, SrO 2.53, F 2.38, сумма 99.93 соответствует формуле

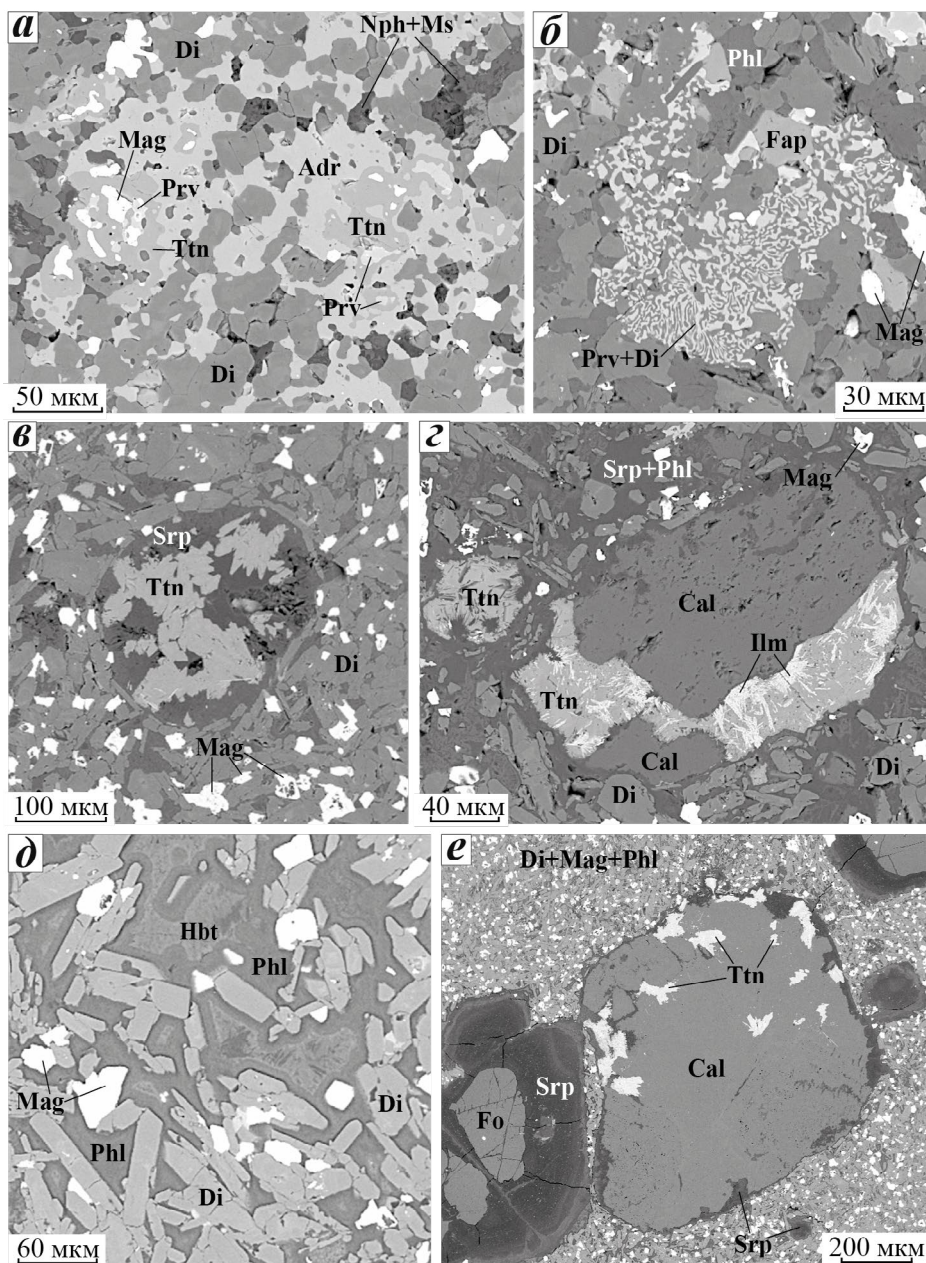


Рис. 9. Морфология и взаимоотношения минералов в вулканических породах терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса.

a — зональный агрегат титаносодержащих минералов (от центра к периферии): магнетит (Mag) — перовскит (Prv) — титанит (Ttn) — андрадит (Adr) в фойдите; *б* — симплектитовые сростания перовскита и диопсида (Di) в фойдите; *в* — кристаллы титанита (Ttn) в ассоциации с серпентином (Srp) в меймечите; *г* — сростания титанита и ильменита (Ilm) и кальцита (Cal) в меймечите; *д* — флогопит (Phl) и гидробиотит (Hbt) в интерстициях диопсида и магнетита в основной мелкозернистой массе меймечита. Изображения в обратно-рассеянных электронах. Fo — форстерит. *a* — образец КТ-33/1А; *б* — образец КТ-33/1; *в* — образец КТ-30/1; *г* — образец КТ-28/2; *д, e* — образец КТ-30/1-1.

Fig. 9. Morphology and relationships of minerals in volcanic rocks of the Kontozero complex.

Таблица 5. Окончание

Анализ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Образец	КТ-33/1	КТ-33/1А	КТ-33/1А	КТ-30/1	КТ-30/1—1	КТ-30/1—1	КТ-30/1—1	КТ-28/2	КТ-28/2	КТ-30/1
Порода	Меймичиты									
Минерал	Фонилиты			Гидробиотит(?)						
Mg	2.285	2.315	1.949	2.460	5.510	5.937	6.466	6.447	5.720	6.546
Сумма	7.000	7.000	7.000	7.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000	14.000
Ca	—	—	—	0.026	0.059	0.040	—	0.046	—	0.066
K	0.929	0.922	0.828	0.584	0.989	0.804	0.398	0.547	0.823	0.422
Na	0.040	0.043	0.018	—	—	—	—	—	—	—
Ba	—	0.019	0.128	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	0.969	0.984	0.974	0.610	1.048	0.844	0.398	0.593	0.823	0.488
F	0.203	0.191	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания. Кристаллохимические формулы флогопита (анализы 1—4):

- 1 — $(K_{0,93}Na_{0,04})_{\Sigma 0,97}(Mg_{2,29}Fe^{2+}_{0,44}Ti_{0,15}Al_{0,07}Fe^{3+}_{0,04}Mn_{0,01})_{\Sigma 3,00}(Si_{2,82}Al_{1,18})_{\Sigma 4,00}(OH_{1,80}F_{0,20})_{\Sigma 2,00}$;
- 2 — $(K_{0,92}Na_{0,04}Ba_{0,02})_{\Sigma 0,98}(Mg_{2,31}Fe^{2+}_{0,48}Ti_{0,17}Fe^{3+}_{0,03}Mn_{0,01})_{\Sigma 3,00}(Si_{2,82}Al_{1,13}Fe^{3+}_{0,05}(OH_{1,81}F_{0,19})_{\Sigma 2,00})_{\Sigma 2,00}$;
- 3 — $(K_{0,83}Ba_{0,13}Na_{0,02})_{\Sigma 0,98}(Mg_{1,95}Fe^{2+}_{0,78}Ti_{0,22}Al_{0,03}Mn_{0,02})_{\Sigma 3,00}(Si_{2,72}Al_{1,28})_{\Sigma 4,00}(OH)_{2,00}$;
- 4 — $(K_{0,58}Ca_{0,03})_{\Sigma 0,61}(Mg_{2,46}Fe^{2+}_{0,42}Fe^{3+}_{0,07}Ti_{0,05})_{\Sigma 3,00}(Si_{2,85}Al_{0,86}Fe^{3+}_{0,29})_{\Sigma 4,00}(OH)_{2,00}$.

(Ca_{4.88}Sr_{0.13})_{Σ5.01}(P_{2.95}Si_{0.05})_{Σ3.00}O₄F_{0.64} (Si + P = 3). В образце КТ-33/1А фторапатит содержит, кроме того, примеси редкоземельных элементов. Здесь состав фторапатита таков (мас.%): P₂O₅ 39.80, SiO₂ 1.23, La₂O₃ 0.45, Ce₂O₃ 0.75, Nd₂O₃ 0.35, CaO 52.44, FeO 0.32, SrO 2.52, F 2.65, сумма 100.51 соответствует формуле (Ca_{4.83}Sr_{0.13}Ce_{0.02}Fe²⁺_{0.02}La_{0.01}Nd_{0.01})_{Σ5.02}(P_{2.89}Si_{0.11})_{Σ3.00}O₄F_{0.72} (Si+P = 3).

Серпентин и хлорит являются вторичными минералами меймечитов, интенсивно замещающими вкрапленники форстерита (рис. 6, б, в) и зерна диопсида в основной массе породы (рис. 9, г). Иногда при таком замещении формируются полные серпентин-хлоритовые псевдоморфозы, повторяющие форму кристаллов форстерита. В ассоциации с серпентином постоянно присутствует пылевидная вкрапленность пентландита (рис. 6, в). Репрезентативные анализы серпентина и хлорита представлены в табл. 6. Характерными примесями в составе серпентина являются титан, кальций и никель (содержания этих примесей до 0.01 а. ф.), а в составе хлорита — титан (до 0.01 а. ф.), марганец (до 0.03 а. ф.) и калий (до 0.02 а. ф.).

Таблица 6. Химический состав (мас. %) серпентина и хлорита из пород Контозерского комплекса

Table 6. Chemical composition (wt %) of serpentinite and chlorite from rocks of the Kontozero complex

Анализ	1	2	3	4	5	6	7
Образец	КТ-30/1	КТ-30/1—1	КТ-28/2	КТ-28/2	КТ-28/2	КТ-30/1	КТ-30/1—1
Порода	Меймечит						
Минерал	Серпентин				Хлорит		
SiO ₂	44.50	44.32	44.06	40.37	33.10	33.12	34.18
TiO ₂	0.10	н. у. о.	0.19	0.13	0.10	0.13	0.10
Al ₂ O ₃	0.98	0.91	1.22	1.75	11.29	11.42	11.75
Cr ₂ O ₃	0.15	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.
MgO	36.15	36.24	34.26	32.00	23.80	24.20	26.49
FeO	3.90	4.04	4.69	11.22	18.13	18.40	14.20
MnO	н. у. о.	н. у. о.	н. у. о.	0.13	0.21	0.40	0.21
CaO	0.16	0.13	0.27	0.13	0.17	0.12	0.13
NiO	н. у. о.	н. у. о.	0.22	0.37	0.16	н. у. о.	0.29
K ₂ O	н. у. о.	н. у. о.	0.10	0.07	0.15	0.08	0.12
Сумма	85.94	85.64	85.01	86.17	87.11	87.87	87.47
Коэффициенты в формуле (O=5, OH=4, 14 отрицательных зарядов)				Коэффициенты в формуле (O=10, OH=8, 28 отрицательных зарядов)			
Si	2.099	2.099	2.111	1.994	3.369	3.345	3.387
Ti	0.004	—	0.007	0.005	0.008	0.010	0.007
Al	0.054	0.051	0.069	0.102	1.354	1.359	1.372
Cr	0.006	—	—	—	—	—	—
Mg	2.542	2.559	2.447	2.356	3.612	3.644	3.913
Fe ²⁺	0.154	0.160	0.188	0.464	1.543	1.554	1.177
Mn	—	—	—	0.005	0.018	0.034	0.018

Таблица 6. Окончание

Анализ	1	2	3	4	5	6	7
Образец	КТ-30/1	КТ-30/1—1	КТ-28/2	КТ-28/2	КТ-28/2	КТ-30/1	КТ-30/1—1
Порода	Меймечит						
Минерал	Серпентин				Хлорит		
Са	0.008	0.007	0.014	0.007	0.019	0.013	0.014
Ni	—	—	0.008	0.015	0.013	—	0.023
К	—	—	0.006	0.004	0.019	0.010	0.015
Сумма	4.867	4.875	4.851	4.952	9.956	9.970	9.927

Пентландит — вторичный минерал меймечитов, образующийся при серпентинизации вкрапленников форстерита. Мельчайшие зерна пентландита часто располагаются тонкими цепочками в массе серпентина, окружающего форстерит (рис. 6, *в*). Пентландит диагностирован по рентгеновскому энергодисперсионному спектру.

Мусковит — вторичный минерал фойдитов, замещающий нефелин. Мусковит образует агрегат мелких пластинчатых кристаллов, иногда полностью замещающий зерна нефелина (рис. 7, *д*). В химическом составе мусковита установлены следующие вариации содержаний элементов ($n = 3$, мас.%): Na_2O 0.00—0.14 (Na 0.000—0.018 а. ф.), Al_2O_3 38.02—38.15 (Al 2.956—2.966 а. ф.), SiO_2 45.17—45.48 (Si 2.979—3.000 а. ф.), K_2O 11.60—11.73 (K 0.976—0.987 а. ф.), CaO 0.00—0.26 (Ca 0.000—0.018 а. ф.), Fe_2O_3 0.70—0.94 (Fe^{3+} 0.035—0.047 а. ф.).

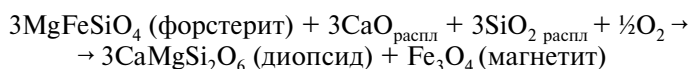
ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ ВУЛКАНИТОВ ТЕРРИГЕННО-ВУЛКАНОГЕННОЙ ТОЛЩИ

Литературные данные, содержащие петрографическую и/или петрохимическую характеристики вулканических пород самой нижней (рис. 1, *а, б*), терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса, довольно ограничены (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Сапрыкина и др., 1978). В разрезе толщи описаны покровы вулканитов порфировой структуры, в которых основная мелкозернистая масса сложена микролитами пироксена (диопсида), (титано)магнетита и вулканическим стеклом, а вкрапленники — либо пироксеном (диопсидом), либо оливином. Породы с вкрапленниками пироксена (диопсида) описаны под названием «авгититы», а породы, содержащие оливин в виде вкрапленников — под названиями «лимбургиты», «пикритовые порфириды» и «меймечиты». Последние три разновидности пород, согласно описаниям, приведенным в литературных источниках (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Сапрыкина и др., 1978), отличаются содержанием вкрапленников оливина. Бурение, проведенное в пределах контозерской кальдеры (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978), позволило установить пространственные соотношения между вулканическими породами в разрезе терригенно-вулканогенной толщи. Было установлено, что покровы лимбургитов залегают в нижней части разреза, а авгититы — преобладают в верхней (рис. 2). Положение в разрезе пикритовых порфиритов и меймечитов в литературе не уточняется, есть только информация о том, что эти породы встречаются редко (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971).

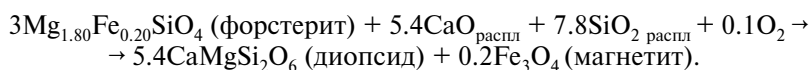
В 2022 г. при расчистке старых горных выработок авторами были обнаружены коренные выходы вулканических пород терригенно-вулканогенной толщи и отобраны образцы для данного исследования. Однако, при полевых наблюдениях не было точно установлено положение собранных образцов в общем разрезе толщи (рис. 2). Исследовав химический и минеральный составы этих образцов, мы попытались соотнести их с ранее описанными в разрезе терригенно-вулканогенной толщи лимбургитами и авгититами. Действительно, образцы КТ-28/2, КТ-30/1, КТ-30/1—1 по составу вкрапленников и основной массы соответствуют породам, описанным как «лимбургиты», а образцы КТ-33/1 и КТ-33/1А — отвечают «авгититам». По соотношению $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ (рис. 5) исследованные породы, а также ранее описанные в литературе авгититы и лимбургиты, очень близки и, согласно современной классификации магматических горных пород (Igneous rocks..., 2005), относятся к меймечитам и фойдитам. Образцы (КТ-28/2, КТ-30/1, КТ-30/1—1), содержащие вкрапленники оливина в мелкозернистой массе диопсида, магнетита, флогопита и раскристаллизованного вулканического стекла относятся к меймечитам (рис. 5, а, б). Образцы (КТ-33/1 и КТ-33/1А) с вкрапленниками диопсида в массе диопсида, магнетита и флогопита (присутствуют также перовскит, андрадит-шорломит и титанит) являются фойдитами (рис. 5, а).

Меймечиты образовались из наиболее богатого магнием и недосыщенного кремнеземом ультраосновного расплава в интервале температур 1505—1595 °С (табл. 1). Вкрапленники форстерита кристаллизовались в процессе подъема магмы: увеличение содержания кальция от центра к краю его зональных зерен (табл. 2, ан. 3, 4 и 6, 7) отражает переход от плутонической стадии кристаллизации к приповерхностным условиям (Simkin, Smith, 1970). Вариации значений коэффициентов распределения форстерит-расплав $K_D(\text{Fe-Mg})^{fo-liq}$ также указывают на кристаллизацию вкрапленников оливина при подъеме магмы. В случае, если форстерит равновесен с расплавом, значения $K_D(\text{Fe-Mg})^{fo-liq}$ должны находиться в интервале 0.30 ± 0.03 (Roeder, Emslie, 1970; Putirka, 2008). Для изученных образцов значения $K_D(\text{Fe-Mg})^{fo-liq}$, близкие к этому интервалу (0.22—0.26), получены для ядер зональных кристаллов (табл. 2; ан. 3, 6). При излиянии на поверхность происходила быстрая кристаллизация основной мелкозернистой массы меймечитов.

Фойдиты, залегающие в разрезе терригенно-вулканогенной толщи выше меймечитов [рис. 2, (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978)], кристаллизовались непосредственно после меймечитов, при более низкой температуре (1325—1330 °С; табл. 1). Предшествующая кристаллизация меймечитов привела к значительному уменьшению концентрации магния и увеличению содержания кремния и кальция в расплаве. В результате, наряду с вкрапленниками оливина, в фойдитах кристаллизовались вкрапленники диопсида. Ранее образованный оливин реагировал с расплавом с образованием симплектитовых сростаний диопсида и магнетита (рис. 6, з—е; рис. 7, з). Схематически реакцию между оливином и расплавом можно записать в следующем виде (компонент_{распл} означает присутствие компонента в расплаве):

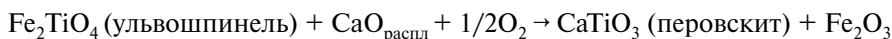


или, для форстерита, состав которого близок к составу вкрапленников в изученных породах:

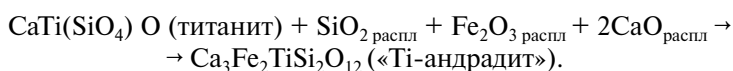
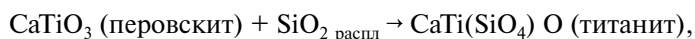


Симплектитовые сростания клинопироксена и магнетита довольно часто встречаются внутри зерен оливина из различных пород (Кухаренко и др., 1965; Moseley, 1984; Хисина, Лоренц, 2015). Такие сростания образуют тонкие ламели, которые располагаются параллельно оси (001) минерала-хозяина и образовались за счет перераспределения в нем примесных компонентов (Moseley, 1984; Ashworth, Chambers, 2000). Магнетитовые ламели (≤ 2 мкм в поперечнике) присутствуют и в изученном нами оливине из фойдитов (рис. 6, д). Образование пироксен-(магнетитовых) оторочек вокруг оливина в результате реакции оливина с расплавом также описано в литературе, но при этом образуется ортопироксен (энстатит) за счет протекания перитектической реакции: $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow (\text{Mg, Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (например, Cortés et al., 2006). Поскольку при изменении состава расплава в ряду меймечиты $\rightarrow$ фойдиты увеличивалась концентрация не только кремния, но и кальция, в фойдитах сформировались необычные диопсид-магнетитовые оторочки вокруг оливина.

Увеличение концентрации кремния и кальция при переходе от меймечитов к фойдитам привело к существенной смене ассоциаций титансодержащих минералов. В меймечитах основными концентраторами титана являются магнетит и ульвошпинель. В фойдитах разнообразие титансодержащих минералов возрастает, и они обычно собраны в сегрегации с зональностью от центра к периферии: обогащенный титаном магнетит («Ti-магнетит») $\rightarrow$ перовскит $\rightarrow$ титанит $\rightarrow$ андрадит/шорломит (рис. 9, а). Образование такой зональности можно представить в виде последовательности схематических реакций:



или



Таким образом, как и в случае замещающих форстерит диопсид-магнетитовых сростаний, увеличение разнообразия титансодержащих минералов и образование их зональных сегрегаций связаны с ростом концентрации кремния и кальция в расплаве при переходе от меймечитов к фойдитам.

При переходе от меймечитов к фойдитам суммарное количество железа остается неизменным (около 15 мас.%), но соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в фойдитах значительно выше, чем в меймечитах (табл. 1). Рост содержания Fe_2O_3 обусловлен кристаллизацией в более ранних породах (меймечитах) минералов, содержащих преимущественно двухвалентное железо (форстерита, диопсида, обогащенного титаном магнетита, ульвошпинели). Кроме того, увеличение соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ может быть связано с проявлением «alkali-ferric-iron» эффекта (Carmichael, Nicholls, 1967) из-за увеличения Na_2O и K_2O в фойдитовом расплаве. Увеличение соотношения $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в ряду меймечиты $\rightarrow$ фойдиты стало причиной понижения содержания титана в магнетите из фойдитов и образования титаном собственных фаз, таких как перовскит, титанит и гранат ряда андрадит-шорломит (рис. 9, а).

По нашим данным, вхождение титана в структуру диопсида связано с замещением по схеме $^{M1}Ti + ^{T2}Al \leftrightarrow ^{M1}Mg + ^{T2}Si$ (рис. 8, б). Поскольку растворимость титана в клинопироксенах растет с уменьшением давления (Sepp, Kunzmann, 2001), увеличение содержания титана от центра к краю зональных вкрапленников диопсида (рис. 7, б, в; табл. 3, анализы 4 и 5) в фойдитах отражает, по-видимому, переход от плутонической стадии кристаллизации к приповерхностным условиям. По этой же причине диопсид в мелкозернистой массе фойдитов содержит больше титана, чем диопсид вкрапленников (табл. 3).

Таким образом, исследованные вулканические породы терригенно-вулканогенной толщи Контозерского комплекса представлены меймечитами и фойдитами — породами порфировой структуры с вкрапленниками оливина и диопсида, соответственно. В последовательности пород меймечиты → фойдиты смена характера вкрапленников, а также ассоциации минералов титана обусловлены ростом концентраций CaO и SiO₂ и увеличением соотношения Fe₂O₃/FeO.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках темы FMEZ-2024-0008 (аналитические исследования) и при поддержке проекта РНФ № 21-47-09010 (полевые работы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Арзамасцев А. А., Арзамасцева Л. В., Беляцкий Б. В. Щелочной вулканизм инициального этапа палеозойской тектоно-магматической активизации северо-востока Фенноскандии: геохимические особенности и петрологические следствия // Петрология. **1998**. Т. 6. № 3. С. 316—336.

Арзамасцев А. А., Беа Ф., Беляцкий Б. В., Глазнев В. Н., Арзамасцева Л. В., Травин А. В., Монте-ре П. Палеозойские процессы плюм-литосферного взаимодействия в северо-восточной части Балтийского щита: длительность, объемы, условия магмогенерации / Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т. 2. Апатиты: Полиграф, **2002**. С. 104—145.

Арзамасцев А. А., Петровский М. Н. Щелочной вулканизм в Хибинской, Ловозерской и Контозерской кальдерах на Кольском полуострове, Россия // Вестник Мурманского государственного технического университета. **2012**. Т. 15. № 2. С. 277—299.

Балаганская Е. Г., Тиммерман М. Я., Лиферович Р. П., Кирнарский Ю. М. ⁴⁰Ar/³⁹Ar датирование флогопита из фоскорита Контозерского комплекса, Кольская щелочная карбонатитовая провинция, Балтийский щит / Геохимия магматических пород. М.: ГЕОХИ, **2002**. С. 16—17.

Бородин Л. С., Гладких В. С. Новые данные по петрографии и геохимии вулканогенных щелочных пород Контозерской свиты / Новые данные по геологии, минералогии и геохимии щелочных пород. М.: Наука, **1973**. С. 48—55.

Влодавец В. И. О двух новых месторождениях щелочных горных пород на Кольском полуострове // Доклады АН СССР. **1928**. С. 361.

Кириченко Л. А. О палеозойских осадочных и эффузивных породах Кольского полуострова // Материалы по геологии и полезным ископаемым северо-запада РСФСР. **1962**. № 3.

Кириченко Л. А. Контозерская серия каменноугольных пород на Кольском полуострова. Л.: Недра, **1970**, 110 с.

Кухаренко А. А., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М.: Недра, **1965**. 772 с.

Кухаренко А. А., Булах А. Г., Ильинский Г. А., Шинкарев Н. Ф., Орлова М. П. Металлогенические особенности щелочных формаций восточной части Балтийского щита // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей. **1971**. Т. LXXII. Вып. 2. С. 219—274.

Петровский М. Н., Савченко Е. А., Калачев В. Ю. Проблема образования эвдиалитсодержащих фонолитов Контозерского карбонатитового палеовулкана (Кольский полуостров) // ЗРМО. **2011**. Т. 140. № 3. С. 1—24.

Петровский М. Н. Ультращелочные эвдиалитовые фонолиты Контозерского карбонатитового палеовулкана (Кольский полуостров): геология, минералогия и геохимия // Вестник Кольского научного центра РАН. **2016**. № 3 (26). С. 27—43.

Петровский М. Н., Арзамасцев А. А., Травин А. В. Контозерский вулканоплутонический комплекс: интрузивные серии и их взаимоотношение с эффузивным магматизмом / Геохимия магматических пород. Материалы XXV семинара с участием стран СНГ. Школа «Щелочной магматизм Земли». СПб.-М., **2008**. С. 127—128.

Петровский М. Н., Савченко Е. Э. Ксеногенный материал в эвдиалитовых фонолитах Контозерского карбонатитового палеовулкана // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **2014**. № 11. С. 164—168.

Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: ВСЕГЕИ, **2009**. 200 с.

Попов А. С. К вопросу о палеозойском вулканизме Кольского полуострова // Доклады АН СССР. **1967**. Т. 174. № 1.

Пятенко И. К., Осокин Е. Д. Геохимические особенности Контозерского карбонатитового палеовулкана на Кольском полуострове // Геохимия. **1988**. № 5. С. 723—737.

Пятенко И. К., Сапрыкина Л. Г. О находке карбонатитовых лав и пирокластов в палеозойской осадочно-вулканической толще района Контозера на Кольском полуострове // Доклады АН СССР. **1976**. Т. 229. № 4. С. 919—921.

Пятенко И. К., Сапрыкина Л. Г. Петрологические особенности щелочных базальтоидов и вулканических карбонатитов Русской платформы / Петрология и петрохимия рудоносных магматических формаций. М.: Наука, **1981**. С. 233—255.

Хисина Н. Р., Лоренц К. А. Дегидрогенизация как механизм образования ориентированных шпинель-пироксеновых симплектитов и магнетит-гематитовых включений в оливинах земного и внеземного происхождения // Петрология. **2015**. Т. 23. № 2. С. 195—208.

Mineral Association of the Terrigenous-Volcanogenic Strata of the Kontozero Volcano-Plutonic Complex (Kola Peninsula, Russia)

N. I. Zabavchik, J. A. Mikhailova*, Ya. A. Pakhomovsky

Geological Institute, Federal Research Centre Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

**e-mail: j.mikhailova@ksc.ru*

The article presents the results of a study of mineral assemblages in effusive rocks (meimechite and foidites) of the terrigenous-volcanogenic stratum of the Kontozero volcano-plutonic complex. The earliest rock, meimechite, was crystallized in the temperature range 1505—1595 °C and consist of the diopside + magnetite + phlogopite matrix with olivine (Fo_{84–92}) phenocrysts; accessory minerals are ulvöspinel, chromite, titanite, ilmenite, and calcite. The meimechite formation led to a significant decrease in the MgO concentration and an increase in SiO₂ and CaO contents and Fe₂O₃/FeO ratio in the magmatic melt, which determined the nature of the mineral assemblages in foidites. These rocks followed meimechite and formed at temperatures of 1325—1330 °C. In foidites, diopside crystallized in the form of phenocrysts, and previously

formed olivine reacted with the melt to form symplectite intergrowths of diopside and magnetite. An increase in SiO_2 and CaO contents as well as $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ ratio in the sequence meimechite $\rightarrow$ foidites led to a change in the assemblage of titanium-bearing minerals. In foidites, the diversity of such minerals increases; they form zonal segregations in which, from core to rim, minerals replace each other in the following sequence: magnetite $\rightarrow$ perovskite $\rightarrow$ titanite $\rightarrow$ andradite (shorlomite).

Keywords: Kontozero complex, ultramafic rocks, olivine, magnetite

REFERENCES

- Arzamastsev A. A., Arzamastseva L. V., Belyatsky B. V. Alkaline volcanism of the initial stage of Paleozoic tectono-magmatic activation of the northeast of Fennoscandia: geochemical features and petrological consequences. *Petrology*. **1998**. Vol. 6. N 3. P. 316—336 (in Russian).
- Arzamastsev A. A., Bea F., Belyatsky B. V., Glaznev V. N., Arzamastseva L. V., Travin A. V., Montere P. Paleozoic processes of plume-lithosphere interaction in the north-eastern part of the Baltic Shield: duration, volumes, conditions of magma generation. In: *Geology and minerals of the Kola Peninsula*. Vol. 2. Apatity: Polygraph. **2002**. P. 104—145 (in Russian).
- Arzamastsev A. A., Bea F., Glaznev V. N., Arzamastseva L. V., Montere P. Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian J. Earth Sci.* **2001**. Vol. 3. N 1. P. 1—32.
- Arzamastsev A. A., Petrovsky M. N. Alkaline volcanism in the Kola Peninsula, Russia: Paleozoic Khibiny, Lovozero and Kontozero calderas. *Proc. MSTU*. **2012**. Vol. 15. N 2. P. 277—299 (in Russian).
- Ashworth J. R., Chambers A. D. Symplectic reaction in olivine and the controls of intergrowth spacing in symplectites. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. N 2. P. 285—304.
- Balaganskaya E. G., Timmerman M. Ya., Liferovich R. P., Kirnarsky Yu. M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of phlogopite from phoscorite of the Kontozersky complex, Kola alkaline carbonatite province, Baltic shield. In: *Geochemistry of igneous rocks*. Moscow: GEOKHI, **2002**. p. 16—17 (in Russian).
- Borodin L. S., Gladikh V. S. New data on the petrography and geochemistry of volcanogenic alkaline rocks of the Kontozero suite. In: *New data on the geology, mineralogy and geochemistry of alkaline rocks*. Moscow: Nauka, **1973**. P. 48—55 (in Russian).
- Carmichael I. S. E., Nicholls J. Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. *J. Geophys. Res.* **1967**. Vol. 72. N 18. P. 4665—4687.
- Cortés J. A., Wilson M., Condliffe E., Francalanci L. The occurrence of forsterite and highly oxidizing conditions in basaltic lavas from Stromboli volcano, Italy. *J. Petrol.* **2006**. Vol. 47. N 7. P. 1345—1373.
- Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaijff D. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos*. **2005**. Vol. 85. N 1—4. P. 48—75.
- Fomina E. N., Kozlov E. N., Bazai A. V. Factor analysis of XRF- and XRPD-data on the case study of the rocks of the Kontozero carbonatite complex (NW Russia). Part I: Algorithm. *Crystals*. **2020**. N 10. P. 874.
- Grew E. S., Locock A. J., Mills S. J., Galuskin I. O., Galuskin E. V., Hålenius U. Nomenclature of the garnet supergroup. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. N 4. P. 785—811.
- Gündüz M., Asan K. PetroGram: An excel-based petrology program for modeling of magmatic processes. *Geoscience Frontiers*. **2021**. Vol. 12. N 1. P. 81—92.
- Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms (Recommendations of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks): Second edition*. Ed. by R. W. Le Maitre. N.Y.: Cambridge University Press, **2005**. 236 p.

Khisina N. R., Lorenz C. A. Dehydrogenation as the mechanism of formation of the oriented spinel-pyroxene symplectites and magnetite-hematite inclusions in terrestrial and extraterrestrial olivines. *Petrology*. **2015**. Vol. 23. N 2. C. 195—208 (in Russian).

Kirichenko L. A. On Paleozoic sedimentary and effusive rocks of the Kola Peninsula. In: *Materials on the geology and mineral resources of the northwest of the RSFSR*. **1962**. N 3 (in Russian).

Kirichenko L. A. Kontozero series of carboniferous rocks on the Kola Peninsula. Leningrad: Nedra, **1970**. 110 p. (in Russian).

Kozlov E. N., Fomina E. N., Khvorov P. Factor analysis of XRF- and XRPD-data on the example of the rocks of the Kontozero Carbonatite Complex (NW Russia). Part II: Geological Interpretation. *Crystals*. **2020**. N 10. P. 873.

Kozlov E. N., Fomina E. N., Reutsky V. N., Sidorov M. Y. Sulfur isotopic composition of sulfides and sulfates from rocks of carbonatite complexes of the Devonian Kola alkaline province. *Geochem. Int.* **2024**. Vol. 62. N 6. P. 561—573.

Kukhareenko A. A., Bulakh A. G., Ilyinsky G. A., Shinkarev N. F., Orlova M. P. Metallogenic features of alkaline formations of the eastern part of the Baltic Shield. *Proc. Leningrad Soc. Naturalists*. **1971**. Vol. LXXII. N 2. P. 219—274 (in Russian).

Kukhareenko A. A., Orlova M. P., Bulakh A. G., Bagdasarov E. A., Rinskaya-Korsakova O. M., Nefedov E. I., Ilyinsky G. A., Sergeev A. S., Abakumova B. N. Caledonian complex of ultrabasic, alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and North Karelia (geology, petrology, mineralogy and geochemistry). Moscow: Nedra, **1965**. 772 p. (in Russian).

Le Bas M. J. IUGS Reclassification of the high-Mg and picritic volcanic rocks. *J. Petrol.* **2000**. Vol. 41. N 10. P. 1467—1470.

Martins T., Chakhmouradian A. R., Medici L. Perovskite alteration in kimberlites and carbonatites: the role of kassite, $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Physics Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 473—484.

Morimoto N. Nomenclature of pyroxenes. *Miner. J.* **1989**. Vol. 14. N 5. P. 198—221.

Moseley D. Symplectic exsolution in olivine. *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. N 1—2. P. 139—153.

Petrographic Code of Russia. Magmatic, metamorphic, metasomatic, impact formations. Saint Petersburg: VSEGEI, **2009**. 200 p. (in Russian).

Petrovsky M. N. Ultra-alkaline eudialyte phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano (Kola Peninsula): Geology, mineralogy and geochemistry. *Bull. Kola Sci. Center RAS*. **2016**. N 3 (26). P. 27—43 (in Russian).

Petrovsky M. N., Arzamastsev A. A., Travin A. V. Kontozero volcanoplutonic complex: intrusive series and their relationship with effusive magmatism. In: *Geochemistry of igneous rocks. School "Alkaline magmatism of the Earth"*. Saint Petersburg, Moscow, **2008**. P. 127—128 (in Russian).

Petrovsky M. N., Savchenko Y. E. Xenogenic material in eudialyte phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano. *Proc. Fersman Sci. Session Geol. Inst. KSC RAS*. **2014**. N 11. P. 164—168 (in Russian).

Petrovsky M. N., Savchenko Y. E., Kalachev V. Yu. Problem of formation of eudialyte-containing phonolites of the Kontozero carbonatite paleovolcano (Kola Peninsula). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. Vol. 140. N 3. P. 1—24 (in Russian).

Popov A. S. On the issue of Paleozoic volcanism of the Kola Peninsula. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1967**. Vol. 174. N 1 (in Russian).

Putirka K. D. Thermometers and barometers for volcanic systems. Minerals, inclusions and volcanic processes. *Rev. Miner. Geochem.* **2008**. Vol. 69. P. 61—120.

Pyatenko I. K., Osokin E. D. Geochemical features of the Kontozero carbonatite paleovolcano on the Kola Peninsula. *Geochemistry*. **1988**. N 5. P. 723—737 (in Russian).

Pyatenko I. K., Saprykina L. G. On the discovery of carbonatite lavas and pyroclasts in the Paleozoic sedimentary-volcanic strata of the Kontozero region on the Kola Peninsula. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1976**. Vol. 229. N 4. P. 919—921 (in Russian).

Pyatenko I. K., Saprykina L. G. Petrological features of alkaline basaltoids and volcanic carbonatites of the Russian platform. In: *Petrology and petrochemistry of ore-bearing igneous formations*. Moscow: Nauka, **1981**. P. 233—255 (*in Russian*).

Roeder P. L., Emslie R. F. Olivine-liquid equilibrium. *Contrib. Miner. Petrol.* **1970**. Vol. 29. N 4. P. 275—289.

Sepp B., Kunzmann T. The stability of clinopyroxene in the system CaO—MgO—SiO₂—TiO₂ (CMST). *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. N 3. P. 265—270.

Simkin T., Smith J. V. Minor-element distribution in olivine. *J. Geol.* **1970**. Vol. 78. N 3. P. 304—325.

Vlodavets V. I. About two new deposits of alkaline rocks on the Kola Peninsula. *Doklady Earth Sci.* **1928**. P. 361 (*in Russian*).

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ПУРПУРИТ ИЗ СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОЛМОЗЕРО, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ

© 2024 г. Д. чл. Л. М. Лялина¹, *, Е. А. Селиванова¹, д. чл. А. А. Золотарев (мл.)²,
д. чл. Е. Э. Савченко¹, д. чл. А. А. Компанченко¹

¹ Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербурге, 199034 Россия

*e-mail: l.lyalina@ksc.ru

Поступила в редакцию: 31.07.2024

После доработки: 09.10.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

По результатам комплексного изучения пурпурита $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$ из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров, методами порошковой рентгенографии, электронной микроскопии, монокристалльной рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, получены данные о морфологии и ассоциации минерала, его химическом составе и кристаллической структуре. Пурпурит обычен в виде тонкозернистых агрегатов (присыпок) на сподумене, литиофилите, а также в составе сложных смесей вторичных минералов, выполняющих кавернозные полости в пегматите. Колмозерский пурпурит характеризуется высоким содержанием железа, его состав с отношением $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) \approx 0.55$ близок к границе с изоморфным ему гетерозитом $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)$. Спектр комбинационного рассеяния света пурпурита не содержит полосы О-Н колебаний и сходен с опубликованными данными для гетерозита. Кристаллическая структура природного пурпурита расшифрована впервые в настоящей работе. Пурпурит ромбический, пр. гр. *Pbnm*, параметры элементарной ячейки: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4)$ Å, $V = 271.79(3)$ Å³, $R_1 = 2.42\%$. В основе кристаллической структуры пурпурита лежат слои из вершиносвязанных октаэдров $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$, соединенные друг с другом через PO_4 тетраэдры. Октаэдры $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ сильно искажены.

Ключевые слова: пурпурит, кристаллическая структура, группа трифилина, сподуменные пегматиты, Колмозерское месторождение, Кольский полуостров, Арктика

DOI: 10.31857/S0869605524050061, **EDN:** PCENQI

ВВЕДЕНИЕ

Сведения о первой находке в Северной Каролине, США, пурпурита $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$, минерала группы трифилина, опубликованы в 1905 году (Graton, Schaller, 1905). Минерал оказался довольно редким. Наибольшей известностью пользуются месторождения США (Palache et al., 1951, Shigley, Brown, 1985), Намибии (Keller, 1991, von Bezings, 2007, von Bezings et al., 2016) и Австралии (Simpson, 1928, Jacobson et al., 2007).

К указанным на вебсайте www.mindat.org месторождениям пурпурита следует относиться с осторожностью, поскольку часто минерал диагностировался только

макроскопически, по характерному цвету — от темно-фиолетового до фиолетово-красного (лат. *purpura* — фиолетово-красный), либо по косвенным признакам (оптические характеристики, ассоциация минералов). Исходя из внешнего облика, пурпурит легко спутать с гетерозитом $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)$, образующим с ним непрерывный изоморфный ряд.

Группа трифилина объединяет фосфаты оливинового типа с общей формулой $M1M2\text{TO}_4$, где $M1 = \square, \text{Na}, \text{Li}$ и $M2 = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ — катионы в октаэдрической координации, а Т — тетраэдрически координированный катион P^{5+} . Принятые Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Commission on New Minerals Nomenclature and Classification, CNMNC IMA) критерии выделения минеральных видов в группе трифилина основаны на правиле 50 % (Lyalina et al., 2023). Сиклерит — промежуточный вид ряда пурпурит $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$ — литиофилит $\text{LiMn}^{2+}(\text{PO}_4)$, дискредитирован. В связи с этим ранее опубликованные данные об образцах «сиклерита», в которых содержание лития составляет менее 0.5 атома на формулу (а. ф.), теперь соответствуют пурпуриту.

Кристаллическое строение и кристаллохимия минералов группы трифилина подробно рассмотрены в работах (Losey et al., 2004; Hatert et al., 2012, и ссылки в них). Что касается пурпурита, до настоящего времени кристаллическая структура была определена лишь для его синтетического аналога состава $(\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{1.0}\text{PO}_4$ (Yamada et al., 2006). На вебсайте www.mindat.org приведена ссылка на работу Бьорлинга и Вестгрена (Björling, Westgren, 1938) как на статью, посвященную кристаллической структуре пурпурита, но это ошибочно, поскольку ее авторами был изучен гетерозит (с $\text{Fe} > \text{Mn}$). Отсутствие структурных данных для природного пурпурита, представителя фосфатов оливинового структурного типа, считающихся одними из наиболее эффективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (Fehr et al., 2007; Hatert, 2012; Yakubovich et al., 2020, и ссылки в них), определило актуальность его кристаллохимического изучения.

В образцах «феррисиклерита» (соответствует гетерозиту по действующей номенклатуре группы трифилина) П. Фонтан с соавторами (Fontan et al., 1976) установили присутствие 1.2—1.5 мас. % воды, которую связывают с замещением $(\text{PO}_4)^{3-}$ на (ОН)-группы. Согласно данным (Libowitzky et al., 2012) минералы ряда трифилин-литофилит могут содержать до 3.7 wt. ppm H_2O . По мнению этих исследователей, геометрически и кристаллохимически правдоподобная модель расположения точечного дефекта ОН-групп может быть получена из предположения наличия вакансий в катионной подрешетке — в позиции $M1$ (литий) и/или Т (фосфор) (Libowitzky et al., 2012). Для пурпурита изоморфизм по схеме $\text{Li} \leftrightarrow \square$, является обязательным, а вакансии V_{M1} составляют от 0.5 до 1.0 а. ф. Следовательно, определение «воды» в составе минерала становится актуальным.

В настоящей работе приведены результаты исследования пурпурита, обнаруженного авторами в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТОВ КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ТРИФИЛИНА В НИХ

Пурпурит изучен в образцах сподуменовых пегматитов Колмозерского литиевого месторождения на Кольском полуострове (рис. 1, а). Дайки, жилы и линзовидные тела

сподуменных пегматитов залегают в метагаббро-анортозитах массива Патчемварек (рис. 1, б). В качестве родительских пород для этих пегматитов рассматриваются турмалин-мусковитовые граниты, крупное тело которых располагается в 20 км от месторождения, в районе оз. Лица (рис. 1, а).

Зональность в строении сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения проявлена слабо. Исследователи сходятся в выделении трех основных типов агрегатов, сменяющих друг друга от контактов жил к центру — аплитовая оторочка мелкозернистого строения, среднезернистый кварц-мусковит-полевошпатовый пегматит и крупно- и гигантозернистый кварц-сподумен-полевошпатовый пегматит, однако оценки их объемов существенно разнятся (Гордиенко, 1970; Морозова, 2018). Кварцевое ядро установлено в единственном случае, в керне буровой скважины (Морозова, 2018). В зоне среднезернистого пегматита широко развиты агрегаты сахаровидного альбита («вторичные аплиты»), обычно образующие тонкие прожилки и мелкие гнезда. При значительном проникновении вглубь пегматитовых тел вторичные аплиты приобретают жилоподобную форму с нечеткими границами, достигая мощности 0.5—1.2 м (Гордиенко, 1970).

Породообразующие минералы представлены кварцем, альбитом, сподуменом, микроклином, мусковитом. Из второстепенных и аксессуарных наиболее распространены представители групп апатита, гранатов, колумбита и трифилина, а также берилл. Образование Li(Fe, Mn)-фосфатов группы трифилина наряду с фосфатами группы апатита обусловлено геохимической спецификой сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения, а именно дефицитом кальция при высоком содержании лития и фосфора в этих породах.

Подробно вопросы геологии, геохимии, геохронологии, минералогии и рудоносности пегматитов Колмозера рассмотрены в опубликованных работах (Соседко, 1961; Гордиенко, 1970; Kudryashov, Mokrushin, 2011; Badanina et al., 2015; Морозова, 2018; Kudryashov et al., 2020; Morozova et al., 2021, 2022, и ссылки в них).

По оценке А. Ф. Соседко (Соседко, 1961), пурпурит широко распространен в пегматитах с литиевой минерализацией района Колмозеро-Воронья, но встречается в небольших количествах. Пурпурит был отмечен практически во всех зонах этих пегматитов, где ассоциирует со сподуменом, альбитом, бериллом и кварцем. Крупные выделения минерала, достигающие 10 см в поперечнике, имеют черный цвет с фиолетовым оттенком на плоскостях спайности, фиолетовую или темно-вишневую черту.

Нашими исследованиями были выявлены и изучены три морфологические разновидности крупнокристаллических (более 0.5 мм) индивидов Li(Fe, Mn)-фосфатов в пегматитах Колмозерского месторождения (Лялина и др., 2020, 2021). В рамках принятой классификации и номенклатуры группы трифилина (Lyalina et al., 2023) они диагностированы как (рис. 2): литиофилит — светлая и бурая разновидности с эмпирическими формулами $(\text{Li}_{0.91}\square_{0.09})_{1.00}(\text{Mn}^{2+}_{0.62}\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.09}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01})_{1.06}\text{P}_{1.00}\text{O}_4$ и $(\text{Li}_{0.63}\square_{0.37})_{1.00}(\text{Mn}^{2+}_{0.65}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Mn}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{1.05}(\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_{1.00}\text{O}_4$, соответственно, и гетерозит — черная разновидность состава $(\square_{0.58}\text{Li}_{0.42})_{1.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.50}\text{Mn}^{2+}_{0.44}\text{Mn}^{3+}_{0.08}\text{Mg}_{0.02}\text{Ca}_{0.01})_{1.05}\text{P}_{1.00}\text{O}_4$. Таким образом, крупнокристаллический черный гетерозит из сподуменных пегматитов Колмозерского месторождения имеет в химическом составе значительное количество лития при соотношении железа и марганца близком к 1:1.

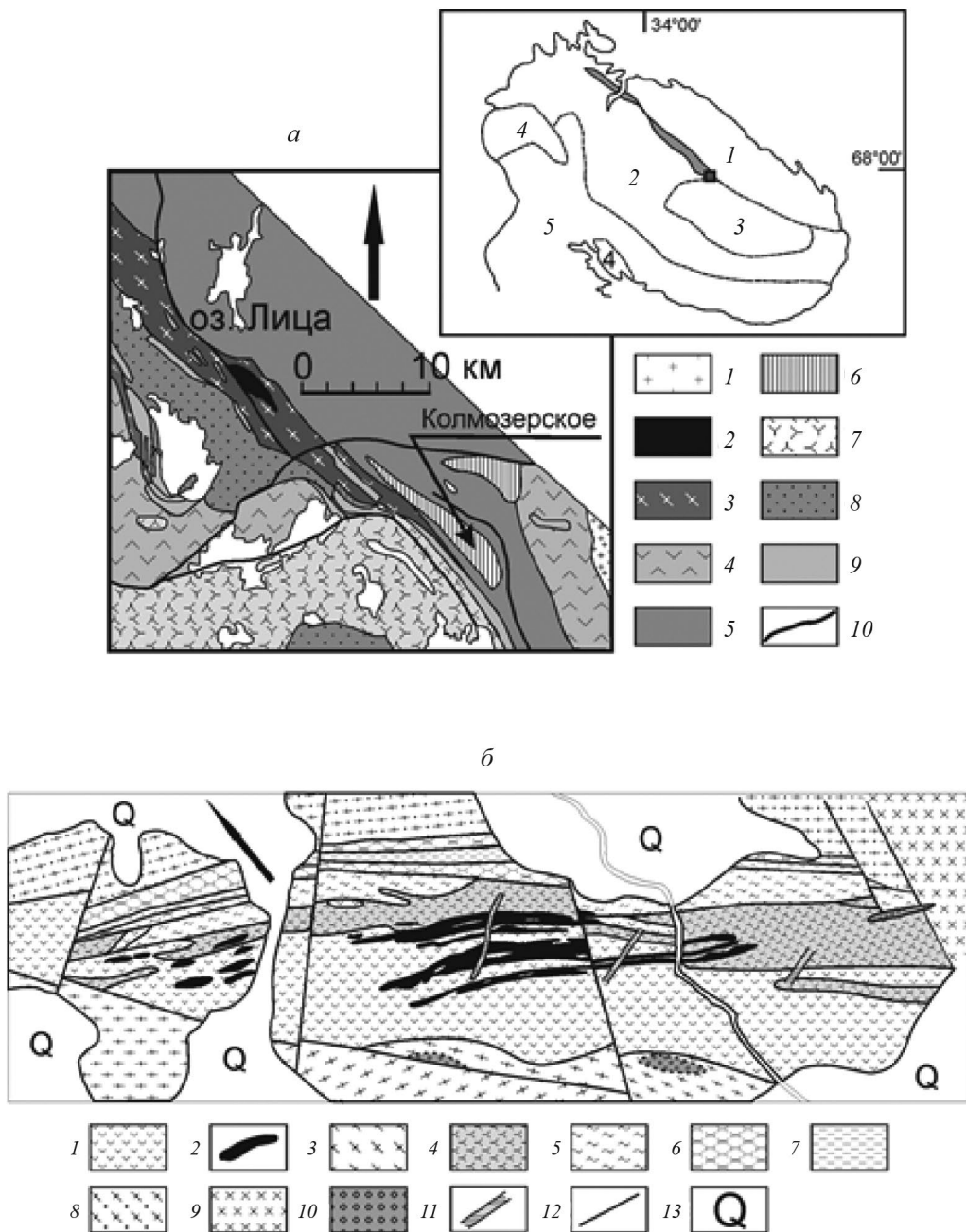


Рис. 1. (а) Расположение Колмозерского литиевого месторождения в пределах зоны Колмозеро-Воронья. Фрагмент геологической карты-схемы зоны Колмозеро-Воронья с упрощениями по (Пожиленко и др., 2002). 1 — микроклиновые лейкограниты, 2 — турмалиновые граниты, 3 — гранат-биотитовые и биотитовые гнейсы, гранат-кианит (андалузит)-биотитовые, гранат-кианит-ставролитовые сланцы гнейсо-сланцевого комплекса, 4 — кварцевые мондиориты и кварцевые диориты, 5 — плагиомикроклиновые граниты и гранит-мigmatиты, 6 — габбро-анортозиты, амфиболиты и хлоритовые сланцы по ним, 7 — щелочные граниты и метасоматиты по ним, 8 — амфибол-биотитовые, биотитовые, мусковит-биотитовые гнейсы и сланцы лептитового комплекса, гнейсы лебяжинской свиты Кейв, 9 — амфиболиты с реликтами

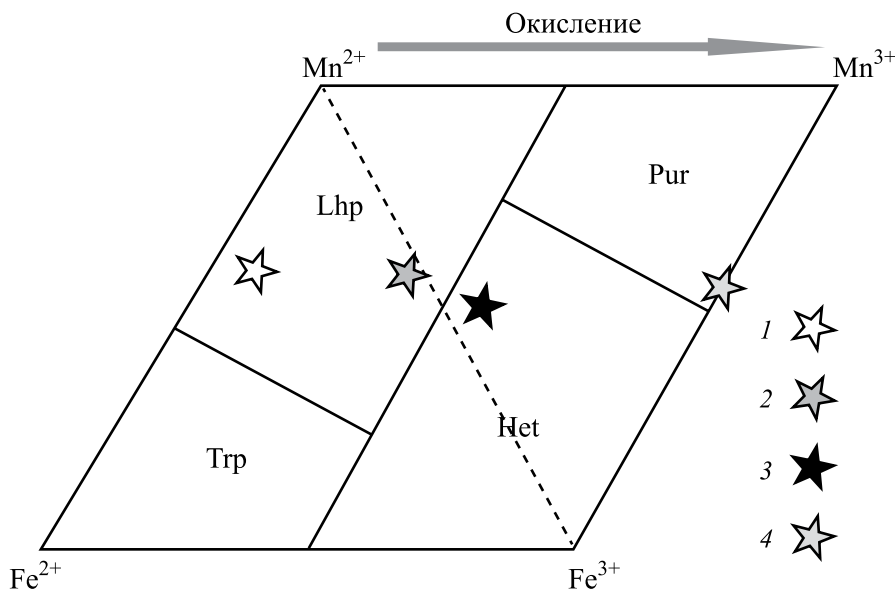


Рис. 2. Фигуративные точки составов минералов группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения, Кольский полуостров: 1, 2 — светлый и бурый литиофилит, соответственно, 3 — гетерозит, 4 — пурпурит.

Fig. 2. Composition of tripohylite group minerals from Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russia: 1, 2 — lithiophilite, 3 — heterosite, 4 — purpurite.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все диагностированные макроскопически по характерному бордово-фиолетовому цвету образцы предполагаемого пурпурита были подтверждены порошковыми рентгенографическими исследованиями (метод Дебая-Шерера), выполненными на аппарате УРС-1 при напряжении 40 кВ и токе 16 мА в камере РКУ-114.7 мм на $\text{FeK}\alpha$ -излучении. Из наиболее однородных агрегатов этой коллекции было отобрано вещество для исследования структуры и химического состава.

Монокристалльная съемка отобранного образца пурпурита проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy S, оснащенный микрофокусным источником

←

ультраосновных (коматиитовых) и основных метавулканитов, шаровые лавы, железистые кварциты амфиболитового комплекса, 10 — тектонические нарушения. На врезке — зона Колмозеро-Воронья (серое) на структурной схеме Кольского региона и участок геологической схемы района Колмозерского месторождения (квадрат). Цифрами обозначены: 1 — Мурманский блок, 2 — Кольско-норвежский блок, 3 — Кейвский блок, 4 — Лапландский гранулитовый пояс, 5 — Беломорский подвижный пояс.

(б) Геологическая схема Колмозерского месторождения по (Быховский, Потанин, 2009).

1 — габбро-анортозиты, 2 — пегматиты, 3 — ставролит-гранат-биотитовые гнейсы и сланцы, 4 — биотитовые плагиогнейсы и сланцы с холмквиститом и хлоритом, биотит-амфиболовые и гранат-амфиболовые гнейсы, мономинеральные амфиболиты, 5 — кварц-хлоритовые и ставролит-антофиллит-хлоритовые сланцы, 6 — плагиоамфиболиты, 7 — биотитовые плагиогнейсы, 8 — олигоклазовые гнейсо-граниты, 9 — амфибол-биотитовые гранодиориты, 10 — метаконгломераты, 11 — диабазы, 12 — разломы, 13 — четвертичные отложения.

Fig. 1. The location of the Kolmozero lithium deposit within the Kolmozero-Voronya zone (a) and geological scheme of deposit (b).

PhotonJet (50 кВ, 1 мА) и детектором рентгеновских лучей HyPix-6000HE, с использованием монокроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности были скорректированы с использованием программного комплекса CrysAlisPro (CrysAlisPro, Agilent Technologies, версия 1.171.41.104a). Там же была введена поправка на поглощение: эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK.

Химический состав минерала был изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450, оснащенного системой микроанализа AZtecLive Advanced Ultim Max 100. Непосредственного измерения содержания лития не проводилось, его оценку получили по данным монокристалльного рентгеноструктурного метода (Single Crystal X-Ray Diffraction, SCXRD), исходя из заселенности позиции $M1$. Такой подход основан на хорошей сходимостью содержаний лития, определенных с помощью вторично-ионной масс спектрометрии (Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS) и SCXRD (Hatert et al., 2012).

КР-спектроскопическое исследование пурпурита из Колмозерского месторождения выполнено в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты) с использованием спектрометра EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенного с оптическим микроскопом Olympus BX-43. КР-спектры регистрировались на неориентированных полированных зернах минерала, смонтированных в шайбу из эпоксидной смолы. Мощность возбуждающего лазера с длиной волны 532 нм составляла 40 % от максимальных 18 мВт, диаметр лазерного пятна около 2 мкм, диапазон регистрации $150\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, спектральное разрешение $5\text{--}8 \text{ см}^{-1}$, объектив микроскопа 100х (NA 0.8), время экспозиции — 500 миллисекунд, число повторений — 200, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

При обработке полученных данных (поиске максимальных значений частот рамановских полос, выполнении разложения по Гауссу) использовалась программа Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Морфология пурпурита в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения

Пурпурит обычен в виде присыпок — тонкозернистых (зерна менее 0.1 мм), порошковатых агрегатов, темного бордово-фиолетового цвета, образующих участки/пятна разной формы на поверхности индивидов и плоскостях спайности литиофилиита, сподумена, на контактах кристаллов сподумена и кварц-мусковит-полевошпатового агрегата в крупно- и среднезернистом пегматите. Линейные размеры таких пятен на плоскости не превышают 4 мм.

Подобные порошковатые агрегаты пурпурита, размером до 2 мм, присутствуют в крайне неоднородных, местами кавернозных агрегатах вторичных минералов, сложенных смектитами (нонtronит?), гематитом, и содержащих реликты фторапатита, спессартина, гетерозита, литиофилиита.

Кристаллическая структура пурпурита

Пурпурит, как и остальные представители группы трифилина, имеет оливниновый тип структуры. Минерал ромбический, пр. гр. $Pbnt$, параметры элементарной ячейки: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4) \text{ \AA}$, $V = 271.79(3) \text{ \AA}^3$. Кристаллическая структура пурпурита была решена методом Intrinsic Phasing и уточнена до $R_1 = 0.0242$ для 711 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$ с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick,

2015), инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Координаты и параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 2 и 3. Основные межатомные расстояния (Å) представлены в табл. 4.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пурпурита

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters for purpurite

Пр. гр.	<i>Pbnm</i>
<i>a</i> , Å	4.7783(3)
<i>b</i> , Å	9.7417(5)
<i>c</i> , Å	5.8388(4)
<i>V</i> , Å ³	271.79(3)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} (мг/мм ³)	3.664
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	5.239
<i>F</i> (000)	288.0
Диапазон значений 2Θ , °	8.368—76.344
Диапазон значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-8 \leq h \leq 8, -16 \leq k \leq 16, -9 \leq l \leq 9$
Всего рефлексов	5051
Всего независимых рефлексов	765 [$R_{\text{int}} = 0.0598$, $R_{\text{sigma}} = 0.0259$]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	765/0/34
<i>S</i>	1.082
R_1 [$I > 2\sigma(I)$], wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0606$
R_1 , wR_2 (по всем данным)	$R_1 = 0.0276$, $wR_2 = 0.0629$
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, е Å ⁻³	0.95/-0.66

Таблица 2. Координаты, заселенности, эквивалентные тепловые параметры атомов (Å²) и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре пурпурита

Table 2. Fractional coordinates, occupancies, equivalent displacement parameters for atoms (Å²) and bond valence sums (BVS, in v. u.) for purpurite

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Заселенность	U(eq)	СВУ**
Mn*	0.93608(6)	0.27854(3)	¼	Mn*	0.00948(8)	2.99
P	0.39490(10)	0.09389(4)	¼	P	0.00785(9)	4.97
O1	0.7083(3)	0.11990(14)	¼	O	0.0107(2)	2.00
O2	0.1592(3)	0.44024(13)	¼	O	0.0116(2)	1.98
O3	0.2471(2)	0.16621(9)	0.04545(17)	O	0.01093(17)	1.98

Примечание.

* — смешанная Mn-Fe позиция, ** — параметры согласно (Brown, Altermatt, 1985).

Таблица 3. Анизотропные параметры смещения атомов (Å²) в структуре пурпурита

Table 3. Anisotropic displacement parameters (Å²) of atoms for purpurite

Атом	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Mn	0.01068(13)	0.00937(12)	0.00840(12)	0	0	-0.00288(8)
P	0.00795(18)	0.00716(16)	0.00844(18)	0	0	0.00041(12)

Таблица 3. Окончание

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1	0.0083(5)	0.0113(5)	0.0125(5)	0	0	-0.0014(4)
O2	0.0116(6)	0.0075(4)	0.0157(6)	0	0	0.0002(4)
O3	0.0108(4)	11.9(3)	0.0101(4)	0.0027(3)	-0.0005(3)	0.0016(3)

Таблица 4. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре пурпурита

Table 4. Selected bond lengths (Å) for purpurite

Mn-O1	1.8902(15)	P-O1	1.5188(16)
Mn-O2 ¹	1.9021(14)	P-O2 ⁵	1.5190(14)
Mn-O3 ³	2.0201(10)	P-O3	1.5561(11)
Mn-O3 ⁴	2.0201(10)	P-O3 ⁶	1.5561(11)
Mn-O3 ¹	2.1983(10)	<P-O>	1.5375
Mn-O3 ²	2.1983(10)		
<Mn-O>	2.0382		

Примечание.

¹1+X,+Y,+Z; ²1+X,+Y,1/2-Z; ³1/2+X,1/2-Y,-Z; ⁴1/2+X,1/2-Y,1/2+Z; ⁵1/2-X,-1/2+Y,+Z; ⁶+X,+Y,1/2-Z.

В основе кристаллической структуры пурпурита лежат слои из вершиносвязанных октаэдров (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ (позиция *M2* согласно номенклатуре (Lyalina et al., 2023)) в плоскости (010) (рис. 3, *a*). Октаэдры (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ сильно искажены, что, по всей видимости, связано главным образом с эффектом Яна-Теллера — четыре связи *M2*-O в пределах 1.8902—2.0201 Å и две удлинённые связи *M2*-O равные 2.1983 Å (табл. 4). Подобные искажения характерны для октаэдров Mn³⁺O₆ разных соединений, включая Mn³⁺-содержащие минералы (Burns et al., 1994; Armbruster et al., 2001; Cooper et al., 2009; Andrade et al., 2012; Zaitzev et al., 2017, и ссылки в них). Вдоль направления *b* слои соединяются друг с другом через тетраэдры PO₄. Средняя длина связи P-O составляет 1.5375 Å (табл. 4). Тетраэдры PO₄ связаны с октаэдрами (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ через общие вершины и ребра (рис. 3, *б*). Реберная связь PO₄-тетраэдров и (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ октаэдров (через O3 кислороды), по-видимому, также

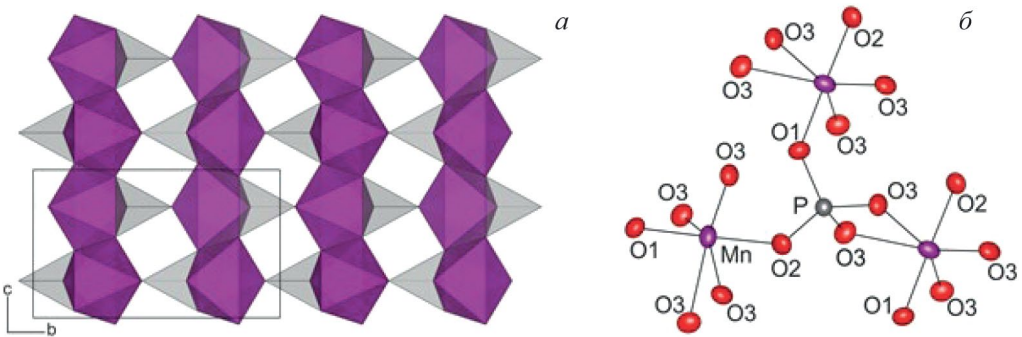


Рис. 3. Кристаллическая структура пурпурита. Проекция на плоскость *bc*. Фиолетовым цветом обозначены октаэдры (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆, серым — тетраэдры PO₄ (*a*); координация (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ октаэдров и PO₄ тетраэдров (*б*).
Fig. 3. The crystal structure of purpurite. Projection to the *bc* plane. The (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ octahedra are violet, PO₄ tetrahedra are grey (*a*); the coordination of (Mn³⁺, Fe³⁺)O₆ octahedra and PO₄ tetrahedra (*b*).

вносит вклад в искажение последних (табл. 4). Согласно номенклатуре (Lyalina et al., 2023), заполнение позиции *M1* литием у пурпурита не превышает ½, а в предельно окисленных составах, к которым относится и колмозерский пурпурит, эта позиция полностью вакантна.

*Химический состав пурпурита из сподуменовых пегматитов
Колмозерского месторождения*

Поскольку позиция *M1* в кристаллической структуре образца оказалась незаселенной, то согласно алгоритму расчета формул для группы трифилина в работе (Lyalina et al., 2023), количество лития принимается нулевым, а железо и марганец рассчитываются как трехвалентные.

Химический состав пурпурита довольно выдержан по содержанию как видообразующих, так и примесных элементов (табл. 5). По соотношению марганца и железа ($Mn/(Mn+Fe)=0.53-0.56$) минерал близок к границе с гетерозитом.

Таблица 5. Химический состав пурпурита (мас. %) из сподуменовых пегматитов Колмозерского литиевого месторождения, Кольский полуостров

Table 5. Chemical composition (wt %) of purpurite from spodumene pegmatite of Kolmozero deposit, Kola Peninsula

Компонент	Номер анализа						
	1319	1320	1321	1322	1323	1318	1089*
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	1.47
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	0.45
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0.06
MgO	0.58	0.55	0.61	0.60	0.54	0.54	1.73
Al ₂ O ₃	-	0.11	0.16	0.16	0.18	0.40	0.70
SiO ₂	-	-	-	0.19	0.08	0.11	0.37
P ₂ O ₅	45.45	45.14	46.86	46.68	46.51	46.71	42.36
CaO	0.06	0.09	0.11	0.07	0.09	0.07	0.93
Mn ₂ O ₃	29.00	28.54	28.19	28.98	28.97	29.09	26.80
Fe ₂ O ₃	24.12	23.49	22.88	23.29	23.04	23.09	23.69
ZnO	0.13	0.17	0.19	-	-	0.19	-
H ₂ O ⁺	-	-	-	-	-	-	1.16
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	-	-	1.32
Сумма	99.33	98.09	98.99	99.97	99.40	100.20	101.04
Коэффициенты в формулах (O = 4)							
Mg	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.07
Mn ³⁺	0.56	0.56	0.54	0.55	0.56	0.55	0.52
Fe ³⁺	0.46	0.45	0.43	0.44	0.44	0.43	0.46
Al ³⁺	—	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
Сумма	1.04	1.03	0.99	1.01	1.03	1.01	1.07
P	0.98	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99	0.92
Si ⁴⁺	-	-	-	-	-	-	0.01
Сумма	0.98	0.98	1.00	0.99	0.99	0.99	0.93
Mn/(Mn+Fe)	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	0.56	0.53

Примечание. Анализы №№ 1318—1323 — настоящая работа, AZtec; № 1089 (Соседко, 1961). * Для анализа 1089 содержания (к.ф.): Li 0.15, Na 0.02, Ca 0.03.

Для пурпурита, состав которого был определен классическими методами «мокрой химии», А. Ф. Соседко (Соседко, 1961) предполагает неоднородность материала: наличие «...лития говорит о загрязнении материала сиклеритом», что подтверждается сравнением этого валового состава (табл. 5, ан. № 1089) с результатами локальных анализов.

КР-спектроскопия пурпурита

Подобно литиофилиту, большинство полос в КР-спектре пурпурита (рис. 4) связано с различными колебаниями анионной группы $[\text{PO}_4]^{3-}$ (Frost et al., 2013). Наиболее интенсивные полосы 1004 см^{-1} и 953 см^{-1} (плечо), соответствуют симметричному колебанию ν_1 . Полосы 1038 см^{-1} и 1156 см^{-1} отвечают асимметричным колебаниям ν_3 , полосы в диапазоне $400\text{—}500\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям ν_2 , область $550\text{—}660\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям ν_4 . Полосы в диапазоне $300\text{—}400\text{ см}^{-1}$ соответствуют растяжению связей Mn—O . Низкочастотные полосы (300 см^{-1} и ниже) в спектрах отвечают трансляционным и либрационным (вращательным) колебаниям «катион-кислород» и решеточным модам. В диапазоне $2800\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ полосы, которые отвечали бы колебаниям O—H , не зафиксированы.

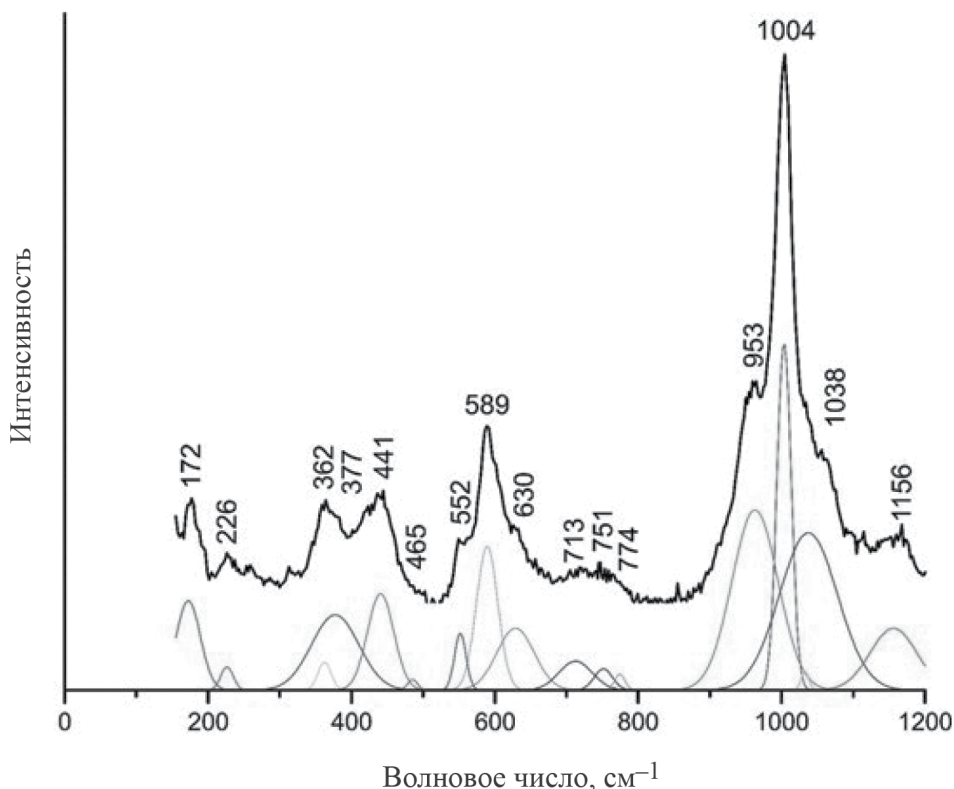


Рис. 4. КР-спектр пурпурита из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро, Кольский полуостров.

Fig. 4. Raman spectrum of purpurite from spodumene pegmatite of Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russia.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частично и полностью окисленные и выщелоченные фосфаты группы трифилина признаются большинством исследователей продуктами гидротермального изменения первичных полнокатионных соединений (Беус, 1951, Гинзбург, 1951, Baijot et al., 2012, Shigley, Brown, 1985, Franolet et al., 1986, Vignola et al., 2008, Kosals, 1968, Hatert et al., 2012). Само существование этих окисленных минералов трактуется как положительное свидетельство первоначальной кристаллизации трифилина-литофилиита, даже если исходный минерал не сохранился (Baijot et al., 2012). Считается, что рассматриваемые фосфаты являются ярким примером твердофазных топотактических переходов (Keller, 1991, Vignola et al., 2011, Schmid-Beurmann et al., 2013). Также существует и альтернативное мнение о первичном генезисе «феррисиклерита» (дискредитированный вид, частично окисленный трифилин) (Roda et al., 1996, 2004).

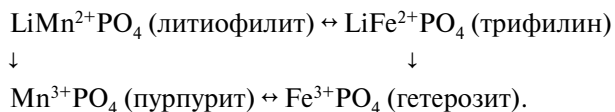
Изменения первичного литофилиита начинается, по мнению Дж. Шигли и Г. Браун (Shigley, Brown, 1985), на поздней гидротермальной стадии при 350—275 °C и продолжается вплоть до стадии близповерхностного выветривания (Shigley, Brown, 1985, Keller, von Knorring, 1989, Franolet et al., 1986, Fontan et al., 1976). В.В. Гордиенко относит образование вторичных фосфатов, в том числе пурпурита, к стадии выщелачивания гидротермального этапа, самой поздней стадии минералообразования в сподуменовых пегматитах Колмозерского месторождения. Для нее характерен высокий кислородный потенциал, воздействие на пегматиты остаточных низкотемпературных (100 °C) гидротермальных растворов с возможным участием грунтовых вод глубокой циркуляции, поскольку «преобразование отдельных минералов очень сходно с их изменениями в условиях современного выветривания...» (Гордиенко, 1970).

Исходя из опубликованных материалов и собственных наблюдений, можно предполагать, что колмозерский пурпурит образовался в результате топотактических процессов замещения литофилиита при окислении марганца и железа и выщелачивании лития. Такой пурпурит развит на кристаллах и поверхностях спайности бурого литофилиита. Впоследствии пурпурит мог подвергаться механической дезинтеграции, переносу и переотложению, образовав порошковатые агрегаты (присыпки) на плоскостях спайности сподумена и в смесях вторичных минералов, выполняющих полости в пегматитах.

По соотношению Mn/Fe, унаследованному от литофилиита (рис. 2), пурпурит из месторождения Колмозеро близок к границе составов с гетерозитом $\text{Fe}(\text{PO}_4)$. Похожий высокожелезистый пурпурит ($\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.57$) установлен в гранитных пегматитах месторождения Фрегенед (Fregeneda), Саламанка, Испания (Roda et al., 1996). В месторождении Фейрис Майн (Faires Mine), Северная Каролина, США, где пурпурит был открыт, его состав характеризуется более высоким значением $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.65$ (Graton, Schaller, 1905). Наиболее близок к конечному члену $\text{Mn}(\text{PO}_4)$ пурпурит из пегматита Стюарт (Stewart Pegmatite), Калифорния, США (Shigley, Brown, 1985), у которого $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.84$.

Отсутствие в составе минерала воды (OH , H_2O) подтверждено результатами КР-спектроскопии.

Главные кристаллохимические особенности фосфатов группы трифилина обусловлены изоморфизмом, вызванным окислением двухвалентных катионов железа и марганца до трехвалентного состояния с одновременным выщелачиванием лития:



С процессами окисления связано изменение длин связей в октаэдрах и перераспределение локального баланса валентностей: происходит уменьшение средней длины связи $M2-O$ (Hatert et al., 2012). Для минералов ряда литиофилит — пурпурит наблюдается строгая корреляция параметров элементарной ячейки с содержанием катионов Li в позиции $M1$: отрицательная для параметра a и положительная для параметров b и c .

Также было показано (Losey et al., 2004), что в ряду трифилин $LiFe^{2+}PO_4$ — литиофилит $LiMn^{2+}PO_4$ происходит изменение параметров элементарной ячейки, связанное с разными ионными радиусами Fe^{2+} и Mn^{2+} : параметры элементарной ячейки увеличиваются с уменьшением величины $Fe/(Fe + Mn)$. В ряду гетерозит $Fe^{3+}PO_4$ — пурпурит $Mn^{3+}PO_4$ наблюдается та же закономерность.

Данные монокристалльных исследований пурпурита из сподуменовых пегматитов месторождения Колмозеро укладываются в перечисленные зависимости структурных параметров от изоморфных замещений $Mn \leftrightarrow Fe$ и процессов окисления $Mn^{2+} + Li \leftrightarrow Mn^{3+}$, $Fe^{2+} + Li \leftrightarrow Fe^{3+}$, установленные для $Li(Fe, Mn)$ -фосфатов группы трифилина.

Процессы окисления, идущие в гидротермальных условиях, имеют постепенный характер (Hatert et al., 2012), хорошо выраженный для минералов с высоким содержанием марганца. Для высокожелезистых видов ряда трифилин — гетерозит, напротив, характерны резкие границы между продуктами изменения (Fontan et al., 1976; Fransolet et al., 1986). Причиной наблюдаемых различий является разница окислительных потенциалов и характера окисления железа и марганца (Schmid-Beurmann et al., 2013), в результате чего сначала окисляется железо, и только затем — марганец, что делает смену составов более плавной.

В принятой номенклатуре группы трифилина (Lyalina et al., 2023) утверждены четыре минеральных вида $Li(Fe, Mn)$ -фосфатов: полнокатионные — литиофилит и трифилин, и окисленные — пурпурит и гетерозит. Интересно, что гетерозит может оказаться промежуточным продуктом при окислении литиофилита в пурпурит. Эту ситуацию иллюстрирует рис. 2, где стрелкой показано направление процесса окисления.

Финансирование. Работа выполнена в рамках темы НИР FMEZ-2024-0008. Исследование кристаллической структуры проведено в центре рентгенодифракционных методов исследования Научного парка СПбГУ в рамках проекта АААА-А19-119091190094-6.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Н. М. Кудряшовой за предоставленные образцы пород, а М. Ю. Глазуновой за помощь в подготовке материалов для исследований и публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беус А. А. Новые фосфаты из пегматитов Туркестанского хребта // Труды Минералогического музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 19—36.

Быховский Л. З., Потанин С. Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений / Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. № 28. **2009**. М.: РИС ВИМС. 157 с.

Гинзбург А. И. Трифилин в пегматитах Калбинского хребта и процессы его изменения // Труды Минералогического музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 37—72.

Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л.: Недра, **1970**. 240 с.

Лялина Л. М., Кудряшов Н. М., Селиванова Е. А., Савченко Е. Э. Минералы группы трифилина из сподуменовых пегматитов Колмозерского месторождения (Кольский полуостров) / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **2020**. № 17. С. 339—343.

Лялина Л. М., Селиванова Е. А., Золотарев А. А. (мл.), Савченко Е. Э. Правила или традиции — основа для номенклатуры минералов группы трифилина / Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. **2021**. № 18. С. 282—286.

Морозова Л. Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. **2018**. Т. 8. № 1. С. 82—98.

Пожиленко В. И., Гавриленко Б. В., Жиров Д. В., Жабин С. В. Геология рудных районов Мурманской области. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, **2002**. 359 с.

Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Л.: Гостеолтехиздат, **1961**. 154 с.

Purpurite from Spodumene Pegmatite of Kolmozero Deposit, Kola Peninsula, Russia

L. M. Lyalina¹, E. A. Selivanova¹, A. A. Zolotarev (jr)², Ye. E. Savchenko¹,
A. A. Kompanchenko¹

¹Geological Institute, Federal Research Centre Kola Science Centre, RAS, Apatity, Russia

²Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg, Russia

Purpurite $\text{Mn}^{3+}(\text{PO}_4)$ from the spodumene pegmatite of the Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russian Arctic, was studied comprehensively, which allowed to obtain the data about its morphology, mineral assemblage, chemical composition and crystal structure. The Raman spectrum of the mineral was also obtained. Purpurite occur as powdery aggregates on crystal surfaces and cleavage planes of lithiophilite and spodumene, as well as patches among of secondary mineral masses filling the cavities in pegmatite. Purpurite from Kolmozero has high iron content with $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) \approx 0.55$. Its composition is close to the isomorphous heterosite $\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)$. The crystal structure of natural purpurite has been studied for the first time in this work. Purpurite is orthorhombic, space group *Phnm*, unit cell parameters: $a = 4.7783(3)$, $b = 9.7417(5)$, $c = 5.8388(4)$ Å, $V = 271.79(3)$ Å³, $R_f = 2.42\%$. The crystal structure of purpurite is based upon layers of vertex-sharing octahedra $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ that linked via PO_4 tetrahedra. The $(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ octahedra are strongly distorted.

Keywords: purpurite, triphylite group minerals, crystal structure, spodumene pegmatite, Kolmozero deposit, Kola Peninsula, Russian Arctic

REFERENCES

Andrade M. B., Morrison S. M., Di Domizio A. J., Feinglos M. N., Downs R. T. Robertsite, $\text{Ca}_2\text{Mn}^{\text{III}}_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **2012**. E68, i74–i75.

Armbruster T., Kohler T., Libowitzky E., Friedrich A., Miletich R., Kunz M., Medenbach O., Gutzmer J. Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn^{3+} hydrogarnet, henritermierite. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 147—158.

Badanina E. V., Sitnikova M. A., Gordienko V. V., Melcher F., Gabler H.-E., Lodziak J., Syritso L. F. Mineral chemistry of columbite-tantalite from spodumene pegmatites of Kolmozero, Kola Peninsula (Russia). *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 64. P. 720—735.

Bajot M., Hatert F., Philippo S. Mineralogy and geochemistry of phosphates and silicates in the Sapucaia pegmatite, Minas Gerais, Brazil: genetic implications. *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. N 6. P. 1531—1554.

Beus A. A. New phosphates from pegmatites of the Turkestan ridge. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Iss. 3. P. 19—36 (in Russian).

Björöling C. O., Westgren A. Minerals of the Varusträsk Pegmatite. IX. X-ray studies of triphylite, varulite and their oxidation products. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*. **1938**. Vol. 60. P. 67—72.

Brown I. D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst. Section B: Structural Sci.* **1985**. Vol. 41. N 4. P. 244—247.

Burns P. C., Cooper M. A., Hawthorne F. C. Jahn—Teller-distorted Mn^{3+}O_6 octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$. *Canad. Miner.* **1994**. Vol. 32. P. 397—403.

Cooper M. A., Hawthorne F. C., Černý P. The crystal structure of ercinitite, $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mn}^{3+}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$, and its relation to bermanite, $\text{Mn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Mn}^{3+}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]$. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. P. 173—180.

Bykhovsky L. Z., Potanin S. D. Geology-Industrial Types of Rare-metal Deposits. *Mineral products. Geology-and-economic series*. N 28. Moscow: VIMS Publishing house. **2009**. 157 p. (in Russian).

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. Crystall.* **2009**. Vol. 42. Part 2. P. 339—341.

Ginzburg A. I. Triphylite from the pegmatite of the Kalbinsky ridge and its alteration. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Iss. 3. P. 37—72 (in Russian).

Gordienko V. V. Mineralogy, geochemistry and origin of spodumene pegmatites. Leningrad: Nedra, **1970**. 240 p. (in Russian).

Graton L. C., Schaller W. T. Purpurite, a new mineral. *Amer. J. Sci. 4th. Series*. **1905**. Vol. 20. P. 146—151.

Fehr K. Y., Hochleitner R., Schmidbauer E., Schneider J. Mineralogy, Mössbauer spectra and electrical conductivity of triphylite $\text{Li}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$. *Phys. Chem. Miner.* **2007**. 34. P. 485—494.

Fontan P. F., Huvelin P., Orliac M., Permingeat F. La ferrisicklerite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc) et le groupe des minéraux à structure de triphylite. *Bull. de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1976**. Vol. 99. P. 274—286.

Fransolet A. M., Keller P., Fontan F. The phosphate mineral associations of the Tsaobismund pegmatite, Namibia. *Contrib. Miner. Petrol.* **1986**. Vol. 92. P. 502—517.

Frost R. L., Xi Yu., Scholz R., López A., Belotti F. M., Chaves M. Raman and Infrared Spectroscopic Characterization of the Phosphate Mineral Lithiophilite — LiMnPO_4 . *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2013**. Vol. 188. N 11. P. 1526—1534.

Hatert F. Iron-Manganese Phosphates with the Olivine — and Alluaudite-Type Structures: Crystal Chemistry and Applications. In: *Minerals as Advanced Materials II*. Ed. by Krivovichev S. New York, Dordrecht, London: Springer Heidelberg, **2012**. P. 279—291.

Hatert F., Ottolini L., Wouters J., Fontan F. A structural study of the lithiophilite-sicklerite series. *Canad. Miner.* **2012**. Vol. 50. P. 843—854.

Jacobson M. I., Calderwood M. A., Grguric B. A. Guidebook to the pegmatites of Western Australia. Perth, Western Australia: Hesperian Press, **2007**. 394 p.

Keller P., von Knorring O. Pegmatites at the Okatjimukuju farm, Karibib, Namibia Part I: Phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *Eur. J. Miner.* **1989**. Vol. 1. P. 567—593.

Keller P. The occurrence of Li-Fe-Mn phosphate minerals in granitic pegmatites of Namibia. *Com-muns geol. Surv. Namibia*. **1991**. Vol. 7. P. 21—35.

Kosals Y. A. Discoveries of lithiophilite, manganotantalite-columbite, and beryl in zones of albitization of gneisses. *Int. Geol. Rev.* **1968**. Vol. 10. P. 23—25.

Kudryashov N. M., Mokrushin A. V. Mesoarchean Gabbroanorthosite Magmatism of the Kola Region: Petrochemical, Geochronological, and Isotope Geochemical Data. *Petrology*. **2011**. Vol. 19. N 2. P. 169—184.

Kudryashov N. M., Udoratina O. V., Coble M., Steshenko E. N. Geochronological and geochemical study of zircon from tourmaline-muscovite granites of the Archaean Kolmozero–Voronya greenstone belt: Insights into sources of the rare-metal pegmatites. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 9. Paper 760.

Libowitzky E., Beran A., Wieczorek A. K., Wirth R. On the presence of a hydrous component in a gemstone variety of intermediate olivine-type triphylite-lithiophilite, Li(Fe, Mn)PO_4 . *Miner. Petrol.* **2012**. Vol. 105. P. 31–39.

Losey A., Rakovan J., Hughes J. M., Francis C. A., Dyar M. D. Structural variation in the lithiophilite-triphylite series and other olivine-group structures. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 1105–1115.

Lyalina L. M., Kudryashov N. M., Selivanova E. A., Savchenko Ye. E. Triphylite group minerals from spodumene pegmatite of the Kolmozero deposit. *Proc. Fersman Sci. session of the GI KSC RAS*. **2020**. N 17. P. 339–343 (in Russian).

Lyalina L. M., Selivanova E. A., Zolotarev A. A. (jr), Savchenko Ye. E. Rules or traditions are the basis for the nomenclature of the triphylite group minerals. *Proc. Fersman Sci. session of the GI KSC RAS*. **2021**. N 18. P. 282–286.

Lyalina L. M., Selivanova E. A., Hatert F. Nomenclature of the triphylite group of minerals. *Eur. J. Miner.* **2023**. Vol. 35. P. 427–437.

Morozova L. N. Lithium Kolmozero deposit of rare metal pegmatites: New data on rare element composition (Kola Peninsula). *Lithosphere*. **2018**. Vol. 18. N 1. P. 82–98 (in Russian).

Morozova L. N., Sokolova E. N., Smirnov S. Z., Balagansky V. V., Bazai A. V. Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozero lithium world-class deposit on the Fennoscandian shield: trace elements and crystal-rich fluid inclusions. *Miner. Mag.* **2021**. Vol. 85. N 2. P. 149–160.

Morozova L. N., Zozulya D. R., Selivanova E. A., Serov P. A., Bazai A. A. Distribution of Trace Elements in K-Feldspar with Implications for Tracing Ore-Forming Processes in Pegmatites: Examples from the World-Class Kolmozero Lithium Deposit, NW Russia. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. P. 1448.

Palache C., Berman H., Frondel C. The System of Mineralogy (7th ed.) Vol. 2 — Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, Ect. New York: John Wiley and Sons, **1951**. 1124 p.

Pozhilenko V. I., Gavrilenko B. V., Zhirov D. V., Zhabin S. V. Geology of mineral areas of the Murmansk Region: Apatity: Kola Science Centre RAS, Publ, **2002**. 359 p. (in Russian).

Roda E., Fontan F., Pesquera A., Velasco F. The phosphate mineral association of the granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain). *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. P. 767–778.

Roda E., Pesquera A., Fontan F., Keller P. Phosphate mineral associations in the Cañada pegmatite (Salamanca, Spain): Paragenetic relationships, chemical compositions, and implications for pegmatite evolution. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 110–125.

Schmid-Beurmann P., Ottolini L., Hatert F., Geisler T., Huyskens M., Kahlenberg V. Topotactic formation of ferrisicklerite from natural triphylite under hydrothermal conditions. *Miner. Petrol.* **2013**. Vol. 107. N 4. P. 501–515.

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

Shigley J. E., Brown G. E. Occurrence and alteration of phosphate minerals at the Stewart Pegmatite, Pala District, San Diego County, California. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. N 3–4. P. 395–408.

Simpson E. S. Famous mineral localities: Wodgina north west Australia. *Amer. Miner.* **1928**. Vol. 13. N 9. P. 457–468.

Sosedko A. F. Materials on mineralogy and geochemistry of granite pegmatites. Leningrad: Gosgeoltechizdat, **1961**. 154 p. (in Russian).

Vignola P., Diella V., Oppizzi P., Tiepolo M., Weiss S. Phosphate assemblages from the Brissago granitic pegmatite, Western Southern Alps, Switzerland. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. N 3. P. 635–650.

Vignola P., Diella V., Ferrari E. S., Fransolet A. M. Complex mechanisms of alteration in a graftonite + sarcopside + triphylite association from the Luna pegmatite, Piona, Lecco province, Italy. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. N 3. P. 765–776.

- von Bezing L. Namibia — Minerals and Localities. Haltern: Bode Verlag GmbH, **2007**. 608 p.
- von Bezing L., Bode R., Jahn S. Namibia. Minerals and Localities II. Edition Krüger-Stiftung. Haltern: Bode Verlag GmbH, **2016**. 661 p.
- Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.* **2010**. Vol. 43. P. 1126—1128.
- Yamada A., Takei Y., Koizumi H., Sonoyama N., Kanno R. Electrochemical, Magnetic, and Structural Investigation of the $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ Olivine Phases. *Chem. Mater.* **2006**. Vol. 18. P. 804—813.
- Yakubovich O., Khasanova N., Antipov E. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Paper 524.
- Zaitzev A. N., Britvin S. N., Kearsley A., Wenzel T., Kirk C. Jörgkellerite, $\text{Na}_3\text{Mn}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new layered phosphate-carbonate mineral from the Oldoinyo Lengai volcano, Gregory rift, northern Tanzania. *Miner. Petrol.* **2017**. Vol. 111. P. 373—381.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

ИЗОМОРФИЗМ В ВАНАДИНИТЕ.

1. ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

© 2024 г. А. О. Карпов^{1,2} *, А. А. Агаханов², почетный член И. В. Пеков¹

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

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, 18, к. 2, Ленинский проспект, Москва,
119071 Россия

*e-mail: karpovao@my.msu.ru

Поступила в редакцию: 20.05.2024

После доработки: 05.07.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

Методом электронно-зондового анализа изучен химический состав ста образцов ванадинита из 17 проявлений, обобщен новый и литературный материал по его химическому составу. Ванадинит — гипергенный минерал: надежных данных, свидетельствующих о том, что этот хлорованадат может иметь гипогенное происхождение, не найдено, хотя его аналог синтезируется в широком интервале температур — от 25 до 1000 °C. Большинство образцов ванадинита имеет состав, близкий к идеальному — $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Богатый фосфором или/и мышьяком (содержащий более 0.5 атома на формулу Р или/и As) ванадинит редок, как и Cr-содержащая разновидность этого минерала. По имеющимся сегодня данным, изоморфизм между V, As и Р в природной системе ванадинит–пироморфит–миметизит неполный, что отличает ее от синтетической системы $Pb_5(T^{5+}O_4)_3Cl$ ($T = V, P, As$), в которой наблюдается полная смесимость, в т. ч. при низких температурах. Для ряда ванадинит–миметизит зафиксирован диапазон составов от $V_{3.00}As_{0.00}$ до $As_{2.15}V_{0.85}$, тогда как ряд ванадинит–пироморфит пока представлен практически только ванадинитовой частью: от $V_{3.00}P_{0.00}$ до $P_{1.50}V_{1.50}$. Сделаны две новые находки т. н. эндлихита — промежуточного члена ряда ванадинит–миметизит с соотношением V: As ~ 1:1, данные о котором ранее базировались только на химических анализах 1885 года. Содержание кальция во всех изученных в настоящей работе образцах ванадинита не превышает 0.2 атома на формулу, а концентрации прочих элементов с атомными номерами >8, кроме Pb, Ca, V, P, As и Cl, ниже порога их обнаружения электронно-зондовым методом.

Ключевые слова: ванадинит, пироморфит, миметизит, эндлихит, группа апатита, ванадат, изоморфизм, зона окисления рудных месторождений

DOI: 10.31857/S0869605524050079, **EDN:** PCEAZO

ВВЕДЕНИЕ

Ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$ — один из наиболее распространенных в природе ванадатов и главный собственный минерал ванадия в зоне гипергенеза сульфидных месторождений, а также, вероятно, пятый по распространенности гипергенный минерал свинца (после церуссита, англеизита, пироморфита и миметизита) (см., например: Иванов, 1996). Он наиболее обычен для зоны окисления свинцово-цинковых месторождений, располагающихся преимущественно среди карбонатных пород, особенно в регионах

с аридным климатом. Несмотря на то, что ванадинит открыт более двух столетий лет назад и известен более чем из семисот проявлений по всему земному шару (по данным интернет-сайта mindat.org), до настоящего времени было опубликовано не так много его химических анализов — непропорционально мало относительно числа местонахождений. Невыясненными оставались и многие важные особенности кристаллохимии ванадинита: так, отсутствовала сколь-либо систематическая характеристика природных изоморфных рядов ванадинит — пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и ванадинит — миметизит $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, не было ясности в представлениях о том, в каких количествах в ванадинит входят в природе кальций, фтор, гидроксил- и карбонат-ионы как изоморфные примеси.

Именно этим вопросам посвящена настоящая серия из двух статей. Проблема изоморфизма разных компонентов рассмотрена нами на основе обширного, максимально на сегодня представительного эмпирического материала по химическому составу ванадинита и по инфракрасным (ИК) спектрам этого и образующих с ним твердые растворы минералов. Мы постарались собрать все доступные литературные химические и электронно-зондовые анализы ванадинита и, после оценки их достоверности и дополнения значительным количеством новых, оригинальных данных, выполнить эмпирическое обобщение на всем полученном массиве информации. Такой отчетливый акцент на слово «эмпирический» здесь мы делаем потому, что в ходе нашей работы выяснилось, что эмпирически найденные закономерности различны для природных и синтетических соединений системы $\text{Pb}_5(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_3\text{X}^-$ ($\text{T} = \text{V}, \text{P}, \text{As}$ и $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$) — подробнее об этом см. ниже.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ВАНАДИНИТЕ И ИЗОМОРФНЫХ ПРИМЕСЯХ В НЕМ (ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ)

Ванадинит был открыт А.М. дель Рио в 1801 году в образцах из округа Симапан (Zimapan), штат Идальго, Мексика (von Humboldt, 1803; Del Rio, 1804; Weeks, 1935; Caswell, 2003). В России он впервые отмечен Г. Розе в 1833 году в зоне окисления знаменитого Березовского золоторудного месторождения на Среднем Урале (Rose, 1833).

До настоящего времени наиболее подробным обзором истории изучения ванадинита остается книга Е. Ф. Чирвы «Ванадинит», опубликованная почти 90 лет назад — в 1936 году, в серии «Минералогия Союза». Е. Ф. Чирва (1936) в т. ч. опиралась на работы Г. В. Струве (1857) и Е. М. Янишевского (1931), также с богатым литературным обзором. Позже 1936 года обобщающих работ об этом минерале не выходило.

Кристаллическая структура ванадинита была расшифрована в 1958 году (Trotter, Barnes, 1958), и полученные результаты подтвердили данные более ранних работ, указывавших на изоструктурность ванадинита с апатитом, пироморфитом и миметизитом (Hendricks *et al.*, 1932; Mehmehl, 1932). Эти данные также были подтверждены В. Е. Бейкером при исследовании синтетических аналогов минералов системы пироморфит–миметизит–ванадинит (Baker, 1966). Впоследствии структура ванадинита была уточнена в рамках той же модели (пространственная группа $\text{P6}_3/m$) до $R = 0.022$ (Dai, Hughes, 1989).

Несмотря на широкую распространенность ванадинита, в литературе нам удалось найти всего около трехсот его химических анализов.

Фосфор и мышьяк в ванадините

Большинство опубликованных (особенно в «домикрозондовую» эпоху) анализов ванадинита сходны между собой и дают при пересчете эмпирические формулы, близкие к формуле конечного члена $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Изученные образцы в большинстве своем содержат не более 1 (редко до 2) мас.% P_2O_5 и не более 0.5 (редко до 1) мас.%

As_2O_5 . Вариации содержаний фосфора и мышьяка в литературных анализах ванадинита представлены на рис. 1.

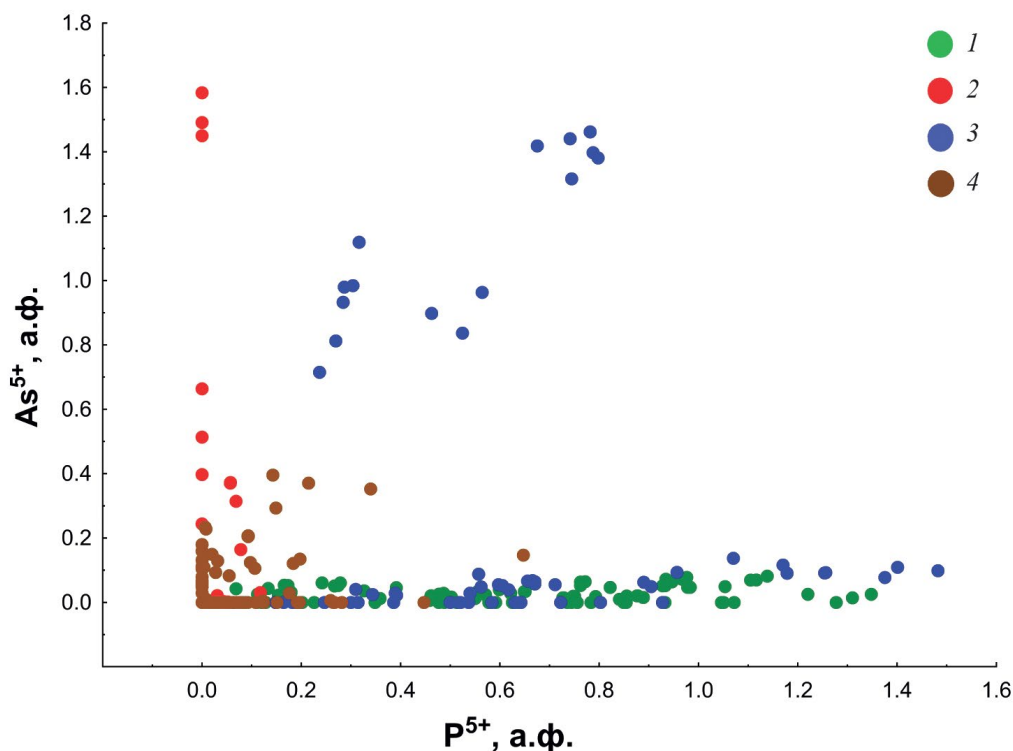


Рис. 1. Вариации содержаний P и As в ванадините (по литературным данным; сгруппированы по географическому принципу).

1 — месторождения Урала (Березовское, Свердловское, Требиатское); 2 — местонахождения США; 3 — местонахождения Великобритании и Ирландии; 4 — прочие местонахождения (Австрия, Аргентина, Германия, Индия, Италия, Казахстан, Марокко, Словакия, Тунис, Узбекистан, Швеция, ЮАР). Список литературных источников, откуда взяты анализы ванадинита для этой диаграммы, находится в Приложении 2.

Fig. 1. Variations in P and As contents in vanadinite (literature data, grouped by geography).

1 — Urals (Berezovskoe, Sverdlovskoe, and Trebiatskoe deposits); 2 — USA; 3 — Great Britain and Ireland; 4 — other localities (Austria, Argentina, Germany, India, Italy, Kazakhstan, Morocco, Slovakia, South Africa, Sweden, Tunisia, and Uzbekistan). References for the vanadinite analyzes used in diagram are given in Appendix 2.

На этом фоне выделяется и заслуживает отдельного упоминания т. н. эндлихит — промежуточный член ряда ванадинит—миметизит, описанный как новый минерал в 1885 году из Лэйк-Вэлли (Lake Valley), Нью-Мексико, США. Он содержит от 10.7 до 13.5 мас.% As_2O_5 , что отвечает диапазону от 1.4 до 1.6 атома на вышеприведенную формулу (далее — а. ф.) As, и характеризуется атомным отношением V: As ~ 1:1 (Genth, vom Rath, 1885a, b). Интересно, что находка 1880-х годов в Лэйк-Вэлли до настоящего времени была единственной подтвержденной полным химическим анализом находкой столь богатого As ванадинита. Позднее эндлихит неоднократно отмечался в литературе — из проявлений в штатах Нью-Мексико (Penfield, 1886; Lasky, 1936) и Юта (Stugard, Klinger, 1950) в США, из Алжира (Lacroix, 1908), Италии (Scaini, 1976), Англии (Turner, 2006; Green et al., 2009; Turner, Rumsey, 2010), Центрального Ирана (Hairapetian et al., 2016) и из месторождения Кызыл-Эспе в Казахстане (Витовская,

1962), однако ни в одной из этих работ для минерала не приводятся аналитические данные, и не вполне ясно, что и на каком основании их авторы называют эндлихитом. В свете этого надо отметить, что В. Гольдшмидт в 1900 году детально описал как эндлихит из Хиллсборо (Hillsboro, Нью-Мексико, США) ванадинит, содержащий 2.0—2.6 мас.% As_2O_5 (0.25—0.35 а. ф. As, т. е. V: As ~ 8.5—12) (Goldschmidt, 1900). Очевидно, что при столь низком (относительно материала первого описания эндлихита¹) содержании мышьяка отождествление этого образца с первоначальным эндлихитом не вполне корректно: вероятно, В. Гольдшмидт использовал этот термин для обозначения As-содержащего ванадинита вообще, а не только промежуточного члена ряда ванадинит — миметизит с соотношением V: As ~ 1:1.

В ванадините из горнорудного района Шварцвальд (Schwarzwald mining district, Баден-Вюртемберг, Германия) обнаружено до 0.35 а. ф. As и до 0.45 а. ф. P (Markl et al., 2014). В этой же работе опубликован анализ необычно богатой фосфором разновидности ванадинита из Березовского месторождения (Средний Урал), очень близкий к приведенному 25 годами ранее анализу высокофосфорного ванадинита из этого же месторождения: он содержит почти 1.2 а. ф. P, т. е. 40 мол.% пироморфитового компонента (Малюфеева, 1999; Markl et al., 2014). Как было показано чуть позже, для ванадинита Березовского месторождения в целом характерны достаточно широкие вариации состава Т-компонентов: он содержит от 0.5 до почти 7 мас.% P_2O_5 (т. е. до 1.34 а. ф. P), от 0.00 до 0.7 мас.% As_2O_5 (до 0.08 а. ф. As) и от 0.2 до 0.7 мас.% CrO_3 (до 0.10 а. ф. Cr) (Ханин, 2017).

Еще более богатый фосфором промежуточный член ряда ванадинит—пироморфит, содержащий до 8 мас.% P_2O_5 (до 1.5 а. ф. P), найден в карьере Уитвелл (Whitwell Quarry, Дербишир, Англия) (Briscoe et al., 2021).

Отметим также, что необычно богатый ванадием миметизит, который содержит до 6.6 мас.% V_2O_5 (1 а. ф. V) и до 3.9 мас.% P_2O_5 (0.8 а. ф. P), встречен в долине Арм О'Грейн (Arm O'Grain, Камберленд, Англия) (Green et al., 2006).

Существование непрерывной изоморфной системы между синтетическими соединениями $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ — аналогами ванадинита, пироморфита и миметизита — было показано М. Амадори еще в 1919 году и неоднократно подтверждено в дальнейшем (Baker, 1966; Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018; Song et al., 2018 и др.). Однако, как хорошо видно на рис. 1, в природных соединениях этой системы ситуация иная: (1) сколь-либо протяженный (но пока неполный) ряд от ванадиниту к пироморфиту зафиксирован лишь недавно, (2) данных о ванадините с высоким содержанием мышьяка и, таким образом, о промежуточных членах ряда ванадинит — миметизит, также весьма мало.

¹ Термин «эндлихит» сегодня несет главным образом историческую нагрузку и, конечно, в современной минералогической номенклатуре он, не будучи видовым названием, является излишним. Однако здесь есть существенный нюанс, выводящий это название за рамки терминов, представляющих только исторический интерес: оно было введено (в XIX веке) для образца, который по составу практически точно отвечает, согласно современным представлениям, середине изоморфного ряда ванадинит—миметизит. В связи с этим нам кажется оправданным использовать этот термин и сегодня — в качестве названия минеральной разновидности для членов ряда ванадинит—миметизит с составами, близкими к середине этого ряда, особенно в тех случаях, когда в образце присутствуют участки как с $\text{V} \geq \text{As}$ (As-содержащий ванадинит), так и с $\text{As} \geq \text{V}$ (V-содержащий миметизит), или если состав образца определен лишь полуколичественно. В этих случаях представляется правильным слово «эндлихит» брать в кавычки или же добавлять к нему «так называемый» (т. н.). В то же время, при употреблении этого термина в чисто историческом контексте будет корректным писать его и без кавычек. Так сделано в настоящей статье.

Кальций в ванадините

Весьма интересной представляется проблема вхождения в ванадинит изоморфной примеси кальция. Примесь эта, судя по литературным данным, в нем обычно очень мала — не превышает 0.5 мас.% СаО, анализы же с более высоким содержанием Са в этом минерале редки, да и нередко возникают вопросы к их качеству. Как литературные, так и полученные нами данные о максимальных концентрациях кальция в ванадините из различных местонахождений обобщены в табл. 1.

Одно из наиболее высоких содержаний кальция в ванадините — до 3.2 мас.% СаО (до 0.75 а. ф. Са) — определено в фосфорсодержащем (до 0.5 а. ф. Р) образце из горно-рудного района Ванлокхед (Wanlockhead) в Южной Шотландии (Frenzel, 1881). В приведенных в процитированной работе анализах отмечаются заметные примеси Si и Al (и небольшие примеси Fe, Zn и Cu), что говорит о возможном загрязнении пробы, в связи с чем долгое время оставался неясным вопрос, входит ли Са действительно в состав этого ванадинита или же связан с посторонними минеральными примесями. Однако позднее аналогичный материал был изучен в полированных препаратах методом электронно-зондового анализа, и было показано, что этот ванадинит не содержит вростков других минералов, а отношение кальция к фосфору в нем таково, что повышенные содержания Са и Р не могут быть объяснены присутствием субмикронных вростков апатита (Livingston, 1994). Согласно этим анализам, ванлокхедский ванадинит вдвое беднее кальцием, чем было зафиксировано в XIX веке: он содержит до 1.4 мас.% СаО (до 0.35 а. ф. Са) при содержании фосфора до 4.8 мас.% P_2O_5 (до 0.95 а. ф. Р). Наконец, совсем недавно была опубликована более общая работа, посвященная свинцовым минералам надгруппы апатита из горнорудного района Ледхиллс-Ванлокхед (Leadhills-Wanlockhead), в которой, в частности, детально обсуждается этот Са-содержащий ванадинит (Green, Tindle, 2022). Ее авторы также приходят к выводу о гомогенности выделений ванадинита из Wanlockhead, однако, по данным волноводисперсионного (ВДС) электронно-зондового анализа, приводят для него еще более низкое содержание Са — до 0.24 а. ф.

Также очень богат кальцием — до 2.74 мас.% СаО (до 0.64 а. ф.), по данным электронно-зондового анализа (ВДС), высокофосфорный ванадинит (промежуточный член ряда ванадинит — пироморфит с отношением V: Р до ~ 1:1) из карьера Уитвелл (Whitwell Quarry) в Дербишире, Англия (Briscoe et al., 2021). Он как визуально, так и по химическому составу очень напоминает ванадинит из Wanlockhead.

Таблица 1. Максимальные содержания кальция в ванадините, по литературным и нашим данным

Table 1. Maximum calcium content in vanadinite (literature and our data)

№	Источник	Тип	Местонахождение	Страна	СаО, мас.%	Са, а. ф.
1	Garnit et al., 2022	эз	Djebel Goraа	Тунис	0.20	0.05
2	Green et al., 2006	эз	Arm O'Grain, Камбрия, Англия	Великобритания	0.24	0.06
3	Hendricks et al., 1932	мх	Yuma Co., Аризона	США	0.26	0.06
4	Markl et al., 2014	эз	Schwarzwald, Баден-Вюртемберг	Германия	0.32	0.08
5	Genth, vom Rath, 1885a, b	мх	Lake Valley, Sierra Co., Нью-Мексико	США	0.34	0.08
6	Lietz, 1931	сп	Gila Co., Аризона	США	0.42	0.11

Таблица 1. Окончание

№	Источник	Тип	Местонахождение	Страна	СаО, мас. %	Са, а. ф.
7	Ханин, 2017	эз	Березовское м-ние, Средний Урал	Россия	0.68	0.16
8	Lietz, 1931	сп	Obir, Каринтия	Австрия	0.70 ⁽¹⁾	0.17
9	Magna et al., 2020	эз	Amba Dongar карбонатитовая дайка, штат Гуджарат	Индия	0.71	0.19
10	наши данные	эз	м-ние Кызыл-Эспе, Прибалхашье	Казахстан	0.80	0.20
11	Янишевский, 1934	мх			0.52	0.14
12	Минералы Узбекистана, 1976	мх	проявление Сиджак, Угамский хребет	Узбекистан	0.90 ⁽²⁾	0.22
13	наши данные	эз	м-ние Сулейман- Сай, хребет Каратау	Казахстан	0.97	0.23
14	Янишевский, 1931	мх			0.83 ⁽³⁾	0.21
15	Longchambon, Longchambon, 1932	мх	d'Hérival, Бореазы	Франция	1.5 ^(3,4)	0.37
16	Guillemin et al., 1955	мх	Djebel Agab	Тунис	2.20 ⁽³⁾	0.53
17	Briscoe et al., 2021	эз	Whitwell quarry, Дер- бишир, Англия	Великобритания	2.74	0.64
18	Frenzel, 1881	мх	Wanlockhead, Дамфрис- энд-Галловей, Шотландия	Великобритания	3.25 ⁽³⁾	0.75
19	Livingston, 1994	эз			1.42	0.35
20	Green, Tindle, 2022	эз			1.0	0.24
21	Fan et al., 2013	эз	провинция Юннань	Китай	3.8 ⁽⁵⁾	0.84

Примечание: для таблицы выбраны анализы, содержащие не менее 0.2 мас.% СаО (что эквивалентно 0.05 а. ф. Са). мх — анализ получен методами мокрой химии, сп — данные спектрального анализа, эз — данные электронно-зондового микроанализа. (1) — возможно, опечатка: на соседних страницах J. Lietz (1931) приводит два идентичных анализа, отличающихся только содержанием Са (0.5 и 0.05 мас.% Са, т. е. 0.7 и 0.07 мас.% СаО). Сказать, какой из двух анализов верен, уже не представляется возможным. (2) — «колломорфные» зеленовато-серые желваки. (3) — недостоверные, по нашему мнению, анализы, повышенное содержание Са в которых, возможно, связано с примесью карбоната в анализировавшейся пробе. (4) — содержание в нормированном на 100 % анализе после пересчета с удалением посторонних примесей; анализировалась полиминеральная смесь: оригинальный анализ содержит 8 мас.% SiO₂, 3 мас.% Al₂O₃, 0.2 мас.% Fe₂O₃ и 1 мас.% CaF₂. (5) — сомнительные данные: для минерала не приведено ни описания, ни условий анализа, ни полного химического анализа.

Хром в ванадините

Вероятно, впервые примесь хрома (как отдельного элемента, не тождественного ванадию²) в ванадините была отмечена в 1857 году Г. В. Струве. Он приводит два анализа ванадинита из Березовского месторождения на Урале, которые содержат 0.30 и 0.56 мас.% (Cr₂O₃ + Fe₂O₃) (Струве, 1857; Struve, 1858). По более поздним данным (Малофеева, 1999; Ханин, 2017) березовский ванадинит обычно содержит от 0.25 до 0.8 мас.% CrO₃ (до 0.1 а. ф.

² Надо отметить, что вскоре после первого описания элемент, который сегодня мы знаем как ванадий, ошибочно был отождествлен с хромом. В 1801 г. А.М. дель Рио Фернандес подверг анализу найденный в округе Симапан в Мексике образец «бурого свинца» — будущего ванадинита.

Cr), т. е. хром отмечается как характерный примесный элемент для ванадинита на этом месторождении. Ванадинит из Требиатского рудника (Южный Урал) содержит от 0.25 до 0.6 мас.% CrO_3 , а из Свердловского месторождения (Средний Урал) — от 0.3 до 0.45 мас.% CrO_3 (Ханин, 2017). До 0.5 мас.% CrO_3 отмечено в ванадините из Сарановского месторождения в Пермском крае (Силаев и др., 2002) и с вулкана Толбачик на Камчатке (гора 1004, Западное палеофумарольное поле: Kasatkin et al., 2023).

Примеси прочих химических элементов не зафиксированы в составе ванадинита в сколь-либо существенных количествах. Проблема достоверности данных для примесей меди и цинка, которые иногда фигурируют в анализах ванадинита (особенно старых, выполненных в «домикрозондовую» эпоху методами мокрой химии), будет освещена ниже, в разделе «Обсуждение результатов».

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках настоящей работы изучено 93 образца ванадинита из 17 проявлений по всему миру из коллекций Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН (далее — ММФ), а также семь образцов из коллекций авторов (6 — А.О.К. и 1 — И.В.П.). Среди них 37 образцов происходят из Казахстана (месторождения Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе), 25 — из Марокко (месторождения Mibladen и Touissit), 19 — из США (серия месторождений и проявлений в штатах Аризона и Нью-Мексико), 6 — из Мексики (штат Чиуауа), 5 — из Австрии (Bad Bleiberg, Каринтия), 3 — из России (Березовское месторождение, Средний Урал), 2 — из Узбекистана (рудопоявление Сиджак), и по одному из Аргентины (Venus mine, провинция Кордова), Республики Конго (месторождение M'Fouati) и Намибии (месторождение Abenab). Столь небольшая выборка образцов из Березовского месторождения (главного и почти единственного источника музейных образцов ванадинита на территории России) объясняется тем, что ванадинит отсюда, как и из прочих проявлений хроматной минерализации на Урале, недавно был детально химически охарактеризован (Ханин, 2017).

Во всех изученных нами образцах ванадинит имеет гипергенное происхождение. В большинстве образцов он является главным минералом и ассоциирует с разнообразными другими гипергенными минералами: вульфенитом, церусситом, пироморфитом, миметизитом, деклаузитом, моттритом, кальцитом, доломитом, опалом, гетитом (лимонитом), изредка — с англезитом, гемиморфитом, виллемитом и др., а также с гипогенными кальцитом, доломитом, баритом, кварцем и изредка галенитом.

Хотя иногда ванадинит и ассоциирует с родственными минералами группы апатита — пироморфитом и миметизитом, они кристаллизуются не одновременно: обычно

Он нашел, что этот минерал является солью новой кислоты, и получил оксиды и соли неизвестного элемента, для которого он ввиду яркой окраски соединений предложил сперва название «панхромий», затем «эритроний». Однако сообщение А. дель Рио об открытии нового элемента вызвало недоверие — химики усомнились в точности его анализов; затем и сам он потерял уверенность в своем открытии и заявил, что открыл хромат свинца. В 1805 г. И.-В. Коллет-Дескотиль подверг исследованию минерал из Симпана и пояснил, что А. дель Рио имел дело не с новым элементом, а с «нечистым хромом», и назвал минерал хромовой коричневой свинцовой рудой, а об «эритронии» забыли на 30 лет. В 1830 г. в чугунах, полученном из руды рудника Таберг в Швеции, Н. Г. Сефстром открыл новый химический элемент, и предложил для него название «ванадин» в честь скандинавской богини красоты Ванадис (Фрейи), т. к. соли нового элемента были ярко и красиво окрашены. В 1831 г. Ф. Велер вновь подверг анализу описанный А. дель Рио минерал из Мексики, определил в нем ванадиевую кислоту и доказал, что он содержит именно ванадий, а не хром, однако приоритет был закреплен за названием ванадий (детальнее об истории открытия ванадия и изучения ванадинита см.: Berzelius, 1831; Струве, 1857; Rookwell, 1879; Weeks, 1935; Чирва, 1936; Caswell, 2003 и ссылки в этих работах).

ванадинит более поздний. Так, в образцах из месторождения Кызыл-Эспе (Прибалхашье, Казахстан) корочки ванадинита нарастают на агрегаты кристаллов промежуточного члена ряда пироморфит–миметизит. В образцах из Березовского месторождения (Средний Урал) ванадинит практически всегда эпитаксически обрастает кристаллы более раннего пироморфита, и при этом у части кристаллов ванадинита пироморфитовое «ядро» корродировано, а у некоторых и вовсе выщелочено с образованием футляровидного (полого внутри) кристалла.

Ванадинит в изученных образцах имеет очень широкую палитру окраски, демонстрируя рыжий и красный различных оттенков [в образцах из Мибладена (Марокко), Каринтии (Австрия), Сиджака (Узбекистан), Сулейман-Сая (Казахстан), М'Фуати (Республика Конго), Абенаба (Намибия) и ряда проявлений в США], коричневый до темного серовато-коричневого [из штата Чиуауа (Мексика), Березовского месторождения (Урал) и Сулейман-Сая (Казахстан)], лимонно- или золотисто-желтый [из ряда проявлений в США], бежевый [из Туиссита (Марокко) и из Аргентины] или белый до пепельно-серого [из Кызыл-Эспе (Казахстан) и из М'Фуати (Республика Конго)] цвет.

Исследование микроморфологии и химического состава ванадинита проводилось в лаборатории Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана РАН на электронно-зондовом микроанализаторе JCSA Superprobe 733 фирмы JEOL с энергодисперсионным Si(Li)-детектором с ультратонким окном ATW2 и системой анализа INCA Energy 350 фирмы Oxford Instruments. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 1 нА, диаметр электронного зонда 1–2 мкм. Аналитические линии и стандарты (образцы сравнения): *Kα*: Са — волластонит, Р — LaPO_4 , Cl — атакмит, V — ванадий (металл); *Lα*: As — InAs; *Mα*: Pb — PbTiO_3 . Содержания прочих элементов с атомными номерами выше 8 во всех изученных образцах оказались ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. Расчет эмпирических формул ванадинита производился на 13 анионов ($12 \text{O}^{2-} + 1 \text{Cl}^-$): такой способ расчета считается одним из наиболее корректных и удачных для минералов надгруппы апатита (Pasero et al., 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Строение и однородность кристаллов ванадинита

По данным исследования методом сканирующей электронной микроскопии в отраженных электронах (BSE), в изученных кристаллах ванадинита из всех местонахождений нами не наблюдалось сколь-либо выраженной концентрической химической зональности, однако состав в различных точках в пределах одного кристалла может быть достаточно контрастным. Этим ванадинит отличается от пироморфита, кристаллы которого нередко имеют четкое концентрически-зональное строение. В некоторых образцах кристаллы ванадинита демонстрируют другие ростовые особенности. Их можно разделить на три группы: 1) кристаллы с признаками скелетного роста; 2) кристаллы с признаками роста с захватом пузырьков газа или жидкости по зонам роста; 3) кристаллы, образованные ванадинитом нескольких генераций. Иногда в одном кристалле чередуются зоны скелетного и «нормального роста» (образцы из Pure Potential mine, Аризона, США, и из Los Lamentos, штат Чиуауа, Мексика) или кавернозные зоны, насыщенные газово-жидкими включениями и «массивные» зоны без включений (некоторые образцы из месторождений Touissit и Mibladen в Марокко и из проявления Сиджак в Узбекистане).

2. Химический состав ванадинита (по данным электронно-зондового анализа)

Как отмечалось выше, несмотря на широкое распространение и длительную историю изучения, для ванадинита опубликовано не так много анализов химического состава: их число непропорционально мало в сравнении с числом находок этого минерала. Так, в литературе нами найдено около трехсот анализов состава ванадинита, из которых

95 электронно-зондовых анализов приходится на кандидатскую работу Д. А. Ханина (2017), а из оставшихся приблизительно 1/3 — это мокрые химические анализы (полученные в основном в «домикронзондовую» эпоху) и 2/3 — электронно-зондовые анализы. В настоящей работе удалось получить 380 представительных электронно-зондовых анализов ванадинита из 17 местонахождений. Это позволило существенно расширить представления о составе и кристаллохимических особенностях ванадинита.

В целом, ванадинит — достаточно простой по составу минерал. В изученных нами образцах он, помимо видообразующих Pb, V, O и Cl, иногда содержит в определяемых рутинным электронно-зондовым анализом количества только примеси P, As и изредка Ca, а концентрации остальных элементов с атомными номерами выше 8 оказались ниже порога обнаружения этим методом.

Основное внимание нами уделено вариациям содержаний P, As и V. При построении диаграмм, отражающих концентрации и соотношение примесей P и As, мы, чтобы избежать «перегрузки» рисунка точками анализов, разделили объекты на две группы. Наиболее простым показалось разделение по географическому признаку: на те объекты, что расположены на территории СНГ, и те, что находятся в странах дальнего зарубежья.

Данные для ванадинита из объектов, расположенных на территории СНГ, показаны на рис. 2. Хорошо видно, что ванадинит из Березовского месторождения наиболее обогащен фосфором и при этом почти не содержит мышьяка, а ванадинит из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе заметно обогащается как фосфором, так и мышьяком; при этом ванадинит из Сулейман-Сая чуть богаче P, а из Кызыл-Эспе — As.

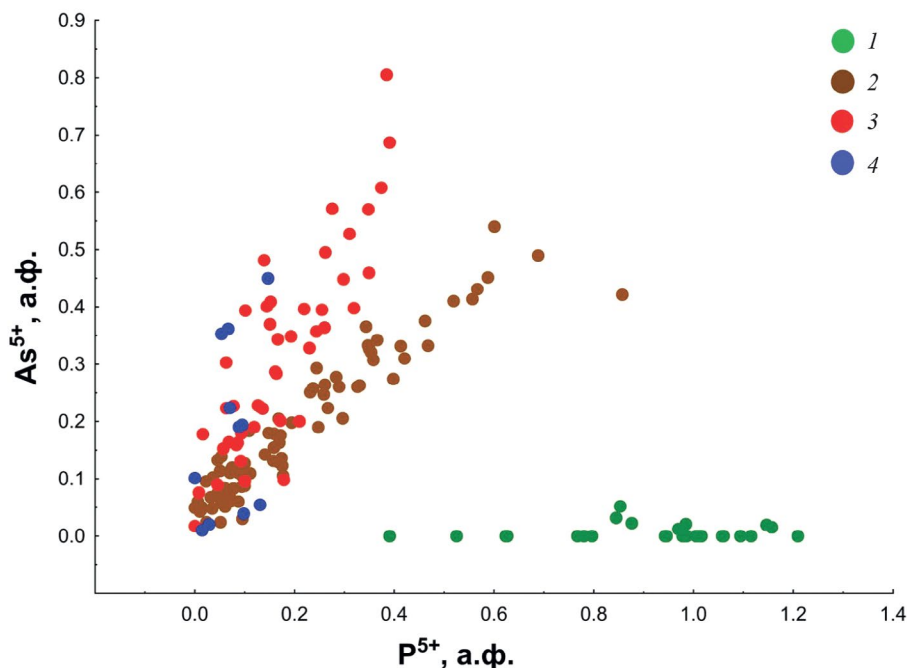


Рис. 2. Вариации содержаний P и As в образцах ванадинита из объектов на территории СНГ (по нашим данным).

1 — Березовское месторождение, Средний Урал; 2 — месторождение Сулейман-Сай, Казахстан; 3 — месторождение Кызыл-Эспе, Казахстан; 4 — рудопоявление Сиджак, Узбекистан.

Fig. 2. Variations in P and As contents in vanadinite specimens from localities in the CIS (our data).

1 — Berezovskoe deposit, Middle Urals; 2 — Suleiman-Sai deposit, Kazakhstan; 3 — Kyzyl-Espe deposit, Kazakhstan; 4 — Sidzhak ore occurrence, Uzbekistan.

Вариации содержаний Р и As в ванадините из объектов, расположенных в дальнем зарубежье, показаны на рис. 3. Знаменитый музейно-коллекционным качеством образцов ванадинит из Mibladen (Марокко) в целом близок к идеальному составу и содержит только небольшую примесь фосфора. Фосфором обогащен не содержащий мышьяка ванадинит из месторождений Нью-Мексико (США) и Каринтии (Австрия). Среди изученных нами образцов мышьяком наиболее богат ванадинит из Pure Potential mine (Аризона, США) и M'Fouati (Республика Конго) (часть точек анализа попадает уже в поле V-содержащего миметизита), и при этом он почти не содержит фосфора. Ванадинит из Touissit и Djebel Mahseur (Марокко), Los Lamentos (штат Чиуауа, Мексика) и Puzzler mine (Аризона, США) обогащен как мышьяком, так и фосфором, причем ванадинит из Puzzler mine чуть богаче Р, а из Touissit, Djebel Mahseur и Los Lamentos — чуть богаче As.

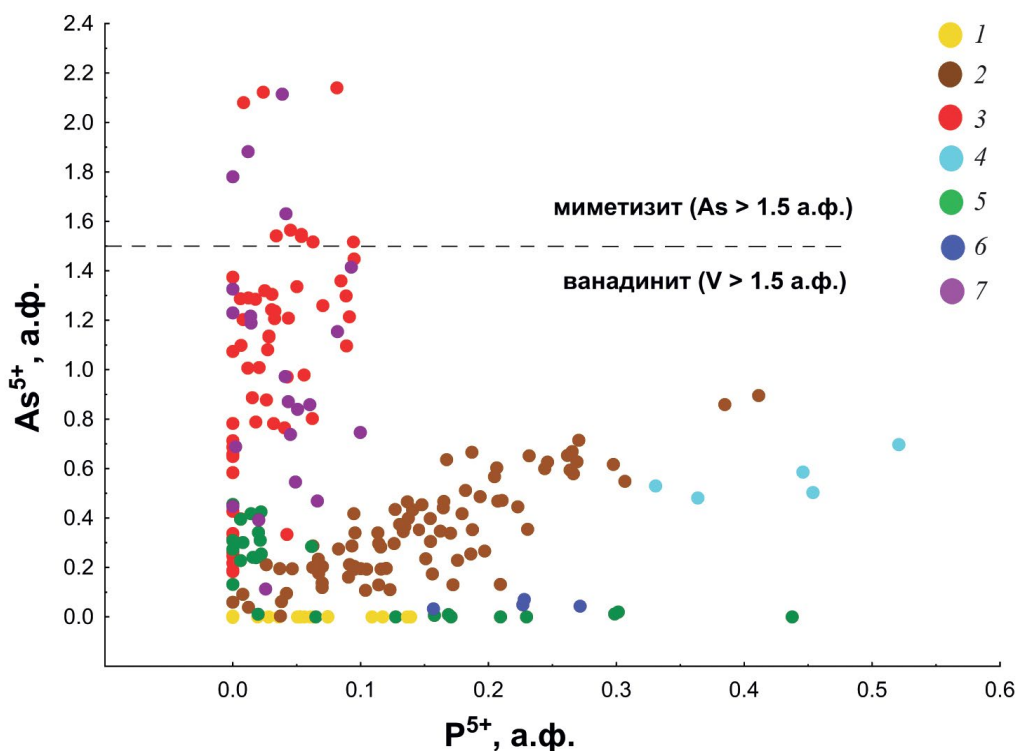


Рис. 3. Вариации содержаний Р и As в образцах ванадинита и высокованадиевого миметизита из местонахождений дальнего зарубежья (по нашим данным).

1 — Mibladen, Марокко; 2 — Touissit, Марокко; Djebel Mahseur, Марокко; Los Lamentos, Чиуауа, Мексика; Venus mine, Аргентина; 3 — Pure Potential mine, Аризона, США; 4 — Puzzler mine, Аризона, США; 5 — прочие проявления в США (штаты Аризона и Нью-Мексико); Abenab mine, Намибия; 6 — M'Fouati, Республика Конго; 7 — Bad Bleiberg, Каринтия, Австрия. Пунктирной линией разделены поля ванадинита (> 1.5 а. ф. V^{5+}) и миметизита (> 1.5 а. ф. As^{5+}).

Fig. 2. Variations in P and As contents in vanadinite and V-rich mimetite specimens from localities in foreign countries (our data).

1 — Mibladen, Morocco; 2 — Touissit, Morocco; Djebel Mahseur, Morocco; Los Lamentos, Chihuahua, Mexico; Venus mine, Argentina; 3 — Pure Potential mine, Arizona, USA; 4 — Puzzler mine, Arizona, USA; 5 — other localities in the USA (Arizona and New Mexico); Abenab mine, Namibia; 6 — M'Fouati, Republic of Congo; 7 — Bad Bleiberg, Carinthia, Austria. The dotted line separates compositional fields of vanadinite (> 1.5 apfu V^{5+}) and mimetite (> 1.5 apfu As^{5+}).

Кальций в ванадините

В изученных нами образцах кальций отмечен только в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе в Казахстане. Тонкоигольчатый ванадинит из Сулейман-Сая содержит до 0.25 а. ф. Са (до 1 мас.% СаО), причем содержание кальция выше порога обнаружения при электронно-зондовом анализе отмечено в 25 из 40 анализов ванадинита этого типа. Ванадинит из Кызыл-Эспе содержит до 0.20 а. ф. Са (до 0.8 мас.% СаО), а содержание кальция выше порога обнаружения отмечено в 22 из 45 анализов. Для ванадинита из обоих месторождений наблюдается прямая корреляция между содержаниями кальция и фосфора (рис. 4).

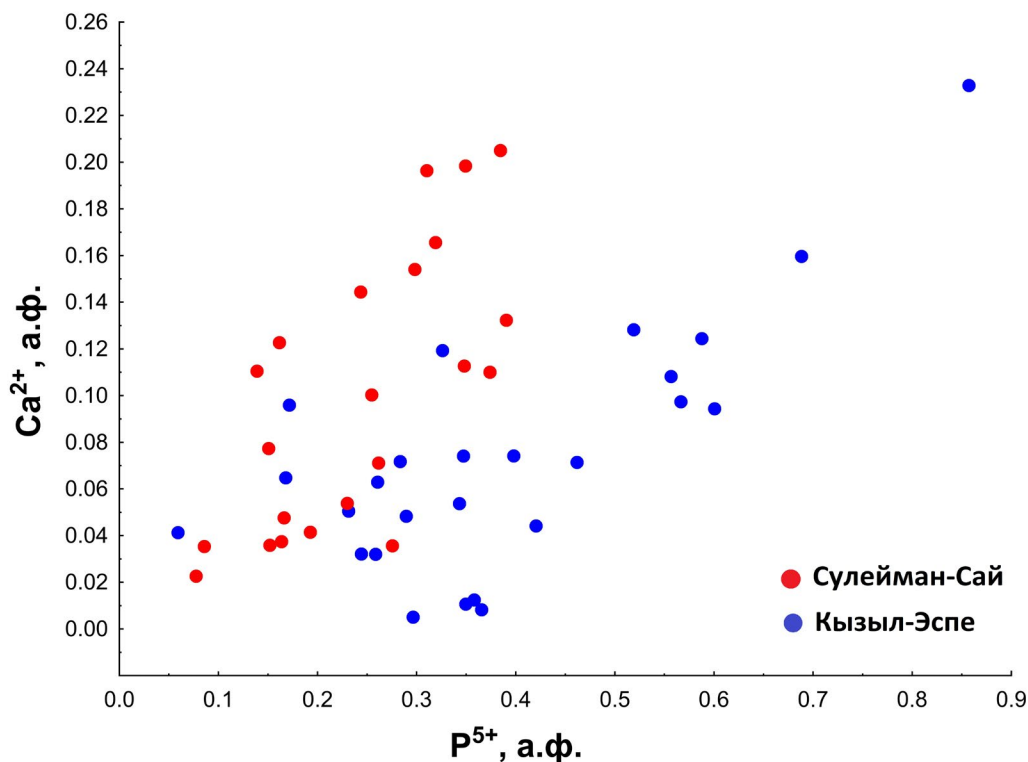


Рис. 4. Соотношение содержаний Са и Р в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе, Казахстан (по нашим данным).

Fig. 4. Ca and P contents ratio in vanadinite from Suleiman-Sai and Kyzyl-Espe deposits, both in Kazakhstan (our data).

Представительные анализы ванадинита из упомянутых выше объектов приведены в таблице 2, а в целом подборка наших анализов дана в Приложении 1.

Таблица 2. Химический состав ванадинита (представительные электронно-зондовые анализы образцов из различных местонахождений, по нашим данным, мас. %)

Table 2. Chemical composition of vanadinite (representative electron microprobe analyses of specimens from different localities, our data, wt %)

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
обр.	52362	24244	M9542	34464	58306	57618	ST_7232	Mib-01	R-01	52375	60986—2
м-ние	Берёз	Берёз	С—Сай	С—Сай	К—Эспе	К—Эспе	Сиджак	Mibladen	Touissit	Abenab	M'Fouati
мас. %											
CaO	—	—	0.97	—	0.80	0.14	—	—	—	—	—
PbO	79.86	78.57	78.81	77.22	76.04	78.03	78.24	79.89	78.45	79.59	77.70
P ₂ O ₅	6.16	3.97	4.52	0.55	1.90	0.43	0.72	0.26	1.93	—	—
V ₂ O ₅	11.68	14.00	11.64	17.80	11.19	17.67	15.09	19.43	11.33	17.70	14.55
As ₂ O ₅	—	—	3.60	0.88	6.44	1.32	3.60	—	6.98	2.49	5.5
Cl	2.64	2.59	2.74	2.51	2.50	2.55	2.57	2.51	2.56	2.58	2.53
-O = Cl ₂	0.60	0.58	0.62	0.57	0.56	0.58	0.58	0.57	0.58	0.58	0.57
Сумма	99.74	98.55	101.67	98.39	98.31	99.56	99.65	101.52	100.67	101.76	99.2
Коэффициенты в формулах, рассчитанные на 12 O + Cl											
Ca	—	—	0.23	—	0.20	0.04	—	—	—	—	—
Pb	4.98	5.01	4.75	4.97	4.86	4.95	5.03	4.99	4.97	4.98	5.01
P	1.21	0.8	0.86	0.11	0.38	0.09	0.15	0.05	0.38	—	—
V	1.79	2.19	1.72	2.8	1.77	2.75	2.38	2.97	1.76	2.69	2.30
As	—	—	0.42	0.11	0.81	0.16	0.45	—	0.86	0.31	0.69
(V+P+As)	3.00	2.99	3.00	3.02	2.96	3.00	2.98	3.02	3.00	3.00	2.99
Cl	1.04	1.03	1.04	1.01	1.01	1.02	1.03	0.98	1.02	1.02	1.03

Таблица 2. Продолжение
Table 2. Continued

Nº	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
обр.	60986-1	60986-1	3067	52373	92318	93660-1	93660-1	93660-2	81560	52374	52371
м-ние	M'Fouati	M'Fouati	Hillsboro	Silver	Puzzler	PurePot	PurePot	PurePot	LosLam	Venus	Bleiberg
мас. %											
CaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	76.34	76.66	78.54	79.17	78.84	76.77	77.77	77.78	77.43	78.81	79.77
P ₂ O ₅	0.45	0.19	—	2.22	2.60	0.40	0.47	—	2.04	0.86	1.39
V ₂ O ₅	9.31	5.49	16.52	16.73	11.25	5.07	9.25	14.90	10.82	16.20	17.75
As ₂ O ₅	11.13	16.86	3.71	—	5.62	17.03	11.63	5.57	7.19	2.77	0.36
Cl	2.40	2.42	2.56	2.59	2.59	2.45	2.57	2.60	2.54	2.58	2.48
-O = Cl ₂	0.54	0.55	0.58	0.58	0.58	0.55	0.58	0.59	0.57	0.58	0.56
Сумма	99.09	101.07	100.75	100.13	100.31	101.17	101.11	100.25	99.45	100.64	101.19
Коэффициенты в формулах, рассчитанные на 12 O + Cl											
Ca	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pb	5.00	4.96	4.96	4.96	5.03	4.97	4.99	4.97	4.96	4.96	4.96
P	0.09	0.04	—	0.44	0.52	0.08	0.09	—	0.41	0.17	0.27
V	1.50	0.87	2.56	2.57	1.76	0.80	1.46	2.33	1.70	2.50	2.71
As	1.41	2.11	0.45	—	0.70	2.14	1.45	0.69	0.90	0.34	0.04
(V+P+As)	3.00	3.02	3.01	3.01	2.98	3.02	3.00	3.02	3.01	3.01	3.02
Cl	0.99	0.98	1.02	1.02	1.04	1.00	1.02	1.03	1.03	1.02	0.97

Примечание. Прочерк означает, что содержание компонента ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом.

Местонахождения: Берёз — Берёзовское месторождение, Средний Урал; С—Сай — месторождение Сулейман-Сай, хребет Каратау, Казахстан, К—Эспе — месторождение Кызыл-Эспе, Прибалхаше, Казахстан; Сиджак — проявление Сиджак, Угамский хребет, Узбекистан; Mibladen — Mibladen, провинция Мидельт, область Драа-Тафиалет, Марокко; Touissit — Touissit, провинция Джерала, Восточная область, Марокко; M'Fouati — M'Fouati, департамент Буэна, Республика Конго; Abenab — Abenab mine, Хрутфонтейн, Намибия; Bleiberg — Bad Bleiberg, Каринтия, Австрия; Hillsboro — Hillsboro, Нью-Мексико, США; Silver — Silver district, Аризона, США; Puzzler — Puzzler mine, Аризона, США; PurePot — Pure Potential mine, Аризона, США; LosLam — Los Lamentos, штат Чинауа, Мексика; Venus — Venus mine, провинция Кордова, Аргентина. Обр. Mib-01 из коллекции одного из авторов (АОК), все остальные образцы из коллекции ММФ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Начать этот раздел хотелось бы с замечания, что все достоверные литературные данные, как и наши наблюдения, касающиеся минеральных ассоциаций в исследованных образцах, говорят о том, что ванадинит — это сугубо гипергенный минерал, т. е. он возникает в природе при относительно низких температурах: даже в самых жарких пустынях температура его образования вряд ли превышает 100°C . Это косвенно подтверждается тем фактом, что в фумаролах окислительного типа вулкана Толбачик на Камчатке, где минералообразующая среда очень богата V, Cl и Pb (о чем говорит широкое распространение в их возгонах разнообразных ванадатов, хлоридов, оксихлоридов и оксосолей свинца: Пеков и др., 2020), ванадинит встречен не был, а толбачинский ванадинит, найденный на Западном палеофумарольном поле горы 1004 (Kasatkin et al., 2023), имеет определенно гипергенное происхождение. Указания на находки ванадинита, предположительно имеющего гипогенное происхождение, в литературе очень немногочисленны (Буканов и др., 2012; Силаев и др., 2019; Magna et al., 2020) и, по нашему мнению, приведенных в этих работах данных недостаточно, чтобы уверенно судить о его генезисе (во всех этих случаях гипергенная природа ванадинита представляется нам более вероятной).

Химический состав ванадинита

Этот раздел базируется на совокупности трех сотен литературных и 380 наших анализов химического состава ванадинита из объектов всего мира.

Фосфор и мышьяк

Большая часть опубликованных в литературе анализов ванадинита показывает составы, близкие к идеализированной формуле — $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, а из примесей наиболее часто встречаются фосфор и/или мышьяк. Обычно ванадинит содержит не более 1 (редко до 2) мас.% P_2O_5 и не более 0.5 (редко до 1) мас.% As_2O_5 . Вариации в содержаниях примесей фосфора и мышьяка показаны в табл. 3, в которую вошли в обобщенном виде все полученные нами и литературные данные для ванадинита из тех объектов, где содержание P_2O_5 или As_2O_5 в этом минерале хотя бы в одном анализе достигает 1 мас.%.

В изученных нами образцах наибольшее количество фосфора установлено в ванадините из Березовского месторождения (до 1.2 а. ф. P, т. е. до 6.1 мас.% P_2O_5), что хорошо согласуется с литературными данными. Существенно обогащен фосфором ванадинит из месторождений Сулейман-Сай (до 0.9 а. ф. P, до 4.5 мас.% P_2O_5 в тонкоигольчатой разновидности) и Кызыл-Эспе (до 0.4 а. ф. P, до 2 мас.% P_2O_5) в Казахстане, а также из Puzzler mine (до 0.5 а. ф. P, до 2.6 мас.% P_2O_5) в Аризоне, США и из Los Lamentos (до 0.4 а. ф. P, до 2 мас.% P_2O_5) в Мексике.

Мышьяком в изученных нами образцах наиболее богат ванадинит из Pure Potential mine, Аризона, США (до 2.15 а. ф. As = 17.0 мас.% As_2O_5 ; при содержании As > 1.5 а. ф. это уже V-содержащий миметизит) и из M'Fouati, Республика Конго, (до 2.1 а. ф. As = 16.9 мас.% As_2O_5). Менее богат мышьяком ванадинит из Los Lamentos в Мексике (до 0.9 а. ф. = 7.2 мас.% As_2O_5) и из месторождения Touissit в Марокко (до 0.9 а. ф. = 7.0 мас.% As_2O_5). Из объектов на территории СНГ наиболее богат мышьяком ванадинит из месторождения Кызыл-Эспе в Казахстане, содержащий до 0.8 а. ф. As (до 6.5 мас.% As_2O_5). Тонкоигольчатый рыжий ванадинит из Сулейман-Сая содержит до 0.6 а. ф. As (до 4.3 мас.% As_2O_5).

Таким образом, эндлихит в его первоначальном понимании, т. е. разновидность как ванадинита, так и миметизита с составами, демонстрирующими отношение $V: As \sim 1:1$, встречен нами только в двух месторождениях — Pure Potential mine (США) и M'Fouati (Республика Конго).

Интересно отметить, что в результате этой работы удалось выделить в образцах из месторождения Сулейман-Сай в Казахстане два типа ванадинита («призматический» и «тонкоигольчатый»), заметно различающихся не только морфологией и цветом, но и химическим составом. «Призматический» ванадинит образует темные серо-коричневые футляровидные столбчатые или бочонковидные кристаллы длиной до 0.5 см, изредка до 2.5 см, содержащие до 0.3 а. ф. Р и 0.3 а. ф. As [в среднем — по 0.1 а.ф каждого (по 40 точечным анализам)]. «Тонкоигольчатый» ванадинит образует корки рыжих (различных оттенков) игольчатых кристаллов длиной редко более 1 мм, содержащих до 0.9 а. ф. Р, 0.6 а. ф. As и 0.25 а. ф. Са [в среднем — 0.3 а. ф. Р, 0.3 а. ф. As и 0.05 а. ф. Са (также по 40 точечным анализам)].

Добавим, что среди коллекционеров и музейных работников широко распространено мнение, что темные разновидности ванадинита обогащены мышьяком, и поэтому коричневатым до темно-коричневых разностям минерала нередко «автоматически» дается на этикетках название эндлихит. Наши данные показывают, что это не так. Наиболее богатый As ванадинит, переходный к миметизиту (т. е. «имеющий полное право» называться эндлихитом в его исторически первоначальном смысле), из Pure Potential mine в Аризоне (США) образует кристаллы от оранжевого до ярко-красного цвета, а практически аналогичный ему по составу высокомышьяковый ванадинит из M'Fouati в Республике Конго — белые мелкокристаллические корочки. Первоначально описанный из Lake Valley в Нью-Мексико (США) как эндлихит минерал имеет цвет от белого до яркого соломенно-желтого (Genth, vom Rath, 1885a, b).

Результаты сопоставления литературных и наших данных о содержаниях Р и As в ванадините показаны на рис. 5. В ходе настоящей работы удалось ощутимо расширить представления о вариативности состава ванадинита: помимо уже известного поля составов Р-содержащего (до 1.5 а. ф. Р) и бедного мышьяком ванадинита появилось новое — протяженное — поле бедного фосфором As-содержащего ванадинита, переходящего в V-содержащий почти бесфосфорный миметизит (до 2.15 а. ф. As = 17 мас. % As_2O_5). Ранее в этом поле были известны только три старых анализа т. н. эндлихита. Также расширено поле составов ванадинита, содержащего одновременно Р и As.

На основе литературных и новых данных можно, пусть и достаточно условно, выделить четыре химических разновидности ванадинита:

1 — «чистый» ванадинит, близкий по составу к конечному члену $Pb_3(VO_4)_3Cl$ (наиболее распространенный в природе);

2 — бедный фосфором As-содержащий ванадинит, в т. ч. переходный по составу к богатому V миметизиту «эндлихит»;

3 — Р-содержащий ванадинит, бедный мышьяком;

4 — обогащенный одновременно, причем как правило в сопоставимых количествах, Р и As ванадинит.

Ряд ванадинит–миметизит (разновидность 2) более протяженный: от $V_{3.00}As_{0.00}$ до $As_{2.15}V_{0.85}$, тогда как ряд ванадинит–пироморфит (разновидность 3) представлен, по сути, только ванадинитовой частью: от $V_{3.00}P_{0.00}$ до $P_{1.50}V_{1.50}$. Отметим, что ванадинит из одного объекта как правило представлен какой-либо одной химической разновидностью.

Таблица 3. Вариации содержания фосфора и мышьяка в ванадините (по совокупности литературных и наших данных)

Table 3. Variations in phosphorus and arsenic contents in vanadinite (according to both literature and our data)

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь Р			примесь As		Примечание
				мас. % P ₂ O ₅	а.ф. Р	мас. % As ₂ O ₅	а.ф. As		
Буканов, Юшкин, 1971; Буканов, 1974 наши данные	сп	м-ние Пеленгичей-3, Приполярный Урал	Россия	—	—	1.5	0.2		
	эз								
	мх, эз	Берёзовское м-ние, Средний Урал	Россия	2.0—6.2 0.8—6.9	0.4—1.2 0.2—1.35	0—0.4 0—0.7	0—0.05 0—0.1		
Ханин, 2017	эз	Свердловское м-ние, Средний Урал	Россия	3.8—5.6	0.7—1.1	0—0.1	< 0.05		
Ханин, 2017	эз	Требиатский р-к, Южный Урал	Россия	0.3—1.4	0.1—0.3	0—0.4	0—0.05		
наши данные	эз	м-ние Сулейман-Сай, хребет Каратау	Казахстан	ср. = 0.5 (0—1.8)	ср. = 0.1 (0—0.3)	ср. = 0.9 (0.2—2.6)	ср. = 0.1 (0—0.3)	1	
наши данные				ср. = 1.5 (0.2—4.5)	ср. = 0.3 (0.05—0.9)	ср. = 2.1 (0.2—4.3)	ср. = 0.25 (0.05—0.6)	2	
наши данные	эз	м-ние Кызыл-Эспе, Прибалхашье	Казахстан	ср. = 0.9 (0—2.0)	ср. = 0.2 (0—0.4)	ср. = 2.6 (0.1—6.5)	ср. = 0.3 (0—0.8)		
наши данные	эз	проявление Сиджак, Угамский хребт	Узбекистан	0—0.7	0—0.15	0.1—3.6	0—0.45		
Минералы Узбекистана, 1976	мх			0.3—3.4	0.05—0.7	0.7—1.3	0.1—0.2		
наши данные	эз	Bad Bleiberg, Kappel, Каринтия	Австрия	0.8—1.4	0.2—0.3	0.3—0.6	0—0.1		
Markl et al., 2014	эз	Schwarzwald, Бален-Вюртемберг	Германия	0—2.3	0—0.5	0—2.7	0—0.4		
Longchambon, Longchambon, 1932	мх	d'Héfigal, Вогезы	Франция	1.8	0.35	3.0	0.35	3	
Friedl, Ženiš, 1991	эз	Malužiná-Svidovo, Низкие Татры	Словакия	0—0.15	< 0.05	0.8—1.9	0.1—0.25		

Таблица 3 (продолжение). Table 3 (continued)

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь Р		примесь As		Примечание
				мас. % P_2O_5	а.ф. Р	мас. % As_2O_5	а.ф. As	
Frenzel, 1881; Livingston, 1994; Green, Tindle, 2022	мх, эз	Wanlockhead, Дамфрис- энд-Галловей, Шотландия	Великобритания	0.3–4.8	0.05–0.95	–	–	
Green et al., 2006	эз	Artn O'Grain, Камбрия, Англия	Великобритания	1.2–3.9	0.2–0.8	6.0–11.7	0.7–1.45	*
Briscoe et al., 2021	эз	Whitwell Quarry, Дербишир, Англия	Великобритания	1.6–8.0	0.3–1.5	0.2–1.2	0–0.15	
Balassone et al., 2019	эз	вулкан Везувий, Неаполь	Италия	–	–	0.8–1.4	0.1–0.2	
наши данные	эз			0–0.7	0–0.15	< 0.05	–	
Laufek et al., 2006; Okudera, 2014; Antao, Dhaliwal, 2018; Dhaliwal, 2018	эз	Milbladen, провинция Мидельт, область Драа-Тафилалет	Марокко	0–1.4	0–0.3	< 0.05	–	
наши данные	эз	Touissit, провинция Джерара, Восточная область	Марокко	ср. = 0.8 (0.2–1.9)	ср. = 0.15 (0.05–0.4)	ср. = 3.1 (0.5–7.0)	ср. = 0.4 (0.05–0.9)	
White, 1984	эз			0.8–1.1	0.15–0.2	2.5–3.15	0.3–0.4	
наши данные	эз			0.6–1.1	0.1–0.2	0.9–2.1	0.1–0.3	
Barthoux, 1924; Lietz, 1931; Newby, 1981	мх	Djebel Mahseur (Jebel Mahser), провинция Джерада, Восточная область	Марокко	0–1.3	0–0.25	0–1.0	0–0.15	
Guillemin et al., 1951	мх	Djebel Agab	Тунис	0.2–1.4	0.05–0.3	–	–	4 *
наши данные	эз	M'Fouati, департамент Буэнза	Республика Конго	0–0.5	0–0.1	3.0–7.7	0.4–1.0	5 *
наши данные	эз			0–0.4	0–0.1	9.3–16.9	1.1–2.1	
наши данные	эз	Abenab mine, Хруфонтейн	Намибия	0–0.3	0–0.05	1.1–2.5	0.1–0.3	
наши данные	эз			0–0.1	< 0.05	1.8–3.7	0.2–0.5	
Goldschmidt, 1900; Lietz, 1931	мх	Hillsboro, Sierra Co., Нью-Мексико	США	0–0.4	0–0.1	0.6–2.6	0.1–0.3	
Genth, vom Rath, 1885a, b	мх	Lake Valley, Sierra Co., Нью-Мексико	США	–	–	10.7–13.5	1.45–1.6	6 *

Таблица 3 (продолжение). Table 3 (continued)

Источник	Тип	Местонахождение	Страна	примесь Р		примесь As		Примечание
				мас.% P ₂ O ₅	а.ф. Р	мас.% As ₂ O ₅	а.ф. As	
наши данные	эз	штат Нью-Мексико	США	0—0.1	< 0.05	2.3—2.5	0.3	
наши данные	эз	Pure Potential mine, La Paz Co., Аризона	США	0—0.5	0—0.1	1.5—17.0	0.2—2.15	*
наши данные	эз	Silver mining district, Аризона	США	0.1—2.2	0—0.4	0—0.2	< 0.05	
наши данные	эз	Puzzler mine, Yuma Co., Аризона	США	1.7—2.6	0.3—0.5	3.9—5.6	0.5—0.7	
Lietz, 1931; Hendricks et al., 1932	mx	Yuma Co., Аризона	США	—	—	0.6—5.7	0.1—0.7	
Genth, 1887	mx	Mammoth mine, Pinal Co., Аризона	США	0—0.3	0—0.05	3.1—4.3	0.4—0.5	
Rammelsberg, 1880	mx	штат Аризона	США	1.4	0.3	—	—	
McAllister, 1955	mx	Ubehebe mine, Inyo Co., Калифорния	США	н.о.	н.о.	2.91	0.35	
наши данные	эз	Los Lamentos, штат Чиуауа	Мексика	0.3—2.0	0.1—0.4	0.9—7.2	0.1—0.9	
наши данные	эз	Venus mine, провинция Кордова	Аргентина	0—0.9	0—0.2	0—3.0	0—0.4	

Примечание. прочерк в таблице означает, что содержание компонента ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. н. о. — компонент не определялся. mx — анализ получен методами мокрой химии, сп — данные спектрального анализа. эз — данные электронно-зондового микроанализа. * — точки с содержанием As > 1.5 а. ф. попадают в поле высокованадиевого миметизита. 1 — «призматический ванадинит» (более крупные кристаллы, Сулейман-Сай, Казахстан); 2 — «тонкоиглычатый ванадинит» (более мелкие кристаллы, Сулейман-Сай, Казахстан); 3 — после пересчёта с удалением SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и СаF₂ и нормировки анализа на 100 % (d'Héval, Франция); 4 — тёмно-рыжие кристаллы ванадинита-I длиной до 6 мм (M'Fouati, Республика Конго); 5 — мелкокристаллические корочки белого ванадинита-II толщиной до 1 мм, покрывающие кристаллы ванадинита-I (M'Fouati, Республика Конго); 6 — первое описание «эндлихита» (Lake Valley, Нью-Мексико, США).

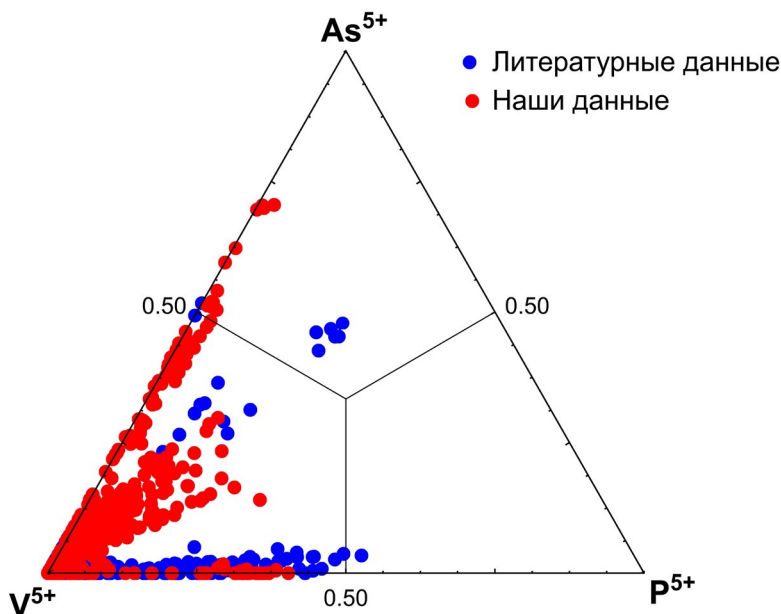


Рис. 5. Вариации содержаний V, P и As в ванадините, по литературным (синие точки) и нашим (красные точки) данным.

Fig. 5. Variations in V, P and As contents in vanadinite: literature data (blue dots) and our data (red dots).

Кальций

Кальций — достаточно редкий примесный элемент в ванадините, обычно входящий в этот минерал в малом количестве и зафиксированный лишь в небольшом количестве образцов. В изученных нами образцах примесь кальция отмечена только в ванадините из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе в Казахстане. Данные о максимальных содержаниях кальция в ванадините как по литературным, так и по нашим данным, обобщены в табл. 1.

Повышенное содержание кальция в ванадините из Кызыл-Эспе и Сулейман-Сая отмечалось и ранее. Так, Е. М. Янишевский (1934) описывал корочки белого мелкокристаллического ванадинита, содержащего 0.15 а. ф. Са (0.5 мас. % СаО) на Центральном участке месторождения Кызыл-Эспе. Им же описан содержащий 0.2 а. ф. Са (0.85 мас. % СаО) ванадинит из небольшой пещерки в лежащем боку рудного тела в шахте № 7 на месторождении Сулейман-Сай: этот ванадинит образует темные с металловидным блеском бочонковидные гексагонально-призматические кристаллы, иногда полые внутри, длиной до 1 см (Янишевский, 1931). Однако это не вполне согласуется с нашими данными: как показано выше, «призматический» ванадинит, визуально аналогичный описанному Е. М. Янишевским, не содержит кальция, в отличие от тонкоигольчатого ванадинита. Также обращает на себя внимание отсутствие фосфора и мышьяка в анализах ванадинита у Е. М. Янишевского (1931, 1934). Нельзя исключить, что повышенное содержание Са в литературном анализе связано с примесью кальцита, с которым ванадинит тесно ассоциирует в этой «пещерке».

Важно отметить, что в трех работах, посвященных ванадиниту из Шотландии (Livingston, 1994; Briscoe et al., 2021; Green, Tindle, 2022), подчеркивается прямая корреляция между содержаниями в минерале Са и Р, причем все точки составов почти

строго ложатся на одну линию. Аналогичную (хоть и чуть менее строгую) зависимость мы наблюдаем для ванадинита из месторождений Сулейман-Сай и Кызыл-Эспе (рис. 4). Скорее всего, это явление может быть объяснено парным изоморфизмом $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{V}^{5+}$, хорошо согласующимся с эмпирическим правилом соразмерности ионов в кристалле: вхождение фосфора вместо более крупного ванадия сопряжено с вхождением кальция вместо более крупного свинца.

Изоморфизм между Pb и Ca в позиции M1 нередок для других минералов надгруппы апатита: так, известны пары миметизит $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ — гедифан $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ и пироморфит $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ — фосфогедифан $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, в которых реализуются непрерывные ряды твердых растворов (Rouse et al., 1984; Kampf et al., 2006). Для ванадинита природный Ca-аналог неизвестен, а отмечавшийся в литературе высококальциевый ванадинит требует дополнительного изучения — не исключено, что повышенное содержание кальция связано с загрязнением анализирувавшихся проб.

Отметим, что серия изоструктурных апатиту соединений состава $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6(\text{F}_{1-2y}\text{O}_{y+2y})$ ($1 < x < 10$, $0 < y < 0.5$) была синтезирована при 800 °C (Dong et al., 2002; Dong, White, 2004a, b). Позднее серия соединений $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($0 < x < 10$) и $(\text{Pb}_{10-x}\text{Ca}_x)(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$ ($0 < x < 10$) была получена из водных растворов при температуре ~30 °C (Pizzala et al., 2009; Cao et al., 2017). Упоминаний о синтезе Cl-аналогов этих ванадатов, т. е. промежуточных членов гипотетического ряда $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl} - \text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, в литературе нам обнаружить не удалось.

Хром

Во всех изученных нами образцах ванадинита содержание хрома оказалось ниже порога обнаружения. По литературным данным, самое высокое содержание хрома — до 0.8 мас. % CrO_3 (= 0.1 а. ф. Cr^{6+}) — отмечено в ванадините из Березовского месторождения на Урале. Скорее всего, Cr^{6+} замещает V^{5+} в позиции T (Малофеева, 1999; Ханин, 2017). В целом же можно заключить, что хром — малохарактерный примесный элемент для ванадинита: встречается редко и входит в незначительном количестве.

Прочие элементы-примеси

В ряде опубликованных, особенно старых, мокрых химических анализов ванадинита можно видеть примеси CuO и ZnO — обычно до 0.5 мас. % каждого, изредка до 2.5 мас. % (Rammelsberg, 1880; Brackebusch et al., 1883; Аносов, Чухров, 1948; Минералы..., 1976; White, 1984; Frost et al., 2003; Balassone et al., 2019; Garnit et al., 2022 и др.). Е. М. Янишевский описывает зеленые призматические кристаллы ванадинита длиной до 0.5 см, содержащие 1.55 мас. % CuO (что эквивалентно при расчете ~0.3 а. ф. Cu), из небольшой пещерки в лежащем боку рудного тела в шахте № 7 на месторождении Сулейман-Сай в Казахстане. По его мнению, необычный для ванадинита зеленый цвет связан именно с примесью меди, и для этой медьсодержащей разновидности минерала было предложено название «купрованадинит» (Янишевский, 1931).

По нашему мнению, изоморфное вхождение сколь-либо значительных количеств меди и цинка в ванадинит маловероятно, а их появление в его анализах с большой вероятностью может быть связано с механической примесью минералов ряда деклуазит $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ — моттрамит $\text{PbCu}(\text{VO}_4)(\text{OH})$, нередко тесно ассоциирующих с ванадинитом. «Купрованадинит» Е. М. Янишевского требует более детального изучения с использованием современных аналитических методов. К сожалению, образцов, подобных описанным Е. М. Янишевским (1931) под этим названием, не нашлось в коллекциях ММФ. Образцы ванадинита, в которых повышенные содержания Cu или Zn были установлены электронно-зондовым анализом, также требуют более детальной проверки на фазовую однородность.

Содержания элементов с атомными номерами выше 8 (кроме Pb, Ca, V, P, As и Cl), в т. ч. меди и цинка, оказались во всех изученных нами образцах ниже порога обнаружения.

Практически во всех опубликованных анализах ванадинита с измеренным содержанием хлора, которые нам удалось найти, и во всех полученных нами анализах из дополнительных X-анионов установлен только хлор, причем в таком количестве, что можно заключить, что позиция X целиком заселена им, и на F^- , $(OH)^-$ или O^{2-} просто не остается места. В полученных нами инфракрасных спектрах изученных образцов ванадинита полосы колебаний (OH) -групп также отсутствуют. Более детально этот вопрос будет освещен нами во второй статье настоящей серии.

Об изоморфизме в синтетическом аналоге ванадинита

Анализ всей имеющейся совокупности эмпирических данных по ванадиниту и его синтетическому аналогу показывает два серьезных различия между ними. Первое заключается в том, что ванадинит в природе образуется только в гипергенных условиях, т. е. при низких температурах (нам не удалось обнаружить ни одной работы, где приводились бы достоверные сведения, противоречащие такому заключению, и наши собственные данные говорят о том же), тогда как в лабораторных условиях аналог ванадинита легко синтезируется в широком диапазоне температур, вплоть до 1000 °C. Второе различие состоит в том, что, в отличие от природных, в искусственных системах наблюдается полная изоморфная смешимость между аналогами ванадинита, пироморфита и миметизита: синтетические соединения, промежуточные по составу Т-компонентов, полностью покрывают поле составов $Pb_5(VO_4)_3Cl$ — $Pb_5(PO_4)_3Cl$ — $Pb_5(AsO_4)_3Cl$. Они были синтезированы разнообразными методами в диапазоне температур от 25 до 1000 °C (основные работы: Hautefeuille, 1873; Weinschenk, 1890; Amadori, 1919; Baker, 1966; Черноуков и др., 2008; 2010; детали см. в: Lietz, 1931; Durand, 1957; Франке, Сухаржевский, 1994; Masaoka, Kyono, 2006; Klasa et al., 2008; Knyazev et al., 2011; Буланов, 2012; Князев и др., 2012; Stenett et al., 2012; Kwaśniak-Komenek, Manecki, 2013; Janicka et al., 2014; Song et al., 2018; Solecka et al., 2018; Nakamura et al., 2020; Topolska et al., 2021). Отметим, что во всех случаях, когда синтез осуществлялся из водных растворов, среда была кислой ($pH < 7$).

Таким образом, и при низких температурах, близких к условиям зоны гипергенеза, в этой синтетической системе наблюдается полная смешимость между V, As и P.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам выполненных работ и анализа литературы можно сделать ряд выводов, имеющих эмпирический характер.

Большинство образцов ванадинита, как изученных нами, так и описанных в литературе, имеет состав, близкий к идеализированной формуле $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Богатый фосфором или/и мышьяком (содержащий более 0.5 а. ф. P или/и As) ванадинит редок, однако он все-таки встречается в природе, образуя достаточно протяженную изоморфную систему с пироморфитом и миметизитом. По имеющимся на сегодня эмпирическим данным, изоморфизм между V, As и P в этой природной системе неполный, что отличает ее от синтетической системы, в которой наблюдается полная смешимость между соединениями $Pb_5(VO_4)_3Cl$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ и $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ при температурах от 25 до 1000 °C.

Можно выделить четыре химических разновидности ванадинита: 1) почти не содержащий примесей «чистый» ванадинит, очень близкий к $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (именно он наиболее распространен в природе); 2) обогащенный мышьяком ванадинит, в т. ч. переходный по составу к богатому V миметизиту — «эндлихит» (он содержит

до 2.15 а. ф. As и почти не содержит Р); 3) обогащенный фосфором ванадинит (он содержит до 1.5 а. ф. Р и почти не содержит As); 4) ванадинит, содержащий одновременно примеси Р и As, причем как правило в сопоставимых количествах. Таким образом, ванадинит образует протяженные, хотя и неполные (по сегодняшним данным) ряды твердых растворов с миметизитом и пироморфитом. Ряд ванадинит–миметизит более протяженный: от $V_{3.00}As_{0.00}$ до $As_{2.15}V_{0.85}$, тогда как ряд ванадинит–пироморфит пока представлен практически только ванадинитовой частью: от $V_{3.00}P_{0.00}$ до $P_{1.50}V_{1.50}$. Возможно, эти различия связаны с относительно более высокой степенью родства ванадия (металла) с мышьяком (полуметаллом) по сравнению с фосфором (неметаллом), а также с соотношением ионных радиусов V^{5+} , As^{5+} и P^{5+} .

Содержащий более 1 а. ф. Р или As ванадинит известен из очень малого числа объектов — это Березовское и Свердловское месторождения на Урале, Whitwell Quarry в Англии (Р-содержащий ванадинит), Pure Potential mine и Lake Valley (оба в США) и M' Fouati в Республике Конго (богатые As образцы, промежуточные по составу между ванадинитом и миметизитом, т. е. «эндлихит»). Наши данные показали, что «эндлихит», представления о существовании которого базировались лишь на трех химических анализах XIX века — это реально существующая, но очень редкая в природе химическая разновидность, по составу отвечающая средней части изоморфного ряда ванадинит–миметизит. Высокофосфорный ванадинит широко распространен только на Березовском месторождении (Средний Урал), где как правило эпитаксически обрастает кристаллы пироморфита, нередко корродированные или частично выщелоченные. Весьма вероятно, что образование столь богатого фосфором ванадинита индуцировано пироморфитом: эпитаксически нарастая на него, хлорофосфованадат свинца наследует апатитовую структуру, а непосредственным источником фосфора может являться сам субстрат, т. е. кристаллы пироморфита.

Примесь кальция в ванадините обычно пренебрежимо мала. В изученных нами образцах она не превышает 0.2 а. ф. Са. Описанный в литературе высококальциевый ванадинит (до 0.8 а. ф. Са) определенно требует более детального изучения, в первую очередь потому, что неясной остается фазовая однородность образцов, анализировавшихся авторами этих описаний. Сколь-либо высококальциевый, в т. ч. Са–Рb-упорядоченный аналог ванадинита неизвестен и среди синтетических соединений, однако были получены его гидроксильные, фторидные и иодидные аналоги.

Во всех изученных нами образцах содержание F в ванадините ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. Более детально проблема изоморфизма в позиции дополнительного аниона X в ванадините будет обсуждаться в следующей статье этой серии.

Какой-либо закономерной связи окраски ванадинита с соотношением в нем V, As и Р, равно как и с содержанием в минерале иных элементов-примесей в концентрациях, определяемых при электронно-зондовом анализе, не наблюдается.

В заключение отметим, что во всех известных нам случаях (литературные и наши данные) ванадинит имеет гипергенное происхождение. Таким образом, весь сегодняшний эмпирический материал говорит за то, что в природе этот хлорованадат возникает только при низких температурах (определенно $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), хотя его синтетический аналог легко получается в широком диапазоне температур — от 25 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Работа выполнена по госбюджетной теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аносов Ф. Я., Чухров Ф. В. О ванадатах в зоне окисления месторождений Центрального Казахстана // ЗВМО. **1948**. Т. 77. № 1. С. 43—54.
- Буканов В. В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука, **1974**. 212 с.
- Буканов В. В., Бурлаков Е. В., Козлов А. В., Пожидаев Н. А. Приполярный Урал: минералы хрусталеносных жил // *Минералогический альманах*. **2012**. Т. 17. № 2. 136 с.
- Буканов В. В., Юшкин Н. П. Физическое и химическое разрушение кристаллов шеелита // В сб.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, **1971**. С. 181—190.
- Буланов Е. Н. Синтез, строение, физико-химическое исследование и применение некоторых соединений со структурой апатита. Дисс. ... к. х. н. Нижний Новгород: ННГУ им. Н. И. Лобачевского, **2012**. 162 с.
- Витовская И. В. Минеральный состав и поведение микроэлементов в зоне гипергенеза Ак-Чагыла и Кызыл-Эспе // Труды ИГЕМ РАН. **1962**. Вып. 75. 132 с.
- Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: справочник. В 6 книгах. Книга 3: редкие р-элементы М.: Недра, **1996**. 352 с.
- Князев А. В., Буланов Е. Н., Лапшин А. Н. Синтез, спектроскопическое исследование и фактор-групповой анализ хлорид трисванадатов двухвалентных катионов $M_5^{II}(VO_4)_3Cl$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. **2012**. № 3. С. 87—91.
- Малофеева Л. П. Новые данные о ванадините из зоны окисления Березовского золоторудного месторождения (Средний Урал) // Металлогения древних и современных океанов-99. Рудоносность гидротермальных систем. Мат. Пятой научной студ. школы. **1999**. С. 215—218.
- Минералы Узбекистана. Т. III. Арсенаты. Ванадаты. Силикаты (островной, кольцевой, цепочечной, слоистой структуры). Ташкент: издательство «Фан», **1976**. 372 с.
- Пеков И. В., Агаханов А. А., Зубкова Н. В., Кошлякова Н. Н., Щипалкина Н. В., Сандалов Ф. Д., Япаскурт В. О., Турчкова А. Г., Сидоров Е. Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик — минералогический и геохимический уникум // Геология и геофизика. **2020**. Т. 61. № 5—6. С. 826—843.
- Силаев В. И., Проскурин В. Ф., Голубева И. И., Ремизов Д. Н., Филиппов В. Н., Лютое В. П., Си-макова Ю. С. Пенолиты — новый тип эндогенных горных пород (о. Бельковский, Россия) // Вестник Пермского университета. Геология. **2019**. Т. 18. № 2. С. 125—147.
- Силаев В. И., Чайковский И. И., Ракин В. И., Филиппов В. Н. Ванадинит в зоне окисления Сарановского хромитового месторождения. К проблеме минерально-геохимических превращений при гипергенезе // Уральский геологический журнал. **2002**. Т. 5. № 29. С. 129—141.
- Струве Г. Разложение ванадинита, пироморфита и миметезита // Горный журнал. **1856**. № 12. С. 305—330.
- Франке В. А., Сухаржевский В. М. Рост кристаллов ванадинита в горячих рассолах // ЗВМО. **1994**. Т. 123. № 6. С. 80—81.
- Ханин Д. А. Хроматная минерализация в зоне гипергенеза месторождений Урала. Дисс. ... к. г.-м. н. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, **2017**. Том 1. 223 с.
- Черноруков Н. Г., Князев А. В., Буланов Е. Н., Дашкина З. С. Физико-химическое исследование ванадинита // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. **2008**. № 3. С. 65—68.
- Черноруков Н. Г., Князев А. В., Буланов Е. Н. Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы $Pb_5(PO_4)_3Cl-Pb_5(VO_4)_3Cl$ // Журнал неорганической химии. **2010**. Т. 55. № 9. С. 1549—1556.
- Чирва Е. Ф. Ванадинит. Минералогия Союза, серия А, вып. 7. М.—Л.: АН СССР, **1936**. 36 с.
- Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана (особенности и закономерности парагенезиса минералов). М.: Изд-во АН СССР, **1950**. 244 с.
- Янишевский Е. М. Свинцово-ванадиевое месторождение Сулейман-Сай в Казахстане // Труды Главного геолого-разведочного управления ВСНХ СССР. **1931**. Т. 109. 34 с.

Янишевский Е. М. К вопросу о совместном нахождении молибдена и ванадия в окисленной зоне рудных месторождений (месторождение Кызыл-Эспе) // Проблемы советской геологии. 1934. Т. 1. № 2. С. 135—146.

Isomorphism in Vanadinite. 1. Chemical Variation and Solid Solutions

A. O. Karpov^{1,2 *}, A. A. Agakhanov², I. V. Pekov¹

¹Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

²Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

*e-mail: karpovao@my.msu.ru

The chemical composition of hundred vanadinite specimens from 17 occurrences worldwide was studied by electron microprobe and the new and literature data on its chemical composition were summarized. Vanadinite is a supergene mineral: no reliable data indicating that vanadinite may be hypogene have been found, although its analogue is synthesized in a wide temperature range: from 25 to 1000 °C. The overwhelming majority of vanadinite specimens have a composition close to the ideal formula, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. Phosphorus and/or arsenic-rich vanadinite (> 0.5 apfu P and/or As) is rare, as well as a Cr-bearing variety of this mineral. According to the data available today, isomorphism between V, As and P in natural vanadinite—pyromorphite—mimetite system is incomplete unlike synthetic system $\text{Pb}_5(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{T} = \text{V}, \text{P}, \text{As}$) in which full miscibility occurs, even at low temperatures. For the vanadinite—mimetite series, the compositional range from $\text{V}_{3.00}\text{As}_{0.00}$ to $\text{As}_{2.15}\text{V}_{0.85}$ has been recorded while the vanadinite—pyromorphite series is so far represented almost only by the vanadinite part: from $\text{V}_{3.00}\text{P}_{0.00}$ to $\text{P}_{1.50}\text{V}_{1.50}$. Two new finds of the so-called endlicheite (an intermediate member of the vanadinite—mimetite series with a V: As ratio of ~1:1, data on which were previously based only on wet chemical analyses published in 1885) were made. The calcium content in all vanadinite samples studied in this work does not exceed 0.2 apfu, and the contents of other elements with atomic numbers >8 , excepting Pb, Ca, V, P, As and Cl, are below their detection limits by electron microprobe.

Keywords: vanadinite, pyromorphite, mimetite, endlicheite, apatite group, vanadate, isomorphism, oxidation zone of ore deposits

REFERENCES

- Amadori M. Ricerche sul gruppo della piromorfite. *La Gazzetta Chimica Italiana*. **1919**. Vol. 49(1). N 1—2. P. 38—102.
- Anosov F. Ya., Chukhrov F. V. About vanadates from ore deposits supergene zone in Central Kazakhstan. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1948**. Vol. 77. N 1. P. 43—54 (in Russian).
- Antao S. M., Dhaliwal I. Lead apatites: structural variations among $\text{Pb}_5(\text{BO}_4)_3\text{Cl}$ with $B = \text{P}$ (pyromorphite), As (mimetite) and V (vanadinite). *J. Synchrotron Radiation*. **2018**. Vol. 25. P. 214—221.
- Baker W. E. An X-ray diffraction study of synthetic members of the pyromorphite series. **1966**. *Amer. Miner.* Vol. 51. N 11—12. P. 1712—1721.
- Balassone G., Petti C., Mondillo N., Panikorovskii T. L., de Gennaro R., Cappelletti P., Altomare A., Corriero N., Cangiano M., D'Orazio L. Copper minerals at Vesuvius volcano (Southern Italy): a mineralogical review. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 12. Paper 730.
- Barthoux M. J. Description de quelques minéraux marocains. *Bulletin de la Société française de Minéralogie*. **1924**. Vol. 47. N 3—4. P. 36—45.

Baghurst D. R., Barrett J., Coleyshaw E. E., Griffith W. P., Mingos D. M. P. Microwave techniques for the synthesis and deuteration of minerals, with particular reference to scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Miner. Mag.* **1996**. Vol. 60. N 402. P. 821—828.

Berzelius J. Ueber das Vanadin und seine Eigenschaften. *Annalen der Physic und Chemie*. **1831**. Vol. 22. N 1. P. 1—67.

Brackebusch L., Rammelsberg C., Doering A., Websky M. Sobre los vanadatos naturales de las provincias de Cordoba y de San Luis. *Boletin de la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba (República Argentina)*. **1883**. Vol. 5. P. 441—524.

Briscoe P. J., Chapman J., Green D. I., McCallum D., Tindle A. G. The mineralogy of Whitwell quarry, Derbyshire. *J. Russell Soc.* **2021**. Vol. 24. P. 60—120.

Bukanov V. V. Rock Crystal from Subpolar Urals, Leningrad: Nauka, **1974**. 212 p. (in Russian).

Bukanov V. V., Burlakov E. V., Kozlov A. V., Pozhidaev N. A. Subpolar Urals: Minerals of the rock crystal veins. *Miner. Alm.* **2012**. Vol. 17. N 2. 136 p.

Bukanov V. V., Yushkin N. P. Physical and chemical destruction of scheelite crystals. In: *Mineralogy and Geochemistry of Tungsten Deposits*. Leningrad: Leningrad University Publ., **1971**. P. 181—190 (in Russian).

Bulanov E. N. Synthesis, Structure, Physico-Chemical Study and Application of Some Compounds with the Apatite Structure. *PhD thesis* (chemistry). Nizhniy Novgorod: Lobachevsky Nizhniy Novgorod University, **2012**. 162 p. (in Russian).

Caswell L. R. Andrés del Río, Alexander von Humboldt, and the twice-discovered element. *Bulletin for the History of Chemistry*. **2003**. Vol. 28. N 1. P. 35—41.

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Bulanov E. N. Study on isomorphism and phase diagram in system $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ — $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. *Russian J. Inorganic Chem.* **2010**. Vol. 55. N 9. P. 1549—1556 (in Russian).

Chernorukov N. G., Knyazev A. V., Bulanov E. N., Dashkina Z. S. Physico-chemical study of vanadinite. *Proc. Nizhny Novgorod Lobachevsky University*. **2008**. N 3. P. 65—68 (in Russian).

Chirva E. F. Vanadinite. Mineralogy of USSR, series A, vol. 7. Moscow — Leningrad: USSR Acad. Sci. Publ., **1936**. 36 p. (in Russian).

Chukhrov F. V. Oxidation Zone of Sulfide Deposits in the Steppe Part of Kazakhstan (Features and Patterns of Mineral Paragenesis). Moscow: USSR Acad. Sci. Publ., **1950**. 244 p. (in Russian).

Dai Y., Hughes J. M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. 27. N 2. P. 189—192.

Dhaliwal I. Structure and chemistry of pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, mimetite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, vanadinite, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, and erythrite, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Master thesis*, Calgary: University of Calgary, **2018**. 106 p.

Del Río A. M. Tablas mineralógicas dispuestas según los brimientos más recientes é ilustradas con notas por D. L. G. Karsten. Mexico: Don M. J. Zúñiga y Ontiveros Publishing, **1804**. 102 p.

Dong Z., White T. J., Wei B., Laursen K. Model apatite systems for the stabilization of toxic metals: I, calcium lead vanadate. *J. Amer. Ceram. Soc.* **2002**. Vol. 85. N 10. P. 2515—2522.

Dong Z.-L., White T. J. Calcium—lead fluoro-vanadinite apatites. I. Disequilibrium structures. *Acta Cryst. Section B*. **2004a**. Vol. 60. N 2. P. 138—145.

Dong Z.-L., White T. J. Calcium—lead fluoro-vanadinite apatites. II. Equilibrium structures. *Acta Cryst. Section B*. **2004b**. Vol. 60. N 2. P. 146—164.

Durand G. Sur la synthèse de la vanadinite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **1957**. Vol. 244. N 2. P. 2621—2622.

Eißner W. Die Änderung der Winkel des Apatits, Vanadinites, Pyromorphits und Mimetesits, sowie der optischen Verhältnisse des Apatits im Temperaturbereich von -160° bis $+650^\circ$ und der Dimorphismus der Apatitgruppe. Inaugural Dissertation. Leipzig: Universität Leipzig, **1913**. 54 p.

Fan D., Ma M., Wei S., Chen Z., Xie H. In-situ synchrotron powder X-ray diffraction study of vanadinite at room temperature and high pressure. *High Temperatures — High Pressures*. **2013**. Vol. 42. N 5. P. 441—449.

Franke W. A., Suchardjevskiy S. M. Crystal growth of vanadinite in hot brines. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1994**. Vol. 123. N 6. P. 80—81.

Frenzel A. XIX. Mineralogisches. *Mineralogische und petrographische Mitteilungen (herausgeben von G. Tschermak)*. **1881**. Vol. 3. N 6. P. 504—516.

Friedl I., Ženíš P. Vanadinit z permských bazaltov z Malužinej. *Mineralia Slovaca*. **1991**. Vol. 23. N 4. P. 361—364.

Frost R. L., Crane M., Williams P. A., Klopogge J. T. Isomorphic substitution in vanadinite [$\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$] — a Raman spectroscopic study. *J. Raman Spectr.* **2003**. Vol. 34. N 3. P. 214—220.

Garnit H., Bouhlef S., Kraemer D., Ben Halima K., Beaudoin G. Characterization and genesis of supergene karstic vanadium ores in the Djebba Pb—Zn district (Triassic Diapirs zone, North Eastern Tunisia). *J. African Earth Sci.* **2022**. Vol. 46. Paper 104688.

Genth F. A. Contributions from the Chemical Laboratory of the University of Pennsylvania. No. XXIX. Contributions to Mineralogy. *Proc. Amer. Philosophical Soc.* **1887**. Vol. 24. N 125. P. 23—44.

Genth F. A., vom Rath G. Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania. No. XXIII. On the Vanadates and Iodyrite, from Lake Valley, Sierra Co., New Mexico. *Proc. Amer. Philosophical Soc.*. **1885a**. Vol. 22. N 120. P. 363—375.

Genth F. A., vom Rath G. Ueber Vanadate und Jodsilber von Lake Valley, Donna Anna County, New Mexico. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1885b**. Vol. 10. N 1—6. P. 458—474.

Goldschmidt V. Ueber Vanadinit (Endlichit) von Hillsboro', New Mexico. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1900**. Vol. 32. N 1—6. P. 561—578.

Green D. I., Rumsey M. S., Bridges T. F., Thomson N. A review of the mineralisation at Ingray Gill, Caldbeck Fells, Cumbria. *J. Russell Soc.* **2009**. Vol. 12. P. 33—45.

Green D. I., Tindle A. G. Lead-bearing apatite-supergroup minerals from Leadhills-Wanlockhead, Southern Scotland. *J. Russell Soc.* **2022**. Vol. 25. P. 80—88.

Green D. I., Tindle A. G., Bridges T. F., Neall T. A review of the mineralisation at Arm O'Grain, Caldbeck Fells, Cumbria. *J. Russell Soc.* **2006**. Vol. 9. P. 44—53.

Guillemin C., Prouvost J., Wintenberger M. Sur les variétés fibreuses de mimétite (prixite) et de vanadinite. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*. **1955**. Vol. 78. N 4—6. P. 301—306.

Hairapetian V., Pelckmans H., Welting T., Sarami A., Hosseini P. New finds of mimetite and vanadinite from Central Iran. *Rocks & Minerals*. **2016**. Vol. 91. N 5. P. 402—413.

Hautefeuille P. Sur les chlorovanadates. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. **1873**. Vol. 77. P. 896—897.

Hendricks S., Jefferson M., Mosley V. The crystal structures of some natural and synthetic apatite-like substances. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1932**. Vol. 81. N 1. P. 352—369.

Ivanov V. V. Ecological geochemistry of chemical elements: handbook. In 6 books. Book 3: rare *p*-elements. Moscow: Nedra, **1996**. 352 p. (in Russian).

Janicka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M. Spectroscopic study of mimetite-vanadinite solid solution series — preliminary results. *Geoph. Research Abs.* **2014**. Vol. 16. Paper EGU2014-5193-2.

Kampf A. R., Steele I. M., Jenkins R. A. Phosphohedyphane, $\text{Ca}_2\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, the phosphate analog of hedyphane: Description and crystal structure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. N 11—12. P. 1909—1917.

Kasatkin A. V., Pekov I. V., Škoda R., Chukanov N. V., Nestola F., Agakhanov A. A., Kuznetsov A. M., Koshlyakova N. N., Plášil J., Britvin S. N. Fluorpyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, a new apatite-group mineral from Sukhovyaz Mountain, Southern Urals, and Tolbachik volcano, Kamchatka. *J. Geosci.* **2023**. Vol. 68. P. 81—93.

Khanin D. A Chromate Mineralization in the Supergene Zone of Ural Deposits. *PhD thesis (mineralogy)*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, **2017**. Vol. 1. 223 p. (in Russian).

Klasa J., Flis J., Manecki M., Kaltenberg E. Synthesis of mimetite — vanadinite, and pyromorphite — vanadinite solid solution series. *Mineralogia — Special Papers*. **2008**. Vol. 32. P. 90.

Knyazev A. V., Bulanov E. N., Lapshin A. N. Synthesis, spectroscopic study and factor group analysis of divalent cation chloride-trisvanadates $M_5^{II}(VO_4)_3Cl$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$). *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta im. N. I. Lobachevskogo*. **2012**. N 3. P. 87–91 (in Russian).

Knyazev A. V., Bulanov E. N., Smirnova N. N., Kuznetsova N. Yu., Letyanina I. A., Pryamova E. D. Thermodynamic properties of pentalead tris(vanadate) chloride. *Thermochimica Acta*. **2011**. Vol. 515. N 1–2. P. 79–83.

Kwaśniak-Komenek M., Manecki M. Mechanisms of replacement reactions of single cerussite $PbCO_3$ crystals by pyromorphite, mimetite and vanadinite. *Goldschmidt2013 Conf. Abs. Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. N 5. P. 1532.

Kwaśniak-Kominek M., Matusik J., Bajda T., Manecki M., Rakovan J., Marchlewski T., Szala B. Fourier transform infrared spectroscopic study of hydroxylpyromorphite $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – hydroxylmimetite $Pb_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ solid solution series. *Polyhedron*. **2015**. Vol. 99. P. 103–111.

Lacroix A. Sur quelques vanadates des environs de Saïda (Oran). *Bulletin de la Société française de Minéralogie*. **1908**. Vol. 31. N 1. P. 44–46.

Lasky S. G. Geology and ore deposits of the Bayard area, Central Mining District, New Mexico. *USGS Bulletin* N 870. **1936**. 144 p.

Laufek F., Skála R., Haloda J., Císařová I. Crystal structure of vanadinite: Refinement of anisotropic displacement parameters. *J. Czech Geol. Soc.* **2006**. Vol. 51. N 3–4. P. 271–275.

Lietz J. Beiträge zur Kenntnis der Pyromorphit – Mimetesit – Vanadinit – Gruppe. *Z. Krist. – Cryst. Mater.* **1931**. Vol. 77. N 1–6. P. 437–498.

Livingstone A. Analyses of calcian phosphatian vanadinite, and apatite high in lead, from Wanlockhead, Scotland. *J. Russell Soc.* **1994**. Vol. 5. N 2. P. 124–126.

Longchambon L., Longchambon H. Sur la vanadinite d'Hérival (Vosges). *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*. **1932**. Vol. 195. N 2 (juillet–décembre). P. 1397–1398.

Magna T., Viladkar S., Rapprich V., Pour O., Hopp J., Čejková B. Nb–V-enriched sövites of the north-eastern and eastern part of the Amba Dongar carbonatite ring dike, India – A reflection of post-emplacement hydrothermal overprint? *Geochemistry*. **2020**. Vol. 80. N 1. Paper 125534.

Malofeeva L. P. New data on vanadinite from oxidation zone of Berezovskoe gold deposit (Middle Urals). In: *Metallogeny of ancient and modern oceans-99. Ore-content of hydrothermal systems: materials of the Fifth students' scientific school*. **1999**. P. 215–218.

Markl G., Marks M. A. W., Holzäpfel J., Wenzel T. Major, minor, and trace element composition of pyromorphite-group minerals as recorder of supergene weathering processes from the Schwarzwald mining district, SW Germany. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. N 4. P. 1133–1146.

Masaoka M., Kyono A. Single crystal growth of lead vanado-chlorapatite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ using CsCl flux method. *Materials Letters*. **2006**. Vol. 60. P. 3922–3926.

McAllister J. F. Geology of mineral deposits in the Ubehebe Peak quadrangle, Inyo County, California. California Division of Mines and Geology. Special Report no. 42. **1955**. 63 p.

Minerals of Uzbekistan. Vol. III. Arsenates. Vanadates. Silicates (nesosilicates, cyclosilicates, inosilicates, phyllosilicates). Tashkent: Fan Publishing, **1976**. 372 p. (in Russian).

Nakamura M., Oqmhula K., Utimula K., Eguchi M., Oka K., Hongo K., Maezono R., Maeda K. Light absorption properties and electronic band structures of lead-vanadium oxyhalide apatites $Pb_5(VO_4)_3X$ ($X = F, Cl, Br, I$). *Chemistry – An Asian Journal*. **2020**. Vol. 15. N 4. P. 540–545.

Newby H. P. Rare-earth elements in pyromorphite-group minerals. *PhD thesis*. London: University of London, **1981**. 108 p.

Okudera H. Relationships among channel topology and atomic displacements in the structures of $Pb_5(BO_4)_3Cl$ with $B = P$ (pyromorphite), V (vanadinite), and As (mimetite). *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. N 8–9. P. 1573–1579.

Pasero M., Kampf A. R., Ferraris C., Pekov I. V., Rakovan J., White T. J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals. *Eur. J. Miner.* **2010**. Vol. 22. N 2. P. 163–179.

Pekov I. V., Agakhanov A. A., Zubkova N. V., Koshlyakova N. N., Shchipalkina N. V., Sandalov F. D., Yapaskurt V. O., Turchkova A. G., Sidorov E. G. Oxidizing-type fumaroles of the Tolbachik Volcano, a mineralogical and geochemical unique. *Russian Geol. Geophys.* **2020**. Vol. 61. N 5–6. P. 675–688.

- Penfield S. L. Crystallized vanadinite from Arizona and New Mexico. *Amer. J. Sci.* **1886**. Vol. s3—32. N 192. P. 441—443.
- Pizzala H., Caldarelli S., Eon J.-G., Rossi A. M., Laurencin D., Smith M. E. A solid-state NMR study of lead and vanadium substitution into hydroxyapatite. *J. Amer. Chem. Soc.* **2009**. Vol. 131. N 14. P. 5145—5152.
- Rammelsberg C. Ueber die Vanadinerze aus dem Staat Córdoba in Argentinien. *Z. Deutschen Geologischen Gesellschaft.* **1880**. Vol. 32. N 4. P. 708—713.
- Rookwell G. J. XIII. Index to the Literature of Vanadium, 1801—1877. *Annals of the New York Acad. Sci.* **1879**. Vol. 1. N 1. P. 133—145.
- Rose G. Ueber das Vanadinbleierz von Beresow im Ural. *Annalen der Physik und Chemie.* **1833**. Vol. 105. N 11. P. 455—458.
- Rouse R. C., Dunn P. J., Peacor D. R. Hedyphane from Franklin, New Jersey and Långban, Sweden: cation ordering in an arsenate apatite. *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. N 9—10. P. 920—927.
- Scaini G. Endlichite del Sasso di San Defendente. *Notizie Gruppo Mineralogico Lombardo.* **1976**. Vol. 7. N 1. P. 22—23.
- Silayev V. I., Chaykovskiy I. I., Rakin V. I., Philippov V. N. Vanadinite in supergene zone of Saranovskoe chromite deposit. On the problem of mineral-geochemical transformations during hypergenesis. *Uralian Geol. J.* **2002**. Vol. 5. N 29. P. 129—141 (in Russian).
- Silayev V. I., Proskurin V. F., Golubeva I. I., Remizov D. N., Philippov V. N., Lyutovoy V. P., Simakova Yu. S. Penolites — a new type of endogenous rocks (Belkovsky Island, Russia). *Bull. Perm University. Geology.* **2019**. Vol. 18. N 2. P. 125—147 (in Russian).
- Solecka U., Bajda T., Topolska J., Zelek-Pogudz S., Manecki M. Raman and Fourier transform infrared spectroscopic study of pyromorphite-vanadinite solid solutions. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* **2018**. Vol. 190. P. 96—103.
- Song H., Liu J., Cheng H. Structural and spectroscopic study of arsenate and vanadate incorporation into apatite group: Implications for semi-quantitative estimation of As and V contents in apatite. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr.* **2018**. Vol. 188. P. 488—494.
- Stennett M. C., Pinnock I. J., Hyatt N. C. Rapid microwave synthesis of $Pb_5(VO_4)_3X$ ($X = F, Cl, Br$ and I) vanadinite apatites for the immobilisation of halide radioisotopes. *MRS Online Proceedings Library.* **2012**. Vol. 1475. P. 221—226.
- Struve H. Chemical decomposition of vanadinite, pyromorphite and mimetite. *Gornyj Zhurnal.* **1856**. N 12. P. 305—330 (in Russian).
- Struve H. Ueber die Zusammensetzung des Vanadinites, Pyromorphits und Mimetites. *Verhandlungen der Russisch-Kaiserlichen Mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg* (jahrgang 1857—1858). **1858**. P. 1—20.
- Stugard F. Jr., Klinger F. K. Tiger Eye No. 1 uranium prospect, Sevier County, Utah. Trace Elements Memorandum Report N 164. **1950**. 6 p.
- Szełęg E., Janeczek J., Juroszek R., Danila M. Mimetite and polymineralic mimetite-pyromorphite-vanadinite single crystals from the Sowie Mts, Poland. *Mineralogia.* **2024**. Vol. 55. N 1. P. 48—59.
- Topolska J., Puzio B., Borkiewicz O., Sordyl J., Manecki M. Solubility product of vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ at 25 °C — a comprehensive approach to incongruent dissolution modeling. *Minerals.* **2011**. Vol. 11. N 135. P. 1—13.
- Trotter J., Barnes W. H. The structure of vanadinite. *Canad. Miner.* **1958**. Vol. 6. N 2. P. 161—173.
- Turner R. A mechanism for the formation of the mineralized Mn deposits at Merehead Quarry, Cranmore, Somerset, England. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. N 6. P. 629—653.
- Turner R., Rumsey M. S. The minerals of the Mendip Hills and their relationships. *J. Russell Soc.* **2010**. Vol. 13. P. 3—46.
- Vitovskaya I. V. Mineral composition and behavior of trace elements in the supergene zone of Akchagyl and Kyzyl-Espe deposits. *Trudy IIGEM RAN.* **1962**. Vol. 75. 132 p. (in Russian).
- von Humboldt A. Vermischte geologisch, mineralogische und chemische Notizen. Neues allgemeines. *J. Chemie.* **1803**. Vol. 2. N 1. P. 691—696.

Weeks M. E. The scientific contributions of Don Andres Manuel del Rio. *J. Chem. Education*. **1935**. Vol. 12. N 4. P. 161—166.

Weinschenk E. Beiträge zur Mineralsynthese. *Z. Krist. — Cryst. Mater.* **1890**. Vol. 17. N 1—6. P. 486—504.

White G. S. Vanadinite from Touissit, Morocco, and comments on Endlichite. *Miner. Record*. **1984**. Vol. 16. N 6. P. 347—350.

Yanishevskij E. M. About co-occurrence of molybdenum and vanadium in the oxidized zone of ore deposits (Kzyl-Espe deposit). *Problems of the Soviet Geology*. **1934**. Vol. 1. N 2. P. 135—146 (in Russian).

Yanishevskij E. M. Lead-vanadium deposit Suleiman-Sai in Kazakhstan. *Proc. Main Geological Exploration Office of VSNKh USSR*. **1931**. Vol. 109. 34 p. (in Russian).

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КАТИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В ЗВЯГИНИТЕ: НОВЫЕ ДАННЫЕ О ЕГО СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ

© 2024 г. Д. чл. Т. Л. Паников ^{1,2*}, О. Ф. Гойчук ¹, д. чл. В. Н. Яковенчук ¹,
А. Н. Гостева ^{3,4}, почетный член И. В. Пеков ⁵, д. чл. С. В. Кривовичев ^{1,2}

¹ Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, 184209, Академгородок 26а, Мурманская обл., Апатиты,
184209 Россия

⁴ Мурманский арктический университет, улица Спортивная, 13, Мурманск, 183010 Россия

⁵ Московский государственный университет, Геологический факультет, Ленинские горы, 1,
Москва, 119234 Россия

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

Поступила в редакцию: 01.05.2024

После доработки: 07.05.2024

Принята к публикации: 17.06.2024

Изучена ранее неизвестная модификация звягинита из агпаитового пегматита на г. Куамдеспакх, Ловозерский массив, Кольский п-ов. Она триклинная, пространственная группа $P-1$, $a = 5.4141(2)$, $b = 7.1410(6)$, $c = 12.0831(12)$ Å, $\alpha = 104.963(8)$, $\beta = 95.294(6)$, $\gamma = 90.048(5)^\circ$, $V = 449.24(6)$ Å³. Эта модификация образуется путем замещения, в результате которого за счет реакции природного катионного обмена $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ звягинит и по метрике элементарной ячейки отвечает эпистолиту. Эта модификация звягинита рассматривается как неупорядоченная, или звягинит-1Tc, в отличие от ранее известной модификации с удвоенным объемом элементарной ячейки (упорядоченная модификация, или звягинит-2Tc). Внедрение Zn^{2+} в разупорядоченной модификации звягинита происходит исключительно в октаэдрический слой, тогда как образование упорядоченного звягинита может быть связано с большей полнотой обмена, когда Zn^{2+} входит и в гетерополиэдрический слой, где его даже небольшой примеси достаточно для изменения геометрии диортогрупп Si_2O_7 , приводящего к удвоению элементарной ячейки. Вариации химического состава звягинита позволяют предложить для него обобщенную формулу $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Ключевые слова: звягинит, кристаллическая структура, Арктика, Кольский полуостров, Ловозерский массив, гетерофиллосиликат

DOI: 10.31857/S0869605524050083, **EDN:** PCDGIS

ВВЕДЕНИЕ

Многие минералы, открытые в щелочных массивах Кольского полуострова, являются прототипами функциональных материалов, которые нашли свое применение в промышленных целях (Chukanov, Pekov, 2005). Особый интерес в этом ключе представляет изучение минералов, претерпевших постмагматические преобразования,

выражающиеся в декатионизации, гидратации, дегидратации, ионном обмене и т. п., а также определение механизмов и условий этих преобразований (Паниковровский и др. 2020). Ярким примером могут выступать гетерофиллосиликаты группы эпистолита, где образование целого ряда минералов обусловлено процессами ионного обмена: мурманит → вигришинит (Пеков и др. 2012), эпистолит → звягинит (Пеков и др. 2014), мурманит → кальциомурманит (Lykova et al., 2016).

Звягинит $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$) был открыт в гидротермально и гипергенно измененном ультрааппаитовом пегматите с уссингитовым ядром (пегматит № 71, по нумерации Е. И. Семенова, 1972) на г. Малый Пункаруайв в Ловозерском щелочном массиве (Кольский полуостров). Этот минерал представляет собой аналог эпистолита $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором в результате природного ионообмена часть Na^+ была замещена на Zn^{2+} (Пеков и др., 2014). В той же минеральной ассоциации немного ранее был найден и описан возникший аналогичным ионообменным путем Zn -аналог мурманита $\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вигришинит $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$ ($x < 1$), который здесь более распространен, чем звягинит (Пеков и др. 2012). Оба минерала обнаружены в непосредственной близости с пустотами растворения сфалерита, иногда содержащими его реликты, а часто заполненными сауконитом, что служит ярким доводом в пользу ионообменной природы образования вигришинита и звягинита. Ионный обмен Na на Zn в минералах группы эпистолита был успешно подтвержден модельными экспериментами (Lykova et al., 2015).

Кристаллическая структура звягинита, как и других гетерофиллосиликатов, имеет слоистый характер. В ее основе лежат *HOH*-пакеты, состоящие из гетерополиэдрических слоев *H* (от *hetero*) и октаэдрических слоев *O* (от *octahedral*). Разнообразие природных гетерофиллосиликатов обусловлено различным составом и размещением компонентов, находящихся в межслоевом пространстве (внедрение различных катионных и анионных группировок), а также широким изоморфизмом в октаэдрических слоях (Ferraris 2008). Деформация *H*- или *O*-слоев вследствие катионного обмена при образовании вигришинита, звягинита, а также селивановаита $\text{NaFe}^{3+}\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (Pakhomovsky et al., 2018), приводит к росту числа независимых позиций в структуре и кратному увеличению параметров элементарной ячейки (п. э. я.) по сравнению с исходным мурманитом или эпистолитом (табл. 1). Наблюдаемое двухкратное увеличение объема ячейки у звягинита относительно эпистолита происходит из-за упорядоченного замещения части Na^+ катионами Zn^{2+} в *O*-слое (Пеков и др., 2014). Экспериментальные исследования, моделирующие условия образования вигришинита из мурманита, были проведены И. С. Лыковой с соавторами, изучившими механизм замещения $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ в *H*-слое минерала (Lykova et al., 2015). При образовании селивановаита, как и вигришинита, происходит изменение координационного числа Na с 8 (в исходном мурманите) до 6 в *H*-слое за счет замещения по схеме $3\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{3+}$ (Pakhomovsky et al., 2018).

В работе (Sokolova, Hawthorne, 2018) был исследован образец звягинита с первоналичного местонахождения (г. Малый Пункаруайв), однако это не был оригинальный материал, изученный в работе (Пеков и др., 2014). По результатам этого исследования для звягинита была предложена новая формула: $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также новая установка в пр. гр. *C*-1: трансформация ячейки производится с использованием матрицы $(-110\ 110\ 00-1)$. Увеличенные п. э. я. по сравнению с исходным эпистолитом авторы связывают с упорядочением Zn и вакансий в *O*-слое, а также Na и вакансий в *H*-слое. В списке минеральных видов Международной минералогической ассоциации на март 2024 (Pasero, 2024) для звягинита указана формула, предложенная в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018), несмотря на то, что она не согласуется с химическим составом голотипного материала.

При исследовании минералогии ультращелочного пегматита на г. Куамдеспакх в Ловозерском массиве (рис. 1) нами был встречен звягинит. Это его вторая находка,

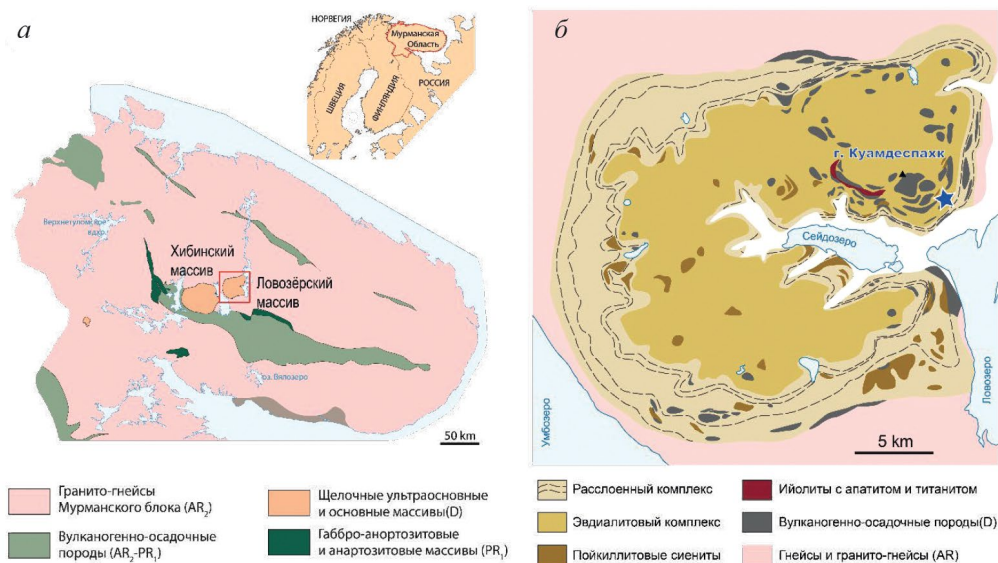


Рис. 1. Географическое положение Ловозерского массива на Кольском полуострове и геологическая схема Ловозерского массива, на которой показано местоположение пегматита на г. Куамдеспакх.

Fig. 1. Location of the Lovozero massif at Kola peninsula and geological scheme of the Lovozero massif with marked location of the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk.

и куамдеспакхский звягинит соответствует формуле, предложенной авторами работы (Sokolova, Hawthorne, 2018) для изученного ими минерала. В то же время, наш образец отличается от исследованного в процитированной работе кристаллической структурой. В связи с этим встает вопрос не только о химическом, но и о структурном внутривидовом разнообразии звягинита. Очевидно, что для звягинита, как и ряда других гетерофиллосиликатов, например, паралоомосовита (беталомосовита: Lykova et al., 2018) характерен изменчивый состав, а также деформации *H*- и *O*-слоев, влияющие на особенности структуры, и в связи с этим особую важность приобретают проблемы номенклатуры таких минералов. Мы также постарались ответить на вопрос, в каких случаях и почему возникает упорядочение в структурах подобных мурманиту и эпистолиту минералов и каковы могут быть причины изменения метрики элементарной ячейки.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Изученный в настоящей работе минерал обнаружен в ультраапатитовом существенно уссингитовом пегматите, который приурочен к комплексу пойкилитовых сиенитов Ловозерского щелочного массива (рис. 1, а). Этот пегматит находится в ледниковом цирке на восточном склоне горы Куамдеспакх (рис. 1, б) и сложен в основном блоками мономинерального темно-розового уссингита размером до 50 см с его же хорошо образованными кристаллами в трещинах. В уссингит вырастают крупные кристаллы шизолита (до 20 см в длину и до 1.5 см шириной), округлые агрегаты (до 10 см) и хорошо образованные кристаллы (до 1 см) чкаловита с белыми фарфоровидными корочками ловдари-та, ромбоэдрические кристаллы стенструпина-(Ce) (до 8 мм), пластинчатые кристаллы мурманита (до 10 см в длину), выделения малинового, но на свету обесцвечивающегося S-содержащего содалита (до 20 см), коричневые кристаллы шабазита, лимонно-желтые кристаллы беловита-(Ce) (до 1 см в длину и до 3 мм в толщину), буровато-черные

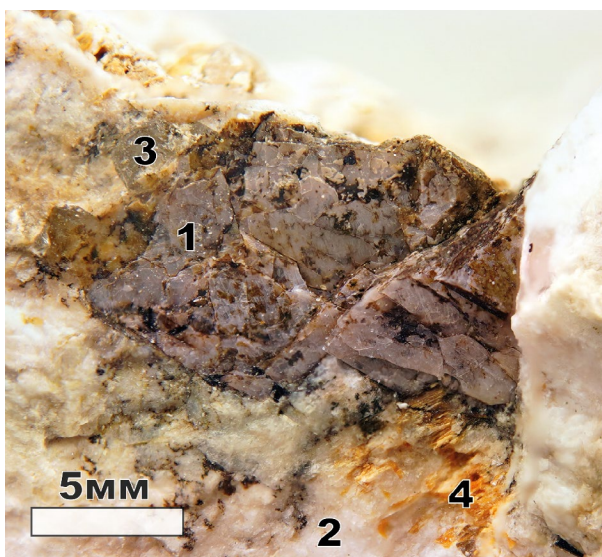


Рис. 2. Пластинки звягинита (1) в уссингите (2) с гоннардитом (3) и характерными пустотами растворения сфалерита, частично заполненными рыжим сауконитом (4). Пегматита на г. Куамдеспакхк, Ловозерский массив.

Fig. 2. Lamellae of zvyaginites (1) in ussingite (2) with gonnardite (3) and characteristic voids after leached sphalerite partially filled by orange saucunite (4). The pegmatite at Mt. Kuamdespakhhk, Lovozero massif.

выделения тодорокита, образующие псевдоморфозы по сферолитам шизолита, пучки призматических кристаллов гоннардита, сферолиты золотистого лампрофиллита. В трещинах обильны прозрачные уплощенные кристаллы гмелинита (до 0.8 мм). Пористые массы бериллита (до 5 см) ассоциируют с серовато-зеленым сфалеритом (зерна до 8 мм).

В центральной зоне уссингитового пегматита встречены неизменные пластинки эпистолита (до 2 см) и зональные по содержанию Zn кристаллы звягинита (до 1.2 см), которые соседствуют с пустотами растворения сфалерита, частично заполненными рыжим сауконитом (рис. 2).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава звягинита проводилось на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 UltimMax 170, оснащенном энергодисперсионным анализатором AZtecLive. Advanced *Ultim Max* 100 (режим EDS, 20 кВ, 2 нА, диаметр пучка 5 мкм). Аналитические результаты приведены в табл. 2. При измерении в качестве стандартов использованы: лоренценит (Na $K\alpha$, Ti $L\alpha$), волластонит (Si $K\alpha$, Ca $K\alpha$), ортоклаз (K $K\alpha$), гематит (Fe $K\alpha$), $MnCO_3$ (Mn $K\alpha$), сфалерит (Zn $K\alpha$), $LiNbO_3$ (Nb $L\alpha$), циркон (Zr $L\alpha$), $Y_3Al_5O_{12}$ (Al $K\alpha$). Содержание H_2O рассчитано в соответствии с данными уточнения кристаллической структуры. Содержание F ниже предела обнаружения (< 0.25 мас.%).

Химический состав минерала соответствует следующей эмпирической формуле (среднее по 12 анализам), рассчитанной на $Si+Al = 4$ атома на формулу (ниже — а. ф.) при составе анионной части $O_{14}(O, OH)_4$ и 4 молекулах H_2O на формулу, в программе MINAL (Dolivo-Dobrovolsky, 2016): $(Na_{1.76}Ca_{0.33}K_{0.07})_{\Sigma 2.16}(Nb_{1.70}Ti_{0.22}Zr_{0.05}Fe_{0.01})_{\Sigma 1.98}Ti_{1.00}(Zn_{0.98}Mn_{0.31}\square_{0.71})_{\Sigma 2.00}(Si_{3.82}Al_{0.18})_{\Sigma 4.00}O_{14.00}[O_{2.49}OH_{1.51}]_{\Sigma 4.00} \cdot 4H_2O$ (группировка компонентов произведена в соответствии со структурными данными — см. ниже).

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки для минералов эволюционных рядов эпистолит-звягинит, мурманит-вигришинит и мурманит-селивановаит (по литературным данным)

Table 1. Unit cell parameters for the epistolite-zvyaginite, murmanite-vigrishinite and murmanite-selivanovaite evolution series minerals (earlier published data)

Минерал	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	<i>V</i>	Ссылка
эпистолит	5.460	7.170	12.041	103.63	96.01	89.98	455.4	Sokolova, 2000
звягинит	8.99	8.97	12.14	74.24	80.84	74.08	900.8	Пеков и др., 2014
мурманит	5.388	7.058	12.17	93.51	107.94	90.09	439.55	Camara et al., 2008
вигришинит	8.743	8.698	11.581	91.54	98.29	105.65	837.2	Пеков и др., 2012
селивановаит	8.673	8.694	12.217	92.70	108.46	105.40	833.4	Pakhomovsky et al., 2018

Таблица 2. Химический состав звягинита из пегматита г. Куамдеспакх, Ловозерский массив

Table 2. Chemical composition of zvyaginite from the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif

Компонент	Zv-1—7	Zv-1—6	Zv-1—12	Zv-1—9	Zv-1—11	Zv-1—10	среднее
SiO ₂	27.63	29.47	27.12	24.92	25.16	23.10	27.63
TiO ₂	12.54	11.85	10.49	11.94	10.69	10.04	11.79
Al ₂ O ₃	0.43	0.69	1.13	1.88	1.96	2.22	0.99
FeO	0.13	0.13	0.15	0.20	0.22	0.18	0.14
MnO	0.96	1.35	3.16	5.02	5.49	6.99	2.60
CaO	2.02	2.71	2.12	2.05	1.94	2.07	2.19
Na ₂ O	7.46	6.58	6.00	5.16	5.02	4.95	6.56
K ₂ O	0.31	0.58	0.45	0.32	0.26	0.33	0.38
ZnO	6.40	8.60	9.72	12.40	13.55	15.42	9.57
P ₂ O ₅	-	-	-	0.21	0.18	-	0.03
ZrO ₂	-	1.08	1.16	0.69	0.83	0.99	0.73
Nb ₂ O ₅	29.63	28.66	25.88	24.84	23.10	21.48	27.24
H ₂ O*							10.26
Сумма	87.52	91.70	87.38	89.61	88.39	87.77	100.10
Коэффициенты в формулах, рассчитанные на (Si+Al+P) = 4							
Si ⁴⁺	3.93	3.89	3.81	3.65	3.64	3.59	3.83
Al ³⁺	0.07	0.11	0.19	0.32	0.33	0.41	0.17
P ⁵⁺	-	-	-	0.03	0.02	-	4.00
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Nb ⁵⁺	1.90	1.71	1.65	1.64	1.51	1.51	1.71
Ti ⁴⁺	1.34	1.18	1.11	1.31	1.16	1.17	1.23
Zr ⁴⁺	-	0.07	0.08	0.05	0.06	0.08	0.05
ΣNb(1) + Ti(2)	3.24	2.96	2.84	3.00	2.73	2.76	2.99
Ca ²⁺	0.31	0.38	0.32	0.32	0.30	0.34	0.33
Na ⁺	2.06	1.68	1.63	1.47	1.41	1.49	1.76
K ⁺	0.06	0.10	0.08	0.06	0.05	0.07	0.07
Zn ²⁺	0.67	0.84	1.01	1.34	1.45	1.77	0.98
Fe ²⁺	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
Mn ²⁺	0.12	0.15	0.38	0.62	0.67	0.92	0.31
ΣZn(1) + Na(1) + Na(2)	3.24	3.16	3.44	3.83	3.91	4.61	3.47
H ⁺							9.51

Примечание. * — содержание H₂O рассчитано по данным рентгеноструктурного анализа.

Из особенностей химического состава следует отметить положительную корреляцию между Mn и Zn, а также отрицательную корреляцию между Zn и Na. Содержание Zn варьирует в широких пределах (от 6.4 до 15.4 мас.%), что косвенно подтверждает ионообменное происхождение минерала. Также в ассоциации со звягинитом был встречен Zn-содержащий эпистолит с 2.8—4.7 мас.% Zn O.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасный (ИК) спектр звягинита был получен с использованием ФТ-803 (Россия, Новосибирск, НПО «Симекс», 2022) в таблетках KBr в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} при комнатной температуре. Для улучшения соотношения сигнал/шум число сканирований устанавливалось равным 16 сканов. Обработка спектров проводилась по алгоритмам, реализованным в программном пакете OriginPro 8.1.

ИК-спектр звягинита приведен на рис. 3 и хорошо согласуется со спектром голоитного звягинита (Пеков и др. 2014). Наиболее интенсивные полосы поглощения при 1092, 1053, 1022 см^{-1} практически сливаются в одну полосу и соответствуют валентным колебаниям Si—O—Si связей в группах Si_2O_7 . Интенсивная полоса при 941 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям Si—O связей для апикальных вершин SiO_4 тетраэдров (Пеков и др. 2014). Слабая полоса при 765 см^{-1} , обычно не фиксируемая в спектрах гетерофиллосиликатов, может быть отнесена к либрационным модам колебаний O—H связей (Орловский, Панарин 2017), либо к деформационным колебаниям Ti—O...H (Пеков и др. 2012). Интенсивная полоса при 681 см^{-1} соответствует асимметричным

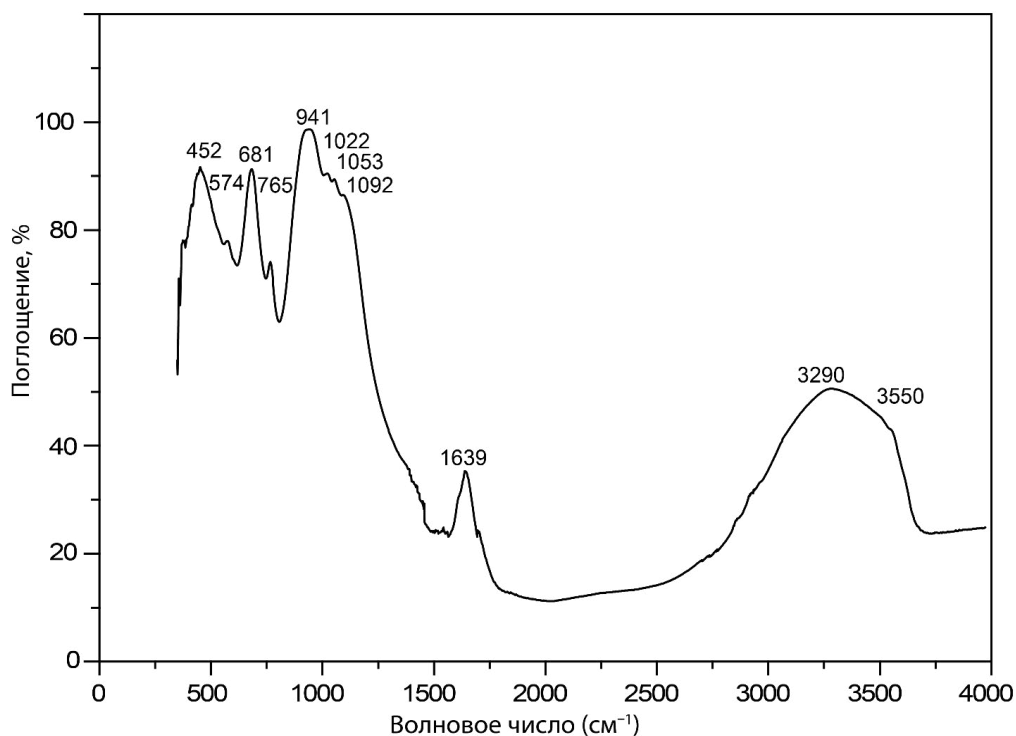


Рис. 3. Инфракрасный спектр звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх, Ловозерский массив.

Fig. 3. Infrared spectrum of zvyaginite from the pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif.

деформационным колебаниям Si—O связей. Слабая полоса при 574 см^{-1} отнесена к комбинированным модам валентных колебаний (Ti—O, Nb—O, Zn—O). Полоса поглощения при 452 см^{-1} отнесена к различным модам деформационных колебаний в тетраэдрах SiO_4 (Яковенчук и др. 2024).

Интенсивная полоса при 1639 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям Н—О—Н связей в H_2O молекулах, а широкие интенсивные полосы при 3290 и 3550 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям О—Н связей в О—Н группах и молекулах H_2O соответственно.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Монокристалл звягинита размерами $0.22 \times 0.14 \times 0.14\text{ мм}^3$ был закреплен на полиуретановой петле диаметром 150 мкм при помощи вазелинового масла. Более полусферы рентген-дифракционных данных было собрано с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S. Поправка на поглощение была определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABSPACK, в программном комплексе *CrysAlisPro* (Agilent Technologies, 2014). Относительно высокие значения итогового R_1 -фактора (табл. 1; $R_1 = 0.092$) связаны с качеством исходных кристаллов, образовавшихся в результате реакций природного ионного обмена. Аналогично, высокие значения R_1 -фактора получены в более ранних исследованиях структур вигришинита ($R_1 = 0.17$, Пеков и др. 2012), селивановаита ($R_1 = 0.19$, Pakhomovsky et al., 2018) и звягинита ($R_1 = 0.098$, Sokolova, Hawthorne, 2018). Тем не менее, изложенные ниже основные результаты рентгеноструктурного анализа (PCA) содержат реалистичные параметры тепловых смещений атомов и находятся в хорошем согласии с данными химического анализа и ИК-спектроскопии. Реконструированные сечения обратного пространства для образцов звягинита показаны на рис. 4. Отсутствие дополнительных рефлексов для сечения $(hk0)$ подтверждает правильность выбора стандартной «эпистолитовой» ячейки в установке, предложенной в работе (Sokolova, Hawthorne, 2004). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры

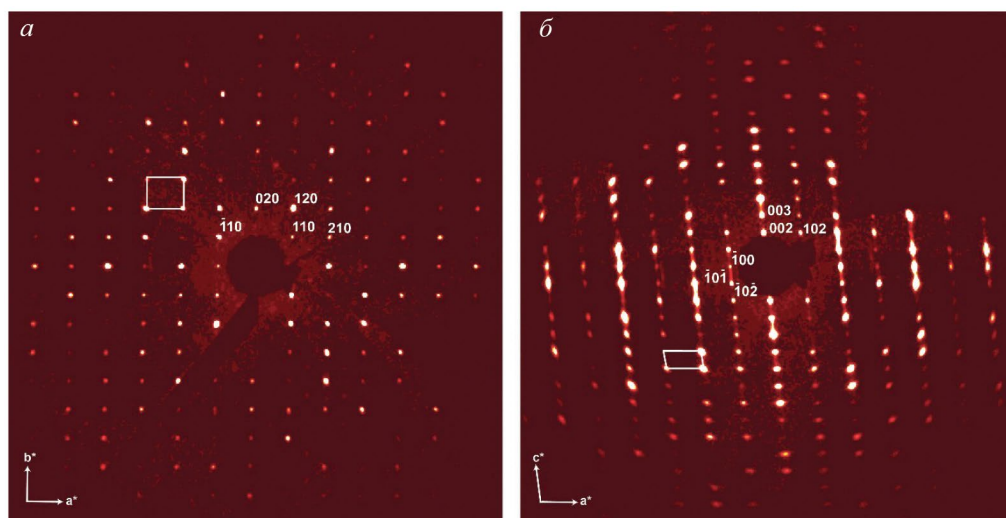


Рис. 4. Реконструированные сечения обратного пространства для образцов звягинита: $(hk0)$ — а и $(h0l)$ — б.

Fig. 4. Reconstructed sections of reciprocal space obtained for zvyaginite: $(hk0)$ — а and $(h0l)$ — б.

звягинита приведены в таблице 3; координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений — в таблице 4; избранные межатомные расстояния — в таблице 5; анизотропные параметры атомных смещений — в таблице 6, а анализ локального баланса валентностей представлен в таблице 7.

Таблица 3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры звягинита

Table 3. Crystallographic data and crystal-structure refinement parameters for zvyaginite

Температура/K	293(2)
Сингония	триклинная
Пространственная группа	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	5.4141(2)
<i>b</i> /Å	7.1410(6)
<i>c</i> /Å	12.0831(12)
α /°	104.963(8)
β /°	95.294(6)
γ /°	90.048(5)
Объем/Å ³	449.24(6)
<i>Z</i>	1
ρ_{calc} /г/см ³	2.961
μ /мм ⁻¹	3.472
<i>F</i> (000)	384.0
Размер кристалла/мм ³	0.22 × 0.14 × 0.14
Излучение	Mo <i>K</i> α (λ = 0.71073)
2θ Интервал для собранных данных /°	7.014—53.00
Индексы рефлексов	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Всего рефлексов	6211
Независимые рефлексы	1755 [<i>R</i> _{int} = 0.0466, <i>R</i> _{sigma} = 0.0342]
Рефлексы/ограничения/параметры	1755/0/166
<i>S</i>	1.141
Индексы сходимости [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0921, <i>wR</i> ₂ = 0.2334
Индексы сходимости [по всем данным]	<i>R</i> ₁ = 0.0958, <i>wR</i> ₂ = 0.2354
<i>r</i> _{max} , <i>r</i> _{min} , <i>e</i> Å ⁻³	3.13/-1.92

Таблица 4. Координаты атомов и заселенности позиций в структуре звягинита

Table 4. Atomic coordinates and occupancies (Å²) in the crystal structure of zvyaginite

Позиция	Заселенность	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso}
Nb1	Nb _{0.83} Ti _{0.11} □ _{0.06}	0.7984(2)	0.88845(18)	0.24162(11)	0.0192(5)
Zr1	□ _{0.94} Zr _{0.06}	0.802(3)	0.751(2)	0.2413(12)	0.003(3)
Ti2	Ti _{1.00}	½	½	½	0.0252(9)
Zn1	Zn _{0.54} □ _{0.46}	0.0001(5)	0.7434(4)	0.5002(3)	0.0253(12)
Si2	Si _{1.00}	0.3022(6)	0.6091(5)	0.2635(3)	0.0198(9)
Si1	Si _{1.00}	0.3030(6)	0.1874(5)	0.2639(3)	0.0201(9)

Таблица 4. Окончание

Позиция	Заселенность	x	y	z	U_{iso}
Na1	$Na_{0.59}\square_{0.41}$	0.2158(16)	0.6248(14)	0.7956(10)	0.034(4)
Na2	$Na_{0.67}\square_{0.33}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.027(4)
O1	$O_{1.00}$	0.0468(17)	0.0717(14)	0.2203(10)	0.034(2)
O2	$O_{1.00}$	0.2913(19)	0.3774(14)	0.2127(9)	0.034(2)
O3	$O_{1.00}$	0.3333(18)	0.2601(13)	0.4032(9)	0.030(2)
O4	$O_{1.00}$	0.5383(18)	0.0685(16)	0.2182(10)	0.040(3)
O5	$O_{1.00}$	0.0475(17)	0.6874(14)	0.2197(10)	0.036(3)
O6	$O_{1.00}$	0.5397(17)	0.6881(16)	0.2166(10)	0.039(3)
O7	$O_{1.00}$	0.3318(18)	0.6580(13)	0.4027(9)	0.031(2)
O8	$OH_{1.00}$	0.2226(17)	0.5401(13)	0.5914(8)	0.027(2)
O9	$O_{0.845}OH_{0.155}$	0.8331(19)	0.952(2)	0.3940(10)	0.053(4)
O10	$H_2O_{1.00}$	0.761(3)	0.803(2)	0.0424(12)	0.062(4)
O11	$H_2O_{1.00}$	0.244(2)	0.735(3)	0.9659(19)	0.098(7)

Таблица 5. Длины связей (Å) в кристаллической структуре звягинита

Table 5. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of zvyaginite

Nb1-O1	1.955(10)	Si1-O4	1.593(10)
Nb1-O5	1.955(9)	<Si1-O>	1.608
Nb1-O4	1.958(11)		
Nb1-O6	1.948(10)	Si2-O7	1.619(11)
Nb1-O9	1.770(11)	Si2-O2	1.608(10)
Nb1-O10	2.315(14)	Si2-O5	1.586(9)
<Nb1-O>	1.984	Si2-O6	1.610(10)
		<Si2-O>	1.606
Ti2-O7 2x	1.994(9)		
Ti2-O3 2x	1.971(10)	Na1-O8	2.387(15)
Ti2-O8 2x	1.924(9)	Na1-O1	2.631(14)
<Ti2-O>	1.963	Na1-O2	2.738(13)
		Na1-O2	2.680(13)
Zn1-O7	2.238(11)	Na1-O5	2.602(14)
Zn1-O3	2.241(10)	Na1-O4	2.612(15)
Zn1-O8	2.315(10)	Na1-O6	2.577(15)
Zn1-O8	2.317(9)	Na1-O11	2.00(2)
Zn1-O9	2.351(14)	<Na1-O>	2.528
Zn1-O9	2.337(14)		
<Zn1-O>	2.300	Na2-O7 2x	2.548(9)
		Na2-O3 2x	2.562(9)
Si1-O3	1.621(11)	Na2-O9 2x	2.283(10)
Si1-O1	1.588(9)	<Na2-O>	2.464
Si1-O2	1.628(10)		

Таблица 6. Анизотропные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) атомов в кристаллической структуре звягинита**Table 6.** Anisotropic parameters of atomic displacements ($\text{\AA}^2$) of atoms in the crystal structure of zvyaginite

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb1	0.0056(6)	0.0156(8)	0.0382(9)	0.0100(5)	0.0032(4)	-0.0016(4)
Ti2	0.0206(17)	0.0118(16)	0.043(2)	0.0103(14)	-0.0081(14)	-0.0058(12)
Zn1	0.0121(15)	0.0214(17)	0.045(2)	0.0114(13)	0.0076(11)	-0.0021(11)
Si1	0.0073(15)	0.0115(16)	0.043(2)	0.0102(14)	0.0026(13)	-0.0012(12)
Si2	0.0092(15)	0.0096(16)	0.042(2)	0.0094(14)	0.0027(13)	-0.0020(12)
Na1	0.015(5)	0.029(6)	0.059(7)	0.010(4)	0.006(4)	0.001(4)
Na2	0.019(6)	0.020(6)	0.049(8)	0.015(5)	0.016(5)	-0.001(4)
O1	0.015(4)	0.025(5)	0.061(7)	0.013(5)	-0.002(4)	-0.006(4)
O2	0.037(6)	0.023(5)	0.048(6)	0.020(4)	0.009(4)	0.004(4)
O3	0.029(5)	0.018(5)	0.045(6)	0.011(4)	0.002(4)	0.000(4)
O4	0.021(5)	0.037(6)	0.062(7)	0.007(5)	0.013(5)	0.002(4)
O5	0.018(5)	0.024(5)	0.067(7)	0.016(5)	-0.001(4)	0.018(4)
O6	0.017(5)	0.041(6)	0.063(7)	0.020(5)	0.011(4)	-0.006(4)
O7	0.030(5)	0.015(4)	0.048(6)	0.011(4)	-0.002(4)	-0.005(4)
O8	0.030(5)	0.017(4)	0.035(5)	0.007(4)	0.009(4)	-0.006(4)
O9	0.015(5)	0.103(11)	0.037(6)	0.011(6)	0.005(4)	-0.005(6)
O10	0.054(8)	0.077(10)	0.053(8)	0.012(7)	0.002(6)	0.004(7)
O11	0.025(7)	0.151(18)	0.160(18)	0.112(15)	0.017(8)	0.003(9)

Таблица 7. Баланс валентных усилий (в валентных единицах, в. е.) в кристаллической структуре звягинита***Table 7.** Bond-valence analysis (in valence units, v. u.) in the crystal structure of zvyaginite

Атом	Nb1**	Ti2	Zn1**	Si1	Si2	Na1**	Na2**	Σ
O1	0.76			1.10		0.06		1.92
O2				0.99	1.04	0.05 ²⁻		2.13
O3		0.66 ²⁻	0.13	1.01			0.09 ²	1.89
O4	0.75			1.09		0.07		1.91
O5	0.76				1.11	0.07		1.94
O6	0.77				1.04	0.07		1.88
O7		0.62 ²⁻	0.13		1.01		0.09 ²⁻	1.85
O8		0.74 ²⁻	0.21			0.12		1.07
O9	1.25		0.19				0.18 ²⁻	1.62
O10	0.29							0.29
O11						0.34		0.34
Σ	4.58	4.04	0.66	4.19	4.20	0.83	0.72	

Примечание. * — рассчитано с использованием параметров валентностей связей из работы (Bresle, O'Keefe, 1991). ** — рассчитано с использованием уточненных заселенностей Nb_{0.83}Ti_{0.11}, Zn_{0.54}, Na_{0.59} и Na_{0.67} для позиций Nb1, Zn1, Na1 и Na2, соответственно.

Общая проекция кристаллической структуры звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх приведена на рисунке 5, а. Октаэдрический слой (Рис. 5б) состоит из реберно-связанных октаэдров Ti2, Zn1 и Na2. Позиция Ti2 окружена 4-мя атомами O²⁻ и двумя

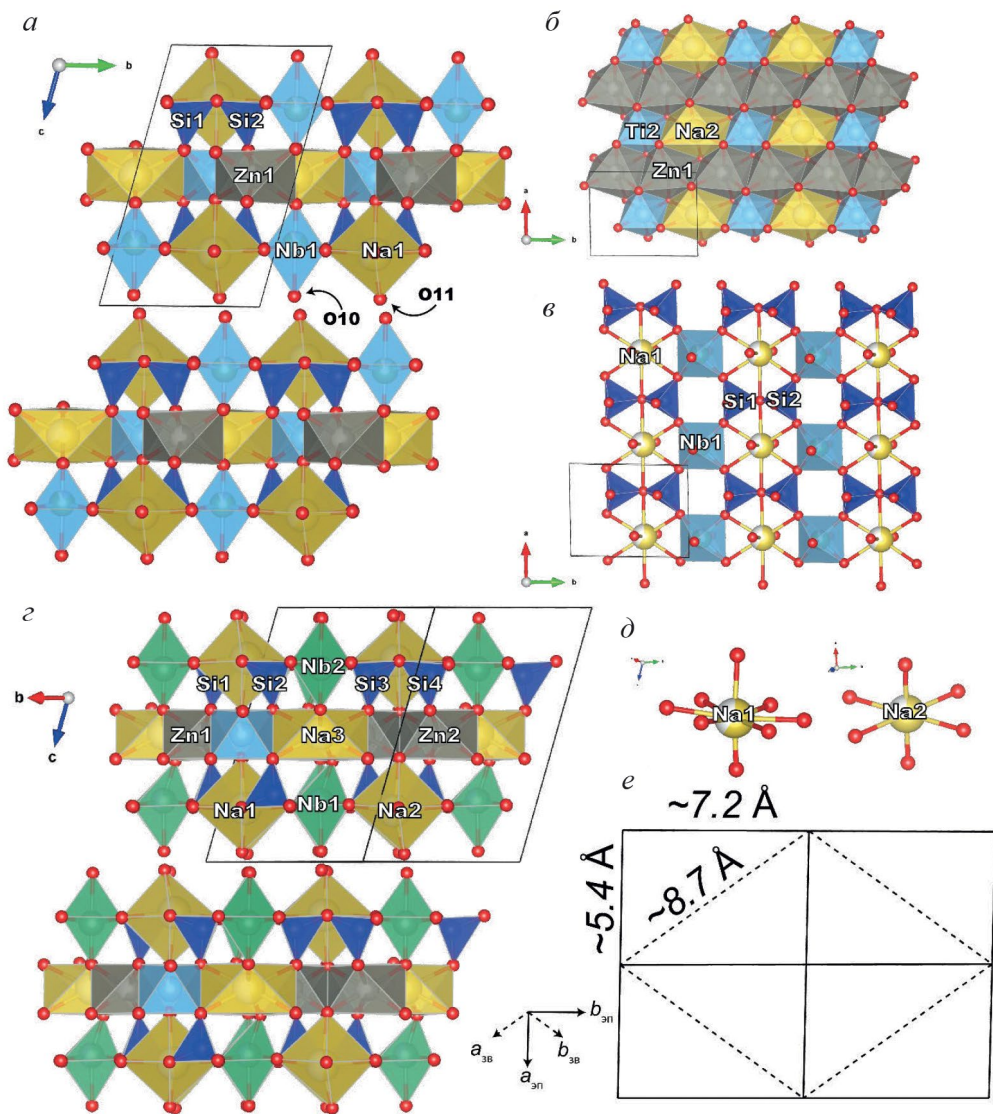


Рис. 5. Кристаллическая структура звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх, Ловозерский массив: общая проекция (а), проекция (О) октаэдрического слоя (б), проекция (Н) гетерополиэдрического слоя (в). Общая проекция упорядоченной структуры звягинита по данным (Пеков и др. 2014) (з), локальная координация Na в неупорядоченном звягините (д), соотношение элементарных ячеек упорядоченного (сплошная линия) и неупорядоченного (прерывистая линия) звягинита (е).

Fig. 5. Crystal structure of zvyaginitite from pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif: general projection (а), projection of (O) octahedral sheet (б), projection of (H) heteropolyhedral sheet (в). General projection of the ordered structure of zvyaginitite according to (Pekov et al., 2014) (з), local coordination of Na in disordered zvyaginitite (д); relationship between unit cells of ordered (dashed line) and disordered (solid line) zvyaginitite (е).

ОН⁻-группами, расстояние <Ti2—O> составляет 1.963 Å, что вкпе с наблюдаемым фактором рассеяния данной позиции соответствует ее полной заселенностью атомами Ti. Уточненные заселенности позиций Zn1 и Na2 составили Zn_{0.54} и Na_{0.69} соответственно.

Гетерополиэдрический слой (рис. 5, е) содержит две независимые тетраэдрические позиции Si1 и Si2 со средними длинами связей Si—O 1.608 и 1.606 Å, что соответствует их полной заселенности исключительно атомами Si. Позиция Nb1 находится в октаэдрической координации и связана с пятью атомами O и молекулой воды H₂O10, длины связей Nb1—O находятся в диапазоне 1.770—1.960 Å, а расстояние Nb1—H₂O10 составило 2.315 Å. Уточненная заселенность позиции составила [Nb_{0.83}Ti_{0.11}]_{0.94}, причем на расстоянии 0.90 Å от позиции Nb1 был обнаружен пик остаточной электронной плотности, который не имеет физического значения. Пик был ассоциирован с дополнительной позицией внутри Nb-октаэдра с заселенностью Zr_{0.06}. Следует отметить, что наиболее интенсивные пики остаточной электронной плотности 3.13 и 3.02 e⁻ находятся на расстоянии 0.96 Å и расположены симметрично относительно позиции Nb1, параллельно слоям в структуре. Подобные пики остаточной электронной плотности в структуре селивановаита (Pakhomovsky et al. 2018) были связаны с ошибками укладки слоев. Дополнительные пики электронной плотности вблизи октаэдрической позиции Nb1 также наблюдались и в структуре исходного эпистолита (Sokolova, Hawthorne, 2004). Позиция Na1 с КЧ = 8 расположена в центре 6-членных колец, образованных двумя группами Si₂O₇ и двумя октаэдрами NbO₆. В координационную сферу Na1 входят 6 атомов O²⁻, ОН⁻-группа и молекула H₂O. Уточненная заселенность позиции Na1 составила 0.59.

Анализ валентных усилий позволил обнаружить пониженную сумму для позиции O9 в 1.67 в. е., что указывает на ее частичную заселенность гидроксил-анионами (Табл. 4,7).

Кристаллохимическая формула звягинита, определенная по данным рентгеноструктурного анализа, может быть записана так: (Na_{1.85}□_{1.15})_{Σ3.00}(Zn_{1.08}□_{0.92})_{Σ2.00}(Nb_{1.66}Ti_{0.22}Zr_{0.12})_{Σ2.00}Ti(Si₂O₇)₂O_{1.67}(ОН)_{2.33}·4H₂O.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различие между эмпирической и структурной формулами изученного нами звягинита заключается в присутствии в первой 0.31 а. ф. Mn²⁺, поэтому формулы также немного отличаются величиной отношения О/ОН, что необходимо для достижения баланса зарядов. Примесь Mn, возможно, обусловлена присутствием тонких вростков одного из продуктов выветривания эпистолита — рентгеноаморфного герасимовскита (Mn, Ca)(Nb, Ti)₅O₁₂·9H₂O (см. Semenov et al., 1968).

Почему в одном случае внедрение катионов Zn²⁺ приводит к возникновению у звягинита элементарной ячейки с удвоенным относительно эпистолита объемом (рис. 5г), как это установлено в работах (Пеков и др. 2014, Sokolova, Hawthorne, 2004), а в другом звягинит сохраняет параметры ячейки исходного минерала? Для ответа на этот вопрос рассмотрим различия в геометрии H- и O-слоев в структурах ранее изучавшегося звягинита из пегматита № 71 на г. Малый Пункаруайв и исследованного в настоящей работе звягинита из пегматита на г. Куамдеспакх.

При исследовании механизма внедрения ионов Fe³⁺ в H-слой в селивановаите было замечено, что замена ½ атомов Na в позиции Na1 (рис. 5, д) на Fe³⁺, а другой ½ атомов Na на вакансию приводит к «стягиванию» вершин диортогруппы Si₂O₇ к вершине Fe-октаэдра, и такому же «растягиванию» в случае вакансии (Pakhomovsky et al., 2018). Подобный механизм кристаллохимической адаптации, когда в H-слое в половине позиций Na⁺ (с КЧ = 8) замещается Zn²⁺ (с КЧ = 6), другая же половина позиций Na⁺ остается вакантной (с КЧ = 8), реализуется при образовании вигришинита. То есть, в слое по двум направлениям возникает упорядочение «октаэдр-вакансия», что и вызывает увеличение параметров элементарной ячейки (рис. 5, е), и такую ячейку мы

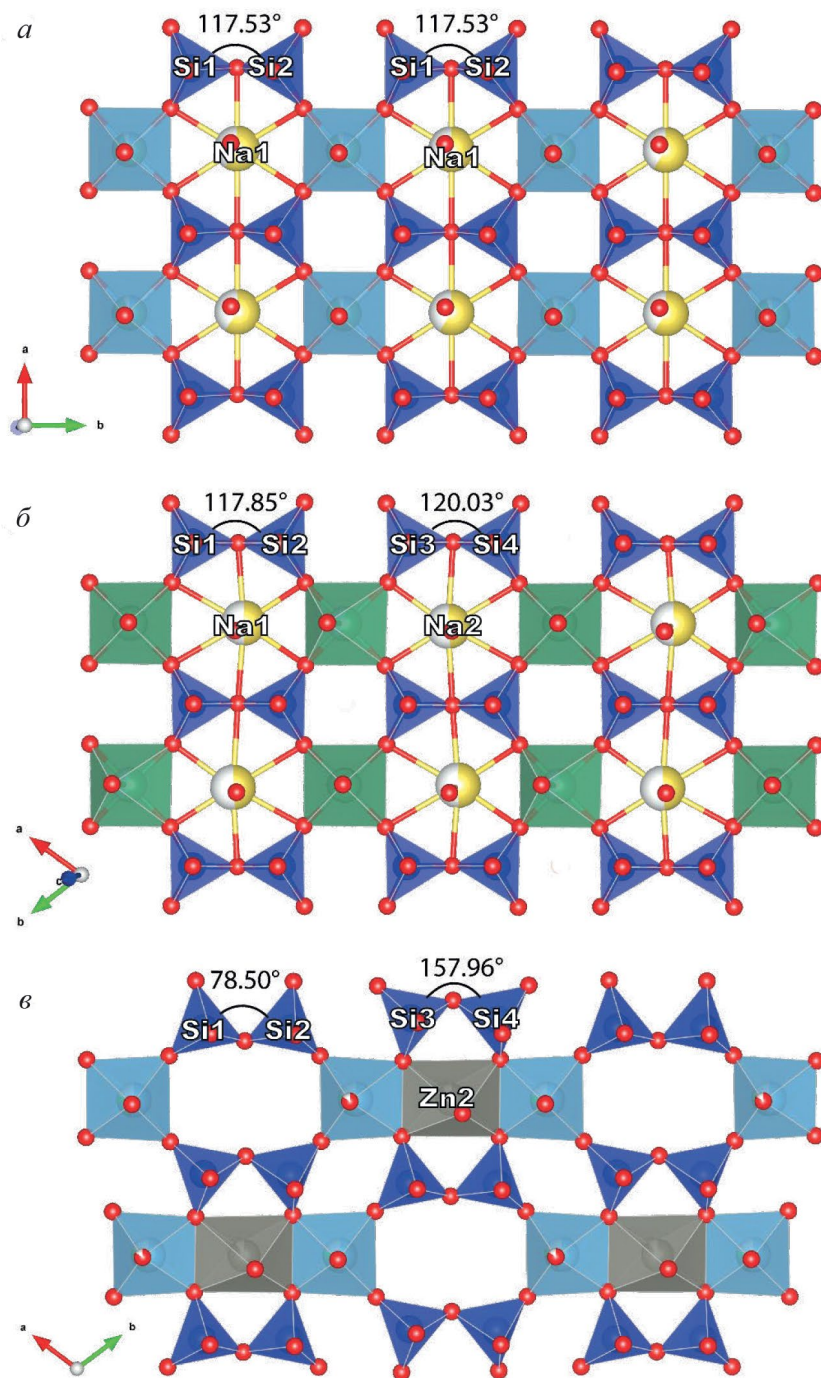


Рис. 6. Проекция (H) гетерополиэдрического слоя звягинита: из пегматита на г Куамдеспакхк, Ловозерский массив (a), звягинита по (Пеков и др., 2014) (б), вигришинита по (Lykova et al., 2015) (в).

Fig. 6. Projection(H) of heteropolyhedral layer of zvyaginite: from pegmatite at Mt. Kuamdespakhk (a), zvyaginite from (Pekov et al., 2014) (b), vigrishinite from (Lykova et al., 2015) (c), Lovozero massif.

ниже будем называть *упорядоченной*, тогда как ячейку изученного в настоящей работе звягинита — *неупорядоченной*.

Изменение ориентации диортогруппы Si_2O_7 в вигришините относительно исходного мурманита (Рис. 6в) отчетливо фиксируется по углам О-О-О между ребрами пар тетраэдров Si1O_4 и Si2O_4 , и Si3O_4 и Si4O_4 , сходящимися на мостиковых атомах кислорода, которые равны 78.50 и 157.96° соответственно. Различие между аналогичными углами, в структуре упорядоченного звягинита (Пеков и др., 2014), составляет чуть больше 2° (Рис. 6б), в то время как в исследованном нами образце звягинита оба угла О-О-О одинаковы и составляют 117.53° (рис. 6, а). Вполне вероятно, что часть катионов Zn^{2+} (см. в оригинальном описании структуры звягинита) внедряется также в позицию Na1 (с КЧ = 8) и «стягивает» на себе диортогруппы Si_2O_7 , в то время как другая часть позиций с КЧ = 8 (Na2) в этих случаях вакантна.

В работах (Пеков и др., 2014; Sokolova, Hawthorne, 2018) отмечается упорядочение Na и Zn в октаэдрах Zn, находящихся в октаэдрических О-слоях: расстояния $\langle \text{Zn1-O} \rangle$ и $\langle \text{Zn2-O} \rangle$ в упорядоченных моделях структуры звягинита, составляют 2.27 и 2.29 Å и 2.15 и 2.42 Å соответственно. В нашем случае средняя длина связи $\langle \text{Zn1-O} \rangle$ равна 2.30 Å, и упорядочение отсутствует.

Модели звягинита, предложенные в работах (Пеков и др., 2014; Sokolova, Hawthorne, 2018) предполагают упорядоченное расположение Zn как в О-, так и в Н-слоях. Единственное существенное различие между этими моделями заключается в химическом составе минерала: в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018) количество Na составляет 1.87 а. ф., тогда как в голотипном материале — 1.24 а. ф., что при составлении идеализированной формулы приводит к округлению до 2 и 1 а. ф. Na соответственно. Следует отметить, что единственная рентгеновская линия, по которой при электронно-зондовом анализе можно надежно измерить количество Na ($K\alpha$ Na), накладывается на линию $L\alpha$ Zn, в результате чего содержание Na при существенном содержании Zn может быть ошибочно завышено. С другой стороны, экспериментальные данные для эволюционного ряда мурманит — вигришинит (Lykova et al., 2015), а также результаты изучения природных образцов представителей эволюционных рядов мурманит — вигришинит и эпистолит — звягинит (в т. ч. и на нашем материале с г. Куамдеспакх: табл. 2) однозначно говорят о существовании их промежуточных по величине отношения Na: Zn членов. Так или иначе, возникает вопрос о корректности изменения формулы звягинита с $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Пеков и др., 2014) на $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sokolova, Hawthorne, 2018), поскольку голотипный образец не исследовался повторно, а процессы гидролиза $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} = \square + \text{OH}^-$ могут протекать независимо от вхождения катионов Zn^{2+} .

В качестве одного из вариантов подхода к этому вопросу можно говорить о внутривидовом химическом разнообразии звягинита, т. е. о существовании двух его химических разновидностей с приблизительно одинаковым содержанием Zn, но разным содержанием Na. Высоконатриевая разновидность в этом случае будет иметь идеализированную формулу $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а низконатриевая — $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или, если записывать формулу с тем же, что у высококонатриевой разновидности, числом компонентов: $\text{Na}\square\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В обобщенном виде упрощенная формула звягинита тогда может быть записана, например, так: $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Однако это характеристика только химического внутривидового разнообразия звягинита, если же говорить о разнообразии структурно-химическом, то картина оказывается сложнее.

В том случае, если данные по химическому составу образца, изученного в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018), корректны, следует предположить, что в природе существуют две структурных модификации высококонатриевой разновидности

звягинита с идеализированной формулой $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В свете действующих общих правил минералогической номенклатуры они могут быть рассмотрены как *топологически близкие полиморфные модификации* в рамках одного минерального вида: “*if the crystal structures of the polymorphs have essentially the same topology, differing only in terms of a structural distortion or in the order-disorder relationship of some of the atoms comprising the structure, such polymorphs are not regarded as separate species, and the names of such topologically-similar polymorphs can be distinguished by the addition of crystallographic suffixes to the mineral name*”¹ (Nickel, Grice, 1998). В нашем случае для них могут быть предложены названия, например, звягинит-1Tc (для неупорядоченной модификации) и звягинит-2Tc (для упорядоченной). В этом случае подход «от топологии структуры к химическому составу» теряет смысл, поскольку противоречит либо структурной модели, либо химическому составу, приведенным в работе (Sokolova, Hawthorne, 2018).

В случае, если формула $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ определенно отвечает упорядоченному звягиниту, а формула $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — неупорядоченной модификации, с учетом предположения, что в искажении O-слоя значимую роль играют вакансии (Sokolova, Hawthorne, 2018), и именно рост количества вакансий в позиции Na2 (с КЧ = 6) ведет к двукратному увеличению объема элементарной ячейки, то описанный в настоящей работе как неупорядоченная модификация звягинита образец следовало бы считать относящимся к потенциально новому минеральному виду, а формулу звягингита следует вернуть к первоначальному виду $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Надо также отметить, что содержание Zn в звягините может достигать и величин, превышающих 1.5 а. ф. (1.77 а. ф. Zn в ан. Zv-1—10 в табл. 2). Где именно в структуре находится этот избыточный цинк (при том, что содержание Na в данном анализе составляет 1.49 а. ф.), сказать пока трудно. Возможно, он частично входит (в небольшом количестве) в междолевые позиции H_2O , подобно тому, как это зафиксировано для вигришинита (Пеков и др., 2012). Однако, в отличие от вигришинита, пока не обнаружено ни одного образца звягинита, где содержание Na было бы ниже 0.5 а. ф. Таким образом, нет оснований (во всяком случае, на сегодня) записывать гипотетическую формулу конечного члена даже высокоцинкистого (с 2 а. ф. Zn) звягинита без участия натрия, в виде, например, $\text{Zn}_2\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Объяснение этого различия между вигришинитом и звягинитом, возможно, заключается в том, что в мурманите и эпистолите Zn при ионном обмене преимущественно входит в разные типы слоев: этот вопрос обсуждается в работе (Лыкова, 2016).

Образование той или иной разновидности звягинита в природе может зависеть от различных параметров ионообменных реакций: температуры раствора, pH среды, концентрации Zn в растворе. С нашей точки зрения, образование упорядоченного звягинита может быть связано с большей полнотой обмена по схеме $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ именно в H-слое минерала, т. к. даже небольшая примесь Zn^{2+} здесь приводит к искажению геометрии диортогрупп Si_2O_7 и появлению дополнительных независимых позиций, и тем самым влечет за собой изменения геометрии O-слоя. В том случае, если Zn входит лишь в O-слои, подобного упорядочения, как в нашем случае, не происходит.

¹ «Если кристаллические структуры полиморфов имеют по существу одинаковую топологию, различаясь только искажением структуры или в части упорядочения-разупорядочения некоторых атомов, то такие полиморфы не рассматриваются как отдельные виды, и названия таким топологически близким полиморфам могут даваться путем добавления кристаллографических суффиксов к названию минерала».

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Установлено, что звягинит — продукт природного ионообменного преобразования гетерофиллосиликата эпистолита $\text{Na}_4\text{Nb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в ультраагтаитовых пегматитах Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) — характеризуется значительным химико-структурным разнообразием.

Вариации химического состава звягинита описываются в первую очередь схемой замещений $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$, позволяющей выделить у этого минерала две химических разновидности — высоконатриевую, с идеализированной формулой $\text{Na}_2\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, и низконатриевую — $\text{Na}\square\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По совокупности имеющихся данных, наиболее корректной обобщенной формулой звягинита на сегодня представляется такая: $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

У звягинита выявлены две структурных модификации, обладающих близкой топологией структуры, но различающихся распределением (упорядочением/разупорядочением) низковалентных катионов (Zn, Na) и вакансий в гетерополиэдрическом (*H*) и октаэдрическом (*O*) слоях. Одна из них, впервые охарактеризованная в настоящей работе на образце высоконатриевой разновидности минерала из пегматита на г. Куамдеспакх, обладает триклинной элементарной ячейкой (пр. гр. *P*-1), по метрике аналогичной ячейке исходного эпистолита. Эта модификация демонстрирует неупорядоченное распределение Zn в *O*-слое и фактическое его отсутствие в *H*-слое; она охарактеризована нами как *неупорядоченная*, или звягинит-1*Tc* и впервые представлена в настоящей работе. Звягинит, который был ранее изучен из пегматита на г. Малый Пункаруайв, может рассматриваться в свете новых данных как *упорядоченная* модификация этого минерала, или звягинит-2*Tc*: его элементарная ячейка описывается в той же пр. гр. *P*-1, но имеет удвоенный объем по сравнению с ячейками эпистолита и звягинита-1*Tc*. Эта упорядоченная модификация была зафиксирована для низконатриевой разновидности звягинита (голотип: Пеков и др., 2014). Она характеризуется входением Zn как в *O*-, так и в *H*-слой, и упорядочением атомов Zn и Na и/или атомов Zn и вакансий. Таким образом, высоконатриевая разновидность звягинита реализуется в природе в виде полиморфа — 1*Tc*, а для низконатриевой разновидности минерала установлена только упорядоченная модификация 2*Tc*. Последнее представляется закономерным в свете того, что у низконатриевой разновидности звягинита *H*-слой содержит атомы Zn и вакансии, упорядочение которых влияет на геометрию диортогрупп Si_2O_7 , что и приводит к удвоению объема элементарной ячейки.

Выявленное структурно-химическое разнообразие звягинита, рассматриваемое нами как внутривидовое, требует пересмотра общей формулы этого минерала, а возможно, и в целом номенклатуры Zn-содержащих гетерофиллосиликатов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 21-77-10103. Рентгеновское изучение минерала осуществлено на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лыкова И. С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы (природные системы и модельные эксперименты). Дисс. канд. геол.-минер. наук. М., МГУ. 2016. 235 с.

Орловский В. М., Панарин В. А. Динамика изменения ИК-спектра дистиллированной и тяжелой воды при облучении электронным потоком наносекундной длительности // Письма в ЖТФ, 2017 Т. 43. № 23 С. 11—16.

Паниковровский Т. Л., Яковенчук В. Н., Пахомовский Я. А., Базай А. В., Иванюк Г. Ю. Калашникова Г. О., Яничева Н. Ю., Аксенов С. М., Николаев А. И., Чуканов Н. В., Пеков И. В., Кривовичев С. В. Природные титаносиликаты Кольской щелочной провинции как прототипы функциональных материалов // Труды XVII Ферсмановской научной сессии. 2020. № 17. С. 427—431.

Пеков И. В., Лыкова И. С., Чуканов Н. В., Япаскурт В. О., Белаковский Д. И., Золотарев А. А. мл., Зубкова Н. В. Звягинит $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$) — новый минерал группы эпистолита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2014. Т. 143. № 2. С. 45—63.

Пеков И. В., Бритвин С. Н., Зубкова Н. В., Чуканов Н. В., Брызгалов И. А., Лыкова И. С., Белаковский Д. И., Пушаровский Д. Ю. Вигришинит $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$ — новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2012. Т. 141. № 4. С. 12—27.

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

Яковенчук В. Н., Паниковровский Т. Л., Коноплева Н. Г., Пахомовский Я. А., Савченко Е. Э., Михайлова Ю. А., Бочаров В. Н., Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В. Икорскиит $\text{KMn}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов, Россия) // ЗРМО. 2024. № 1. С. 61—72.

Cation Ordering in Zvyaginite: New Data on Composition and Structure

T. L. Panikorskii^{1,2}, O. F. Goychuk¹, V. N. Yakovenchuk¹, A. N. Gosteva^{3, 4}, I. V. Pekov⁵
And S. V. Krivovichev^{1,2}

¹Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

²Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

³I.V. Tananaev Institute of Chemistry KSC RAS, Apatity, Russia

⁴Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

⁵Moscow State University, Moscow, Russia

*e-mail: t.panikorskii@ksc.ru

A new modification of zvyaginite from agpaite pegmatite at Mt. Kuamdespakhk, Lovozero massif, Kola Peninsula, was studied. It is triclinic, space $P-1$. $a = 5.4141(2)$, $b = 7.1410(6)$, $c = 12.0831(12)$ Å, $\alpha = 104.963(8)$, $\beta = 95.294(6)$, $\gamma = 90.048(5)^\circ$, $V = 449.24(6)$ Å³. This zvyaginite modification is formed by natural cation exchange reaction $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \square + \text{Zn}^{2+}$ and inherit unit cell parameters from epistolite. This modification of zvyaginite is considered as disordered, or zvyaginite-1Tc, in contrast to the previously known modification with doubled unit cell volume (ordered modification, or zvyaginite-2Tc) In the disordered modification of zvyaginite Zn^{2+} incorporates exclusively at the octahedral layer, whereas the formation of ordered zvyaginite can be associated with a greater exchange completeness, when Zn^{2+} incorporates at heteropolyhedral layer, where it's even a small admixture is sufficient to change the geometry of Si_2O_7 groups and doubling of unit cell parameters. Variations in the chemical composition of zvyaginite allow us to propose for it a generalized formula $\text{Na}_{2-x}\text{ZnNb}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2[(\text{OH})_{2+x}\text{O}_{2-x}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Keywords: zvyaginite, crystal structure, Arctic, Kola Peninsula, Lovozero massif, heterophyllosilicate

REFERENCES

- Agilent Technologies* CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diff. Ltd, Yarnton, Oxfordsh, **2014**.
- Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F. C., Abdu Y.* From structure topology to chemical composition. IX. Titanium silicates: revision of the crystal chemistry of lomonosovite and murmanite, Group-IV minerals. *Miner. Mag.* **2008**. Vol. 72. P. 1207—1228.
- Chukanov N. V., Pekov I. V.* Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 105—143.
- Dolivo-Dobrovolsky D. D.* MINAL, free software. <http://www.dimadd.ru>. Accessed 15 May **2016**.
- Ferraris G.* Heterophyllosilicates, a Potential Source of Nanolayers for Materials Science. In: *Minerals as Advanced Materials I*. Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**. P. 157—163.
- Lykova I. S.* Epistolite-Group Minerals: Post-crystallization Transformations and Their Crystal-Chemical Mechanisms (Natural Systems and Modelling Experiments). *PhD thesis*. Moscow: Moscow State University, **2016**. 235 p. (in Russian).
- Lykova I. S., Pekov I. V., Zubkova N. V., Yapaskurt V. O., Chervonnaya N. A., Zolotarev A. A., Giester G.* Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals. Part II. Vigrishinite and Zn-exchanged murmanite. *Eur. J. Miner.* **2015**. Vol. 28(4). P. 669—682.
- Lykova I. S., Pekov I. V., Chukanov N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Zubkova N. V., Britvin S. N. and Giester G.* Calciomurmanite, $(\text{Na}, \square)_2\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Mg}, \text{Nb})_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_2(\text{OH}, \text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new mineral from the Lovozero and Khibiny alkaline complexes, Kola Peninsula, Russia. *Eur. J. Miner.* **2016**. Vol. 28 (4). P. 835—845.
- Lykova I. S., Chukanov N. V., Pekov I. V., Yapaskurt V. O., Giester G.* Betalomonosovite: chemical and structural variability and genesis. *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30 (2). P. 289—304.
- Nickel E. H., Grice J. D.* The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 59. P. 913—926.
- Orlovsky V. M., Panarin V. A.* Dynamics of changes in the infrared spectrum of distilled and heavy water under irradiation by electron flux of nanosecond duration. *Tech. Phys. Lett.* **2017**. Vol. 43(12). P. 1054—1056.
- Pakhomovsky Y. A., Panikorovskii T. L., Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G. Y., Mikhailova J. A., Krivovichev S. V., Bocharov V. N., Kalashnikov A. O.* Selivanovaite, $\text{NaTi}_3(\text{Ti}, \text{Na}, \text{Fe}, \text{Mn})_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_4(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). *Eur. J. Miner.* **2018**. Vol. 30 (3). P. 515—523.
- Panikorovskiy T. L., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Y. A., Bazai A. V., Ivanyuk G. Y., Kalashnikova G. O., Yanicheva N. Y., Aksenov S. M., Nikolaev A. I., Chukanov N. V., Pekov I. V., Krivovichev S. V.* Natural titanosilicates of the Kola alkaline province as prototypes of functional materials. *Proc. XVII Fersman Scientific Session*. **2020**. Vol. 17. P. 427—431 (in Russian).
- Pasero M.* The new IMA list of minerals. **2024**. <http://cnmnc.units.it>
- Pekov I. V., Britvin S. N., Zubkova N. V., Chukanov N. V., Bryzgalov I. A., Lykova I. S., Belakovskiy D. I., Pushcharovsky D. Yu.* Vigrishinite, $\text{Zn}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \square)_8$, a new mineral from the Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2012**. Vol. 141. N 4. P. 12—27 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2013**. Vol. 55(7). P. 575—586).
- Pekov I. V., Lykova I. S., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Zolotarev A. A., Zubkova N. V.* Zvyaginite, $\text{NaZnNb}_2\text{Ti}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}(\text{OH}, \text{F})_3(\text{H}_2\text{O})_{4+x}$ ($x < 1$), a new mineral of the epistolite group from the Lovozero Alkaline Pluton, Kola Peninsula, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2014**. Vol. 143. N 2. P. 45—63 (in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits. **2014**. Vol. 56 (8). P. 644—656).
- Semenov E. I., Kazakova M. E., Aleksandrova R. A.* The Lovozero minerals — nenadkevichite, gerasimovskite and tundrite — from Ilimaussaq, South Greenland. *Medd. Grönland*. **1968**. Vol. 181(5). P. 5—10.
- Semenov E. I.* Mineralogy of the Lovozero alkaline massif. Moscow: Nauka, **1972**. 307 P. (in Russian).
- Sokolova E., Hawthorne F. C.* The crystal chemistry of epistolite, *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 797—806.

Sokolova E, Hawthorne F. C. From structure topology to chemical composition. XXIV. Revision of the crystal structure and chemical formula of vigrishinite, $\text{NaZnTi}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$, a seidozerite-super group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82 (4). P. 787—807.

Yakovenchuk V. N., Panikorovsky T. L., Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Savchenko E. E., Mikhailova Y. A., Bocharov V. N., Spiridonova D. V., Krivovichev S. V. Ikorskiite $\text{KMn}^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a new mineral from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2024**. N 1. P. 61—72 (in Russian).

ХРОНИКА

ЛАУРЕАТЫ МЕДАЛИ ИМ. Н.И. КОКШАРОВА РМО 2024 ГОДА

© 2024 г. Д. чл. С. В. Кривовичев^{1,2}

¹ Кольский научный центр РАН, ул. Фермана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

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

*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию: 07.10.2024

После доработки: 09.10.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

Представлена информация о лауреатах медали им. Н. И. Кокшарова РМО 2024 года — старшем научном сотруднике Института земной коры СО РАН Л.З. Резнищом и профессоре Университета Гуанси (КНР) Чене Цзиньхуа. Л.З. Резницкий — исследователь минералогии своеобразных Cr-V-содержащих метаморфических пород Южного Прибайкалья, в том числе, соавтор открытия новых 15 минеральных видов. Чен Цзиньхуа — специалист в области исследования флотации минералов, включая активное использование методов квантово-химического моделирования.

Ключевые слова: Российское минералогическое общество, медаль им. Н.И. Кокшарова, лауреаты, минералогия

DOI: 10.31857/S0869605524050093, **EDN:** PCCOAD

В 2024 году прошло первое награждение лауреатов премии им. Н. И. Кокшарова Российского минералогического общества (РМО). Медаль присуждается за выдающиеся заслуги в области минералогии «во всем пространстве сего слова», включая научные труды, открытия и изобретения, и является высшей наградой РМО (рис. 1). Ежегодно лауреатами медали могут стать один российский и один иностранный номинанты.



Рис. 1. Медаль им. Н. И. Кокшарова РМО.

Fig. 1. N. I. Koksharov medal of the Russian Mineralogical Society.

В 2024 году медали им. Н. И. Кокшарова присуждены **Л. З. Резницкому** и **Чену Цзиньхуа** (рис. 2 и 3). Лауреаты были избраны Комиссией по присуждению медали им. Н. И. Кокшарова (председатель — член-корр. РАН И. В. Пеков), согласно Положению, опубликованному на сайте РМО¹.

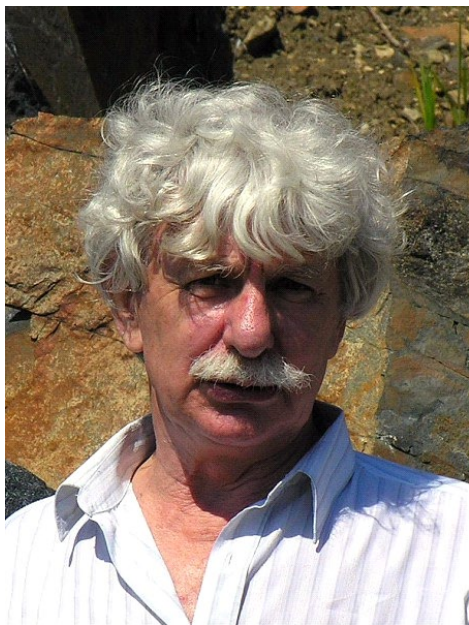


Рис. 2. Леонид Зиновьевич Резницкий — российский лауреат медали им. Н. И. Кокшарова РМО 2024 года.

Fig. 2. Leonid Zinovievich Reznitsky — 2024 Russian recipient of the N. I. Koksharov medal of the Russian Mineralogical Society.

Леонид Зиновьевич Резницкий — заслуженный геолог РФ, кандидат геолого-минералогических наук, почетный член Минералогического общества (2015), старший научный сотрудник Института земной коры СО РАН. Родился 17 сентября 1938 г. на станции Бира Бирского района Хабаровского края. В 1960 г. окончил геологоразведочный факультет Иркутского горно-металлургического института по специальности «геология и разведка месторождений полезных ископаемых». До 1970 г. работал в Китайской и Слюдянской экспедициях Иркутского геологуправления Министерства геологии СССР. В 1972—1983 гг. — младший научный сотрудник, с 1983 г. — старший научный сотрудник лаборатории палеогеодинамики Института земной коры СО АН СССР. Защитил кандидатскую диссертацию на тему «Условия формирования флогопитоносных жил (Слюдянские месторождения, Южное Прибайкалье)». В 1995 г. ему было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника по специальности «петрография, вулканология». С 80-х годов прошлого столетия Л. З. Резницкий параллельно с другими работами изучает минералы своеобразных Cr-V-содержащих

метаморфических пород Южного Прибайкалья. В этих породах им с соавторами обнаружены 15 новых минеральных видов. Среди них пироксены (наталит), амфиболы (ванадиопаргасит), слюды (хромфиллит), шпинели (магнезиокулсонит), турмалины (ванадиодравит (окси-ванадио-дравит), окси-хром-дравит, ванадио-окси-хром-дравит, ванадио-окси-дравит, хромо-алюмино-повондраит), окислы (батисивит, оксиванит), алюмосиликаты (владимировановит). Впервые в земных породах им открыты хромовые халькогенидные шпинели (калининит, флоренсовит, купрокалининит). Наряду с новыми минералами им значительно расширены вариации составов известных ранее минералов (шпинели, оксиды и др.) и выявлены закономерности изменений их составов. На протяжении более чем 20 лет Л. З. Резницкий являлся ученым секретарем Восточно-Сибирского отделения РМО. Им опубликовано более 250 работ, он соавтор десятков отчетов, информационных записок, заявок на месторождения низкомагнетизальных мраморов, волластонита, диопсида, лазурита, амазонита.

¹ <https://minsoc.ru/nagradyi/medal-im.-n.i.-koksharova.html>



Рис. 3. Профессор Университета Гуанси (КНР) Чен Цзиньхуа — иностранный лауреат медали им. Н. И. Кокшарова РМО 2024 года.

Fig. 3. Professor Chen Jianhua (Guanxi University, PRC) — 2024 foreign recipient of the N. I. Koksharov medal of the Russian Mineralogical Society.

Чен Цзиньхуа (Chen Jianhua) — профессор Университета Гуанси и заместитель председателя Комитета по вычислительному моделированию и Комитета по химии интерфейса Общества цветной металлургии Китая. Родился в 1971 году в г. Сичан, провинция Сычуань, КНР. Окончил Центральный Южный Университет, где в 1999 году защитил кандидатскую диссертацию. Был приглашенным ученым в Университете Лулеа в Швеции с октября 2002 по июль 2003 года. С 1999 года работает профессором в Университете Гуанси. Исследования проф. Цзиньхуа охватывают разделение минералов, химию границ раздела, фотокатализ полупроводников, гидродинамику и электрохимию. Он был пионером в применении квантовой теории в области теории обогащения полезных ископаемых, заложив направление исследований теории функционала плотности для флотации сульфидных минералов. Проф. Чен распространил координационную химию на минеральную флотацию, введя координационный принцип минеральной флотации. Кроме того, он предложил принцип физической сборки молекул флотационных реагентов на границе твердого и жидкого тела, разработал ряд экологически чистых и эффективных флотационных реагентов и добился эффективного и чистого извлечения сложных полиметаллических

ресурсов. Основываясь на результатах теории флотации, профессор Чен разработал новые реагенты для замены реагента 3418А в качестве эффективного флотационного собирателя свинца и сурьмы. Проф. Чен применил новый реагент на свинцово-цинковом руднике Наньдан Тункан в провинции Гуанси, значительно улучшив извлечение свинца и сурьмы. Кроме того, был изобретен новый депрессор для замены NaCN при флотационном разделении сфалерит-пирротина, на практике извлечение Zn увеличено на 5 %. Проф. Чен — лауреат пяти престижных премий провинции Гуанси за достижения в области науки и техники, имеет более 30 национальных патентов на изобретения и 10 международных патентов, а также является автором 10 научных монографий и более 400 статей.

Recipients of the N. I. Koksharov Medal of the Russian Mineralogical Society

S. V. Krivovichev^{1,2}

¹ Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

² Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Information is provided about the recipients of the 2024 N. I. Koksharov Medal of the Russian Mineralogical Society: L. Z. Reznitsky, Senior Researcher at the Institute of the Earth's Crust of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, and Chen Jinhua, Professor at Guangxi University (China). L. Z. Reznitsky is a researcher of the mineralogy of peculiar Cr-V-containing metamorphic rocks of the Southern Baikal region and the co-author of the discovery of 15 new mineral species. Chen Jinhua is a specialist in the field of mineral flotation, including the active use of quantum chemical modeling methods.

Keywords: Russian Mineralogical Society, N. I. Koksharov medal, recipients, mineralogy

ХРОНИКА

**XX МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО РЕНТГЕНОГРАФИИ,
КРИСТАЛЛОХИМИИ И СПЕКТРОСКОПИИ МИНЕРАЛОВ
И VI МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ**

© 2024 г. Д. члены М. Г. Кржижановская¹, А. Р. Изатулина¹, В. В. Гуржий¹,
А. А. Золотарев¹ мл., С. В. Кривовичев^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

² Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

alina.izatulina@spbu.ru

vladislav.gurzhiy@spbu.ru

a.zolotarev@spbu.ru

s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию: 07.10.2024

После доработки: 09.10.2024

Принята к публикации: 09.10.2024

Представлена информация о XX Международном совещании по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии минералов и VI международном совещании по органической минералогии, проходивших 17—21 июня 2024 года в Санкт-Петербурге на базе Санкт-Петербургского государственного университета. В совещаниях приняли участие порядка 200 специалистов из России, а также Беларуси, Азербайджана, Ирана (очно), Германии, Индии, Италии, Канады, Франции (заочно). Приведен краткий обзор тематик пленарных и секционных докладов.

Ключевые слова: кристаллохимия, рентгенография минералов и неорганических соединений, спектроскопия минералов, органическая минералогия и биоминералогия, термо/барокристаллохимия, экспериментальная и технологическая минералогия, теоретические подходы в кристаллохимии и минералогии

DOI: 10.31857/S0869605524050107, **EDN:** PBZJSR

300-летний юбилей Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) и 100-летие кафедры кристаллографии СПбГУ стали поводом для проведения сразу двух совещаний в Санкт-Петербурге: 17—21 июня 2024 года в комплексе Главного здания 12-ти коллегий СПбГУ прошли XX Международное совещание по рентгенографии, кристаллохимии и спектроскопии минералов и VI международное совещание по органической минералогии. Совещания были организованы СПбГУ в тесном контакте с Российским минералогическим обществом (РМО) при участии двух Комиссий РМО (Комиссии по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов и Комиссии по органической минералогии и биоминералогии). Финансовую поддержку оказали ООО «АДАНИ РУС» (генеральный спонсор), ООО «Научно-коммерческий центр «ЛАБТЕСТ» и ООО «Мелитэк Тестинг».

В работе Оргкомитета приняли участие: акад. РАН, д.г.-м.н. С. В. Кривовичев (СПб, Апатиты) — председатель программного комитета, со-председатели программного комитета: член-корр. РАН д. б. н. А. О. Алексеев (Пушино), акад. РАН д.г.-м.н. С. Л. Вотяков (Екатеринбург), член-корр. РАН д. х. н. Н. Н. Еремин (Москва), заместители председателя: д.г.-м.н. В. В. Гуржий и д.г.-м.н. А. А. Золотарев мл. (Санкт-Петербург). В программный комитет вошли член-корр. РАН д. х. н. Е. В. Антипов (Москва), акад. РАН д. г.-м. н. А. М. Асхабов (Сыктывкар), д.г.-м.н. Т. К. Баженова (Санкт-Петербург), д.г.-м.н. А. И. Брусницын (Санкт-Петербург), д. х. н. Р. С. Бубнова (Санкт-Петербург), д. г.-м. н. А. Н. Зайцев (Санкт-Петербург), д.г.-м.н. В. В. Ковалевский (Петрозаводск), д. г.-м. н. Е. Н. Котельникова (Санкт-Петербург), член-корр. РАН д. г.-м. н. Ю. Б. Марин (Санкт-Петербург), д.г.-м.н. В. П. Морозов (Казань), член-корр. РАН д.г.-м.н. Ю. Н. Пальянов (Новосибирск), член-корр. РАН д.г.-м.н. И. В. Пеков (Москва), акад. РАН, д.г.-м.н. Д. Ю. Пушаровский (Москва), д. г.-м. н. С. К. Филатов (Санкт-Петербург), д. г.-м. н. О. В. Франк-Каменецкая (Санкт-Петербург), д.г.-м.н. М. В. Чарыкова (Санкт-Петербург), д. г.-м. н. А. Ф. Шацкий (Москва), проф. Маттео Леони (Matteo Leoni; Дахран, Саудовская Аравия), проф. Анхуай Лу (Anhuai Lu; Пекин, Китай), д-р Якуб Плашил (Jakub Plášil; Прага, Чехия), проф. Фрэнк Хоторн (Frank Hawthorne; Виннипег, Манитоба, Канада), проф. Е. В. Соколова (Виннипег, Манитоба, Канада). Локальный Оргкомитет из Санкт-Петербурга составили к. г.-м. н. М. С. Авдонцева, д.г.-м.н. С. Н. Бритвин, к. г.-м. н. О. С. Грунский, к. г.-м. н. А. А. Золотарев, к. г.-м. н. И. В. Корняков, д. г.-м. н. Е. В. Назарчук, д. г.-м. н. О. И. Сийдра; ученые секретари Совещаний — к. г.-м. н. А. Р. Изатулина и к. г.-м. н. М. Г. Кржижановская.

Совещания имеют международный уровень и богатую историю — начало проведению регулярных совещаний было положено в 1960-х годах. На них традиционно обсуждаются фундаментальные и прикладные аспекты кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, а также важные направления развития современной минералогии, в том числе такие практически значимые ее отрасли, как технологическая минералогия и минералогическое материаловедение, органическая минералогия и биоминералогия. Всего в мероприятии приняли участие около 200 исследователей из России, а также Беларуси, Азербайджана, Ирана (очно), Германии, Индии, Италии, Канады, Франции (заочно). Российские специалисты представляли более 40 научных и научно-образовательных организаций из более 20-ти городов России в том числе: Апатиты, Владивосток, Иркутск, Екатеринбург, Казань, Красноярск, Курск, Миасс, Мирный, Москва, Нижний Новгород, Новосибирск, Самара, Санкт-Петербург, Сыктывкар, Петрозаводск, Петропавловск-Камчатский, Тверь, Томск, Тюмень, Челябинск, Черноголовка, Якутск.

Ознакомиться с тезисами докладов Совещаний можно на сайте научной библиотеки Elibrary (<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=69514516>). В книге собраны тезисы 178 докладов, из них: 18 пленарных лекций и 81 устный доклад. Доклады в Сборнике и на Совещании были представлены в рамках следующих тематик (секций):

1. Общие вопросы неорганической кристаллохимии и структурной минералогии.
2. Рентгеновская кристаллография и рентгеноструктурный анализ.
3. Физика и спектроскопия минералов.
4. Дифракционные и спектроскопические методы в технологической минералогии.
5. Теоретико-кристаллохимические подходы в современной минералогии.
6. Экспериментальная минералогия и кристаллохимия высоких температур и давлений.
7. Генетическая кристаллохимия.
8. Органическая минералогия и биоминералогия.

Совещание открыли председатель оргкомитета президент РМО акад. РАН **С. В. Кривовичев** и со-председатели член-корр. РАН **А. О. Алексеев** и член-корр. РАН **Н. Н. Еремин**. С приветственным словом к участникам Совещания обратился директор Института наук о Земле СПбГУ, д. г. н. **К. В. Чистяков**, поздравления и теплые слова в адрес кафедры кристаллографии СПбГУ прозвучали от целого ряда коллективов дружественных научных и образовательных организаций.

Пленарная сессия 1-го дня Совещания началась с доклада акад. **С. В. Кривовичева** о 100-летней истории становления и развития кафедры кристаллографии в Санкт-Петербургском университете. Вслед за ним член-корр. РАН **И. В. Пеков** представил оригинальную сводку фактов и научных достижений — свидетельство многолетнего плодотворного научного сотрудничества и дружбы минералогов МГУ и кристаллографов СПбГУ. Научную программу собрания пленарной сессии 18 июня продолжили лекции проф. **Ф. К. Хоторна** о новых ионных радиусах ионов (по видео-конференц-связи (ВКС)) и член-корр. РАН **Пальянова Ю. Н.** о современных достижениях в области экспериментальной минералогии и кристаллохимии алмаза. Исследованиям алмазов, традиционно вызывающим большой интерес научной аудитории, также были посвящены лекции д. г. - м. н. **А. Ф. Шацкого** об условиях образования и составах расплавов в основании субконтинентальной литосферной мантии и д. г. - м. н. **С. В. Титкова** о проведенном впервые исследовании NV⁻ центров в природных кристаллах и скрытокристаллических агрегатах алмазов с использованием метода оптически детектируемого магнитного резонанса. В докладе д. ф. - м. н. **И. П. Макаровой** были представлены результаты исследования взаимосвязей «структура-свойства» на примере кристаллов суперпротонов. Темой выступления проф. **Д. Гатта (D. Gatta)** (ВКС) было изучение воздействия давления на структуру и фазовые превращения в цеолитах. Профессор **Нараяна Калькура (Narayana Kalkura S.)** (ВКС) рассказал об инновационных подходах к методам получения нанокристаллических фосфатов кальция. В докладе член-корр. РАН **Н. Н. Еремина** был проведен анализ суб- и супераддитивного поведения структурных, механических и термодинамических свойств разнообразных твердых растворов замещения. В заключении 1-го дня, полностью посвященного пленарным докладам, участники Совещаний из лекции **Ю. А. Целкова** узнали о возможностях и перспективах новых настольных рентгеновских дифрактометрах POWDIX 600 от ADVIN (Беларусь).

2-й и 3-й рабочие дни Совещаний также открывались пленарными заседаниями, в рамках которых были заслушаны 8 докладов. В докладе член-корр. РАН **Е. В. Антипова** был дан обзор современного состояния и тенденций развития производства металл-ионных аккумуляторов в мире и в России. Д.г.-м.н. **С. Н. Бритвин** рассказал о новых минералах — слоистых алюминатах кальция, которые могут стать базой для развития нового направления в кристаллохимии надгруппы гидроталькита. О кристаллохимии и условиях образования слоистых силикатов марганца докладывал д. г. - м. н. **А. И. Брусицын**. Современным теоретическим подходам в области кристаллохимии были посвящены доклады д. ф. - м. н. **Е. В. Чупрунова** о применении теории плотнейших упаковок к описанию структуры гексагональных молекулярных кристаллов и д. х. н. **Д. В. Пушкина** — о стереоактивности неподеленных электронных пар в структурах кристаллов. Об истории открытия, проблемах настоящего и перспективах будущего «гексагонального алмаза» — лонсдейлита рассказала д. г. - м. н. **Т. Г. Шумилова**. Д.г.-м.н. **С. К. Филатов** и д. х. н. **Р. С. Бубнова** затронули тему о термическом расширении и симметричной статистике минералов в различных оболочках Земли. Заключительные пленарные доклады были посвящены инновациям организаций — спонсоров Совещания — ООО «Научно-коммерческий центр «ЛАБТЕС» и ООО «Мелитэк Тестинг».

В рамках проведения Совещаний были организованы несколько экскурсий: в Музей Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, по музейному комплексу Санкт-Петербургского государственного университета, в ресурсный центр

«Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ, а также экскурсия «Каменные страницы Санкт-Петербурга».

По завершении конференции были проведены два тематических воркшопа, которые прошли в дружественной и плодотворной атмосфере:

«Терморентгенография: программное обеспечение по обработке данных порошковой терморентгенографии с применением комплексов ThetaToTensor-2024 и RietveldToTensor-2024». Ведущие: С. К. Филатов, Р. С. Бубнова, В. А. Фирсова, А. П. Шаблинский, Я. П. Бирюков, О. С. Шорец, С. В. Демина (Санкт-Петербург).

«Использование программ на базе библиотеки CrystChemLib в решении задач высокобарической, высокотемпературной и сравнительной кристаллохимии». Ведущий: С. В. Рашенко (Новосибирск).

XX International Meeting on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals and VI International Conference on Organic Mineralogy

**M. G. Krzhizhanovskaya¹, A. R. Izatulina¹, V. V. Gurzhiy¹, A. A. Zolotarev¹,
S. V. Krivovichev^{1,2}**

¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

² Kola Science Centre, RAS, Apatity, Russia

*e-mail: mariya.krzhizhanovskaya@spbu.ru

alina.izatulina@spbu.ru

vladislav.gurzhiy@spbu.ru

a.zolotarev@spbu.ru

s.krivovichev@ksc.ru

Information is provided about the XX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals, and VI International Conference on Organic Mineralogy that was held on June 17–21, 2024 in St. Petersburg on the basis of St. Petersburg State University. The meetings were attended by about 200 specialists from Russia, as well as from Belarus, Azerbaijan, Iran (in person), Germany, India, Italy, Canada, France (in absentia). A brief overview of the topics of plenary and sections reports are presented.

Keywords: crystal chemistry, X-ray diffraction of minerals and inorganic compounds, spectroscopy of minerals, organic mineralogy and biomineralogy, thermo/baro crystal chemistry, experimental and technological mineralogy, theoretical approaches in crystal chemistry and mineralogy