

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 1 • 2025

Минеральные признаки магматических и автометасоматических этапов формирования железокислотно-медно-золоторудной и апатит-железорудной минерализации в габброидах массивов Ильдеус и Луча (Становой супертеррейн, Дальний Восток)

П. К. Кеpezинскas, Н. В. Бердников, В. О. Крутикова, Н. С. Коновалова, Н. В. Кожемяко

3

Сурьмяная минерализация и последовательность минералообразования в бессульфидных эндогенных Pb–Zn–Sb рудах Пелагонийского массива, Республика Северная Македония

В. Н. Ермолаева, Н. В. Чуканов, Д. А. Варламов, С. Янчев

25

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

Минералы платиновой группы из хромитов северной части Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал): новые данные

А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбояк

48

Манганильвант из Дальнегогорска (Приморский край): кристаллическая структура, термическое преобразование и термодинамические свойства

Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, Н. В. Зубкова, Л. П. Огородова, Д. А. Ксенофонтов, А. В. Дзубан, С. К. Дедушенко, Л. В. Мельчакова

86

О температурных условиях образования розового S₂-содержащего гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения

А. Н. Сапожников, В. Л. Таусон, С. В. Липко, Б. С. Данилов, Н. В. Чуканов

107

Наталиамаликит ТП и его кубическая полиморфная модификация с вулкана Корякский, Камчатка

Е. С. Житова, Л. П. Аникин, В. В. Шиловских, А. А. Золотарев мл.

118

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Кристаллическая структура природного соединения NaK[(UO₂)₂V₂O₈] и его отношение к стрелкиниту

И. В. Корняков, А. В. Касаткин, М. Н. Мурашко, В. В. Гуржий

131

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

MINAL — программа для эффективной работы с химическими анализами минералов

Д. В. Доливо-Добровольский

142



НАУКА

— 1727 —



- Минеральные признаки магматических и автометасоматических этапов формирования железоокисдно-медно-золоторудной и апатит-железорудной минерализации в габброидах массивов Ильдеус и Луча (Становой супертеррейн, Дальний Восток)
П. К. Кепежинскас, Н. В. Бердников, В. О. Крутикова, Н. С. Коновалова, Н. В. Кожемяко 3
- Сурьмяная минерализация и последовательность минералообразования в бессульфидных эндогенных Pb–Zn–Sb рудах Пелагонийского массива, Республика Северная Македония
В. Н. Ермолаева, Н. В. Чуканов, Д. А. Варламов, С. Янчев 25

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

- Минералы платиновой группы из хромитов северной части Войкаро-Сынынского массива (Полярный Урал): новые данные
А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбояк 48
- Манганильваит из Дальнегогорска (Приморский край): кристаллическая структура, термическое преобразование и термодинамические свойства
Ю. Д. Гриценко, М. Ф. Вигасина, Н. В. Зубкова, Л. П. Огородова, Д. А. Ксенофонов, А. В. Дзубан, С. К. Дедушенко, Л. В. Мельчакова 86
- О температурных условиях образования розового S₄-содержащего гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения
А. Н. Сапожников, В. Л. Таусон, С. В. Липко, Б. С. Данилов, Н. В. Чуканов 107
- Наталиямаликит ТП и его кубическая полиморфная модификация с вулкана Корякский, Камчатка
Е. С. Житова, Л. П. Аникин, В. В. Шиловских, А. А. Золотарев мл. 118

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- Кристаллическая структура природного соединения NaK[(UO₂)₂V₂O₈] и его отношение к стрелкиниту
И. В. Корняков, А. В. Касаткин, М. Н. Мурашко, В. В. Гуржий 131

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

- MINAL — программа для эффективной работы с химическими анализами минералов
Д. В. Доливо-Добровольский 142
-

Mineral Indicators of Early Magmatic to Autometasomatic Stages of the Formation of Iron Oxide-Copper-Gold and Iron Oxide-Apatite Mineralization in Gabbroic Rocks from Ildeus and Lucha Intrusions (Stanovoy Superterrane, Russian Far East)	
<i>P. K. Kepezhinskas, N. V. Berdnikov, V. O. Krutikova, N. S. Konovalova, N. V. Kozhemyako</i>	3
Antimonian Mineralization and Sequence of the Mineral Formation in Nonsulfide Endogeneous Pb–Zn–Sb Ores of the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia	
<i>V. N. Ermolaeva, N. V. Chukanov, D. A. Varlamov, S. Jančev</i>	25

MINERALS AND MINERAL PARAGENESES

Platinum Group Minerals from Chromitites of Northern Part of the Voykar-Synya Massif (Polar Ural): New Data	
<i>A. N. Yurichev, A. I. Chernyshov, E. V. Korbovyak</i>	48
Manganilvaite from Dalnegorsk (Primorsky Krai, Russia): Crystal Structure, Thermal Transformation and Thermodynamic Data	
<i>Yu. D. Gritsenko, M. F. Vigasina, N. V. Zubkova, L. P. Ogorodova, D. A. Ksenofontov, A. V. Dzuban, S. K. Dedushenko, L. V. Melchakova</i>	86
On the Temperature Conditions of Formation of Pink S ₄ -Containing Hauyne from the Malo-Bystrinsky Lazurite Deposit (East Siberia, Russia)	
<i>A. N. Sapozhnikov, V. L. Tauson, S. V. Lipko, B. S. Danilov, N. V. Chukanov</i>	107
Nataliyamalikite, TII, and Its Cubic Polymorphic Modification from the Koryaksky Volcano, Kamchatka, Russia	
<i>E. S. Zhitova, L. P. Anikin, V. V. Shilovskikh, A. A. Zolotarev jr.</i>	118

MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY

The Crystal Structure of a Natural Phase NaK[(UO ₂) ₂ V ₂ O ₈] and Its Relation to Strelkinite	
<i>I. V. Korniyakov, A. V. Kasatkin, M. N. Murashko, V. V. Gurzhiy</i>	131

INVESTIGATION TECHIQUES FOR MINERALS, ROCKS AND ORES

MINAL — A Program for Efficient Work with Chemical Analyses of Minerals	
<i>D. V. Dolivo-Dobrovolsky</i>	142

**МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ МАГМАТИЧЕСКИХ
И АВТОМЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ЭТАПОВ ФОРМИРОВАНИЯ
ЖЕЛЕЗООКСИДНО-МЕДНО-ЗОЛОТОРУДНОЙ
И АПАТИТ-ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ГАББРОИДАХ
МАССИВОВ ИЛЬДЕУС И ЛУЧА (СТАНОВОЙ СУПЕРТЕРРЕЙН,
ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)**

© 2025 г. П. К. Кепежинская, Н. В. Бердников*, В. О. Крутикова, Н. С. Коновалова,
Н. В. Кожемяко

Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, ул. Ким Ю Чена, 65, Хабаровск, 680000 Россия

**e-mail: nberdnikov@yandex.ru*

Поступила в редакцию: 28.11.2024 г.

После доработки: 20.12.2024 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

Мезозойские субдукционные габброиды и ультрамафиты массивов Ильдеус и Луча в центральной части Станового супертеррейна содержат микровключения железо-титановых оксидов (магнетита, титаномагнетита, ильменита, рутила, титанита), апатита, сульфатов (барита) и сульфидов (пирита, пирротина, халькопирита), выделенные нами ранее в качестве индикаторной ассоциации ITOASS (Iron-Titanium Oxide–Apatite–Sulfate–Sulfide) для железооксидно-медно-золоторудного (Iron Oxide–Copper–Gold; IOCG) и апатит-железорудного (Iron Oxide–Apatite; IOA) оруденения. Их сопровождают микровключения актинолита, гематита, хлоридов серебра и самородного золота. Вмещающими для сегрегаций микровключений ITOASS в основном являются плагиоклаз, пироксены и высокоглиноземистый амфибол, что свидетельствует об их поздне-магматической природе. В позднемагматических амфиболах фиксируются начальные этапы метасоматической переработки микровключений ITOASS, что, по-видимому, отражает гидротермально-метасоматическую (автометасоматическую) стадию эволюции рудных систем ICOG–IOA типа. Делается вывод, что микровключения ассоциации ITOASS могут служить минералогической предпосылкой для постановки региональных поисков железооксидно-медно-золоторудной и апатит-железорудной минерализации в аккреционно-коллизионных структурах Дальнего Востока.

Ключевые слова: Становой супертеррейн, массивы Ильдеус и Луча, мезозойские габброиды и ультрамафиты, микровключения, ассоциация ITOASS, железооксидно-медно-золоторудная и апатит-железорудная минерализация

DOI: 10.31857/S0869605525010013, **EDN:** FSCSCU

ВВЕДЕНИЕ

Железооксидно-медно-золоторудные (Iron Oxide–Copper–Gold; IOCG; руды андийского типа) и апатит-железорудные (Iron Oxide–Apatite; IOA; руды типа Кируна) месторождения являются важными источниками меди, золота, железа и других металлов. Несмотря на то, что IOCG–IOA месторождения традиционно объединяются в одну группу, они представлены разнообразными объектами, связанными как с классическими магматическо-гидротермальными системами, так и не магматическими

источниками (Barton, 2014; Li et al., 2021). Минерализация IOCG-IOA типа проявляется в широком спектре тектонических обстановок (магматические окраины андийского типа, задуговые и интрадуговые рифтогенные системы, зоны коллизии и внутрикратонной активизации). Она характеризуется многообразием минеральных ассоциаций и структур руд и связана с разными породами (габбро, диоритами, монцонитами, кварцевыми сиенитами, дацитами, риолитами, гранит-порфирами) (Соловьев, 2011; Romero et al., 2024; Williams et al., 2005). Железооксидно-медно-золоторудные месторождения ассоциируют с месторождениями порфирового типа и характеризуются сходными содержаниями меди и золота, но отличаются от последних пониженными содержаниями серы, отсутствием кварцевых жил и штокверковых руд (Richards, Mumin, 2013).

Месторождения и рудопроявления IOCG и IOA типа известны как в собственно Становой складчатой области (Беляев и др., 1981), так и в сопредельных геологических структурах Забайкалья (Извекова и др., 2024; Ковалев и др., 2019) и Якутии (Костин, 2016; Соловьев, 2011). В Становой области данный тип оруденения в основном представлен апатит-магнетитовой, титаномagnetитовой и ильменит-магнетитовой минерализацией, связанной с габброидными и габбро-анортозитовыми интрузивами (Копылов, 2009), и пространственно ассоциирует с золото-молибден-медными рудопроявлениями (Мигачев и др., 2015). В процессе изучения рассеянной сульфидной минерализации в мезозойских базит-ультрабазитовых массивах центральной части Станового супертеррейна нами были впервые описаны своеобразные ассоциации микровключений (первые микрометры — первые десятки микрометров в поперечнике) железо-титановых оксидов, апатита, сульфатов и сульфидов (iron-titanium oxide—apatite—sulfate—sulfide; ITOASS) в габброидах, пироксенитах и связанных с ними гранитоидах. Было предложено интерпретировать их в качестве индикаторов ранних стадий развития флюидонасыщенных рудно-магматических IOCG-IOA систем на глубинных уровнях земной коры (Kepezhinskas et al., 2024). Было сделано предположение, что подобные ITOASS-ассоциации микровключений могут быть использованы при прогнозе железооксидно-медно-золотых и апатит-железородных месторождений в коллизионных и аккреционных структурах обрамления древних кратонов. С этой точки зрения южное обрамление Сибирского кратона представляется весьма перспективным «полигоном» для применения таких «микроминералогических» критериев прогноза и поиска месторождений цветных (железо, медь) и благородных (прежде всего, золото) металлов.

В статье приведены новые данные по микроминералам ассоциации ITOASS и ассоциирующим с ними микровключениям металлов и минералов в интрузивных породах массивов Ильдеус и Луча (участок Дунитовый) в центральной части Станового супертеррейна. На основе сравнительного анализа этой минерализации с «классическими» объектами IOCG-IOA типа обсуждается возможность применения микроминералогических признаков для изучения процессов формирования железо-титано-золото-медных (возможно, с серебром и редкими землями) минерализованных систем в коллизионно-аккреционных структурах южного обрамления Сибирского кратона.

ОЧЕРК ГЕОЛОГИИ СТАНОВОГО СУПЕРТЕРРЕЙНА

Северной границей Станового супертеррейна являются архей-раннепротерозойские гранулитовые образования Пристанового террейна. На юге он граничит с палеозой-мезозойскими комплексами Монголо-Охотского пояса (рис. 1). Становой супертеррейн образован гранулитовыми блоками, окруженными вулканогенно-осадочными формациями, метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации, и разделенными линейными структурами, сложенными интенсивно тектонизированными породами

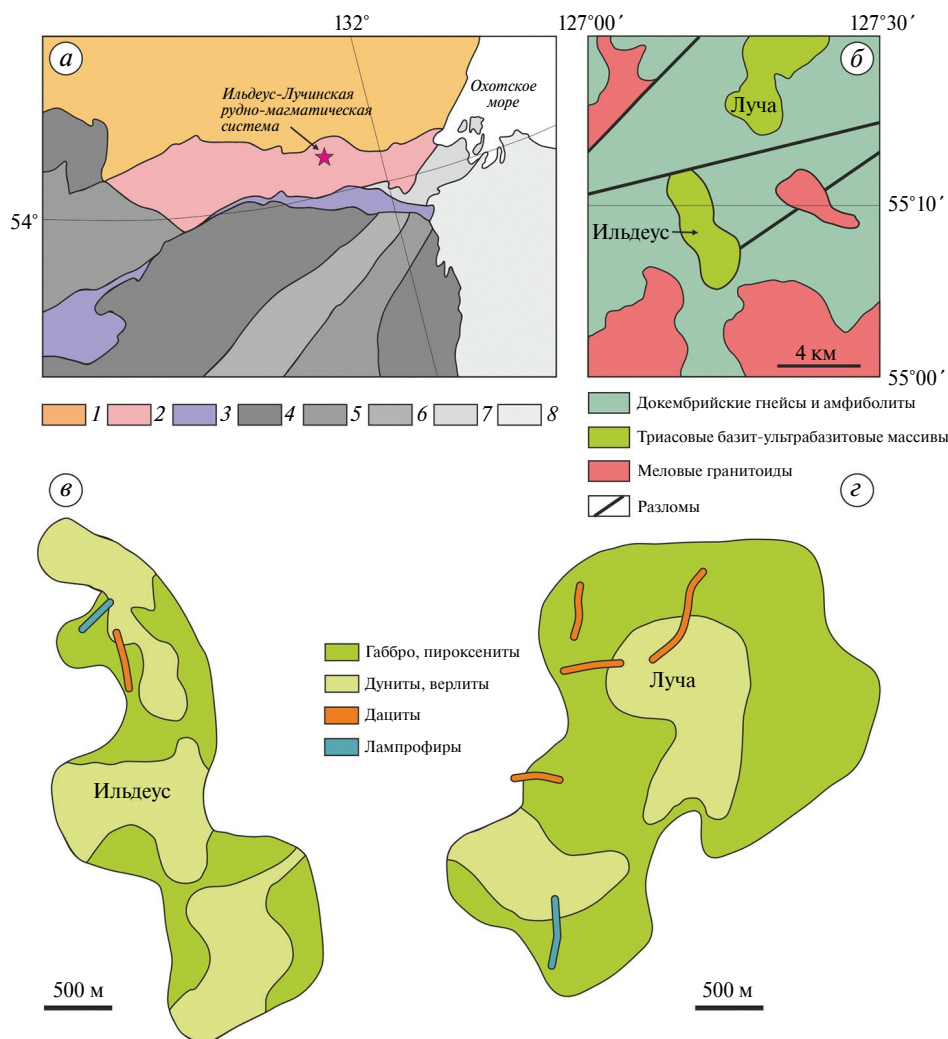


Рис. 1. а — Положение Станового супертеррейна и Ильдеусско-Лучинской рудно-магматической системы в структурах Дальнего Востока РФ по (Кеpezжинскas и др., 2024; Кеpezжинскas и др., 2025). Основные структурные элементы: 1 — Сибирский кратон; 2 — Становой супертеррейн; 3 — Монголо-Охотский пояс (T₃-J₂); 4 — неопротерозойские террейны; 5—8 — коллажи террейнов, аккрецированных в PZ₁ (5), PZ₃ (6), P₂-T₂ (7) и K₂-N (8); б — схематическая геологическая карта района Ильдеусско-Лучинской рудно-магматической системы; в, з — внутреннее строение базит-ультрабазитовых массивов Ильдеус (в) и Луча (з).

Fig. 1. а — Location of the Stanovoy superterrane and the Ildeus-Lucha magmatic ore system within the geologic structures of the Russian Far East according to (Kepezzhinskas et al., 2024; Kepezzhinskas et al., 2025). Principal structural units: 1 — Siberian craton; 2 — Stanovoy superterrane; 3 — Mongol-Okhotsk belt (T₃-J₂); 4 — Neoproterozoic terranes; 5—8 — terrane collages accreted in PZ₁ (5), PZ₃ (6), P₂-T₂ (7) and K₂-N (8); б — schematic geologic map of Ildeus-Lucha magmatic ore system area; в, з — internal structure of the Ildeus (в) and Lucha (з) basic-ultrabasic intrusions.

(Кеpezжинскas и др., 2024). Возраст пород гранулитовой и амфиболитовой фаций составляет 3.0—2.6 млрд лет, возраст коллизионных и постколлизионных гранитоидов Станового супертеррейна — 1.9—1.8 млрд лет (4). Постскладчатые и постметаморфические габбро-анортозитовые массивы имеют U-Pb возраст 1736—1734 млн лет (Неймарк и др., 1992).

В мезозое докембрийские образования Станового супертеррейна оказались вовлеченными в становление и развитие мезозойской активной континентальной окраины, связанной с субдукцией Монголо-Охотской океанической коры под южный край Сибирского кратона и последующей коллизией Сибирского и Амурского континентальных блоков в юрское время (Кепежинскас и др., 2024). В триасе произошло становление глубинных plutонических систем базит-ультрабазитового и гранитоидного состава. Первые часто несут рассеянную кобальт-медно-никелевую минерализацию, а со вторыми связано золото-серебряное оруденение. Под воздействием позднеюрско-раннемеловых коллизионных и постколлизионных процессов эти минерализованные системы претерпели метасоматические изменения (Бучко и др., 2002; Бучко и др., 2008; Кепежинскас и др., 2024). В раннемеловое время в пределах центральной части Станового супертеррейна также происходило формирование лавово-пирокластических полей средне-кислого состава и внедрение небольших тел гранодиоритов, монцонитов и гранит-порфиров (Бучко и др., 2016).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Петрографическое изучение пород выполнено с помощью микроскопа Imager A2m (Karl Zeiss, Германия). Анализ петрогенных окислов осуществлялся рентгено-флуоресцентным методом (спектрометр S4 Pioneer, Bruker, Германия) с применением стандартов LDI-3 (габбро), WMG-1a (минерализованное габбро), ДВБ (андезитобазальт), ДВА (андезит) и ДВД (дацит). Погрешность определения не более 10 %.

Концентрации редких, рассеянных и редкоземельных элементов определялись методом ICP-MS на масс-спектрометре ELAN9000 (Perkin Elmer, Канада) с использованием стандартных образцов BHVO-1 (гавайский толеитовый базальт), JP-1 (перидотит), JA-1 (андезит) и JB-3 (высоко-глиноземистый базальт). Относительная аналитическая погрешность не превышала 5 % для содержаний более 20 г/т и 10 % для содержаний менее 20 г/т.

Состав породобразующих, акцессорных и рудных макро- и микроминералов определялся полуколичественно с целью их диагностики на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN TESCAN (Республика Чехия) с энергодисперсионной системой микроанализа Oxford X—Max 80 (Великобритания) (СЭМ-ЭДА) при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного пучка 530 пА, диаметре электронного пучка 0.2 мкм и живом времени набора спектров 20 с. В качестве стандартов использовался набор стандартных образцов Oxford/108699 # 6067, внутренняя калибровка прибора осуществлялась с помощью стандарта Oxford Instruments/143100 # 9864-14. Погрешность определения основных компонентов при данных условиях анализа не превышала 0.1 мас. %.

Для СЭМ-ЭДА исследований относительно крупных (более 50 мкм) минералов готовились срезы пород с последующей шлифовкой на тонких корундовых порошках. Минералы меньших размеров при этом могут отрываться от породной матрицы, перемещаться по поверхности образца и закрепляться среди минералов других ассоциаций, поэтому для их исследования в ряде случаев готовились сколы пород, которые помещались в камеру СЭМ без обработки. Разрешение использованного в нашей работе СЭМ-ЭДА не во всех случаях позволяло различать разнородные фазы в микровключениях, поэтому выполненные нами анализы микровключений показывают только в определенной мере усредненный состав микрообъекта в области анализа.

ПЕТРОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В пределах Станового супертеррейна мезозойские корневые plutонические системы представлены крупными базит-ультрабазитовыми массивами и мелкими интрузиями габброидного состава (Балыкин и др., 1986; Бучко и др., 2008; Кебезинская и др., 2024; Кебезинская и др., 2025). Базит-ультрабазитовые массивы в основном имеют тектонические контакты с породами докембрийской структурной рамы. Тем не менее, поисковое бурение вдоль западного контакта Ильдеусского базит-ультрабазитового массива вскрыло в одной скважине интрузивный контакт между краевым габбро и плагиогнейсом Становой серии докембрийского возраста (Kepzhinskis et al., 2023), а в другой — чередование габброидов явно интрузивного облика и амфиболитов, традиционно относимых в этом районе к той же докембрийской Становой метаморфической серии (Глебовицкий и др., 2009; Кебезинская и др., 2024).

Крупные базит-ультрабазитовые массивы центральной части Станового супертеррейна характеризуются грубой расслоенностью и неявно выраженной зональностью, образованной ядром, сложенным дунитами, гарцбургитами и лерцолитами, условно пироксенитовой переходной зоной (вебстериты, верлиты, оливиновые пироксениты) и относительно маломощной (до 100 м) внешней зоной краевых габброидных пород, образованной габбро-норитами и габбро-анортозитами. Основным их отличием от концентрически зональных дунит-клинопироксенит-габбровых массивов урало-алаянского типа является постоянное присутствие модалного ортопироксена (Berdnikov et al., 2022; Kepzhinskis et al., 2023). Базит-ультрабазитовые массивы интродуцированы дайками клинопироксенитов, а также жилами и небольшими телами гранодиоритов и гранит-порфиров.

В настоящей работе изложены результаты изучения габброидов из краевых частей двух наиболее ярких представителей мезозойских plutонических комплексов центральной части Станового супертеррейна — массивов Ильдеус и Луча. Меланократовые габброиды Лучинского массива представлены среднезернистыми породами явно кумулятивного облика, сложенные в основном ортопироксеном с подчиненным количеством клинопироксена и интеркумулусных плагиоклаза, амфибола, биотита и магнетита (рис. 2, а). Лейкократовые габброиды Лучинского массива, обычно мелкозернистые до среднезернистых, характеризуются габбровой структурой, сложенной клино- и ортопироксеном и плагиоклазом, а также амфиболом, биотитом и железо-титановыми оксидами (рис. 2, б). Вторичные изменения в меланократовых породах представлены серпентином, хлоритом, тремолитом и гидроокислами железа, а в лейкократовых габброидах — хлоритом, актинолитом, альбитом, калиевым полевым шпатом, а также вторичными окислами и гидроокислами железа (рис. 2, а, б).

Мезозойские базит-ультрабазитовые plutонические породы Станового супертеррейна характеризуются широкими вариациями практически всех петрогенных окислов и редких элементов, но в целом обнаруживают повышенные содержания глинозема, крупноионных литофильных и легких редкоземельных элементов и пониженные содержания титана и других высокозарядных некогерентных элементов, например, циркония, гафния, ниобия и тантала (Berdnikov et al., 2022). Их отличает повышенные магнезиальность, содержания хрома, никеля и кобальта, а также рост содержаний глинозема, натрия, калия и большинства некогерентных редких элементов от перидотитов к габброидам, что характерно для известково-щелочных трендов дифференциации, а также высокие отношения крупноионных литофильных (Cs, Rb, Sr, Ba) к высокозарядным (Nb, Ta, Hf, Zr) и легким редкоземельным (La, Ce, Nd, Sm) элементам (рис. 2, в), свойственные изверженным породам, в той или иной мере испытавшим влияние субдукционных

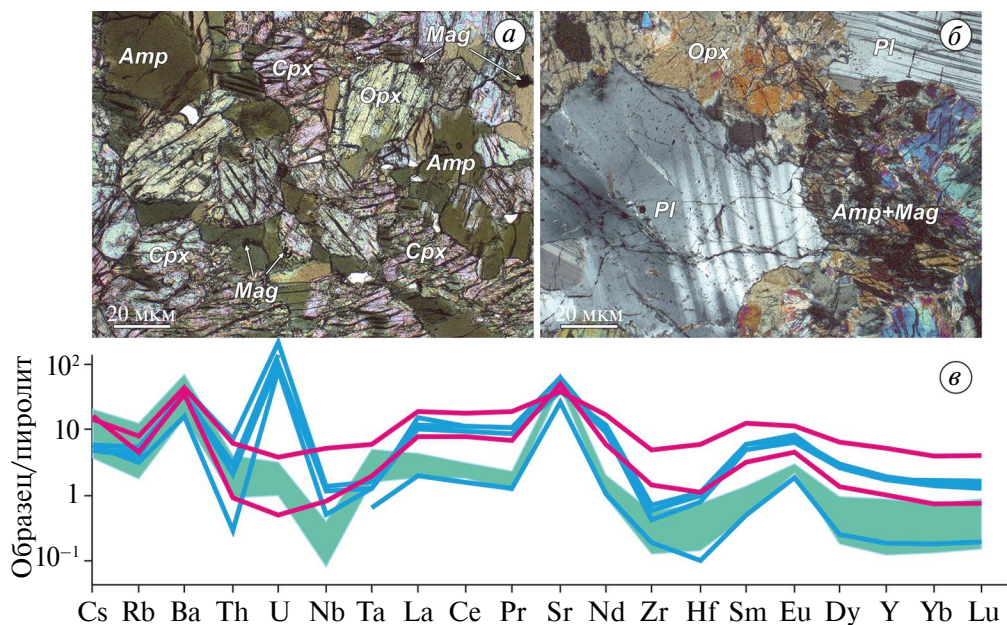


Рис. 2. Петрографические и геохимические характеристики габброидов из базит-ультрабазитовых массивов Ильдеус и Луча: *а* — меланократовые габброиды; *б* — лейкократовые габброиды (участок Дунитовый); *в* — распределение содержаний редких элементов в габброидах массивов Ильдеус и Луча, нормированных по примитивной мантии (McDonough, Sun, 1995). Аббревиатуры минералов на рисунках и в подписях в соответствии с правилами IMA (Warr, 2021).

Fig. 2. Petrographic and geochemical features of gabbroic rocks from the Ildeus and Lucha basic-ultrabasic intrusions: *a* — melanocratic gabbro, *б* — leucocratic gabbro (Dunitovy area); *в* — trace element distribution in gabbroic rocks from the Ildeus and Lucha intrusions normalized to primitive mantle (McDonough, Sun, 1995). Mineral abbreviations in figures and figure captions follow the IMA nomenclature (Warr, 2021).

магматических источников или процессов (Кеpezzhinskas et al., 2023). В некоторых габброидах Лучинского массива наблюдаются повышенные концентрации урана (рис. 2, *в*), возможно, отражающие либо своеобразные геохимические характеристики постколлизийных магматических источников, либо локальные гидротермальные процессы в центральной части Станового кратонного супертеррейна (Кеpezzhinskas и др., 2024).

МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И МИНЕРАЛОВ

Габброиды Ильдеусско-Лучинского интрузивного комплекса содержат многочисленные микровключения железо-титановых оксидов, апатита, сульфатов и сульфидов, входящие в ассоциацию ИТОАСС (Кеpezzhinskas et al., 2024). В краевом габбро Ильдеусского массива присутствуют субгизометричные сегрегации пирита, барита, рутила и кварца, включенные в высокоглиноземистый ($Al > 6$ мас.%) позднематматический амфибол (рис. 3, *а*).

Часто встречаются сростки микровключений пирита, ильменита и титанита (рис. 3, *б*), ильменита и рутила (рис. 3, *в*) в амфиболе, а также сегрегации микровключений пирита, пирротина, халькопирита, барита, рутила и ильменита в амфиболовом матриксе (рис. 3, *г*). В ассоциации с халькопиритом и баритом иногда наблюдается оксид железа, по элементному составу соответствующий гематиту (гетиту, лимониту

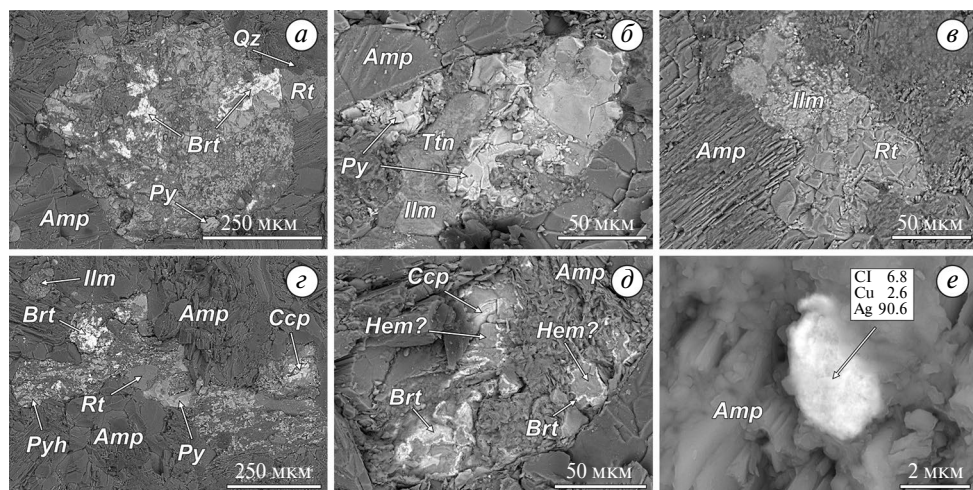


Рис. 3. Ассоциации микровключений ассоциации ИТОАСС в габброидах массива Ильдеус: *a* — субизометричная сегрегация пирита с баритом, рутилом и кварцем в амфиболе; *б* — обособление пирита с ильменитом и титанитом в амфиболовом матриксе; *в* — сросток ильменита с рутилом в амфиболе; *г* — сложное включение пирита, пирротина и халькопирита с баритом, рутилом, ильменитом в амфиболовом матриксе; *д* — включение халькопирита, барита и гематита (?) в амфиболовом матриксе; *е* — микровключение хлорида серебра (+Cu) в амфиболе. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 3. ITOASS assemblage microinclusions in the Ildeus gabbro: *a* — subisometric segregation of pyrite with barite, rutile, and quartz in amphibole; *б* — pyrite segregation with ilmenite and titanite in amphibole matrix; *в* — ilmenite intergrowth with rutile in amphibole; *г* — composite inclusion of pyrite, pyrrhotite, and chalcopyrite with barite, rutile and ilmenite in amphibole matrix; *д* — inclusion of chalcopyrite, barite, and hematite (?) in amphibole matrix; *е* — microinclusion of silver chloride (+Cu) in amphibole. BSE images.

или их сросткам) с повышенным содержанием кислорода (рис. 3, *д*)¹. Микровключения ИТОАСС в этих породах ассоциируют с хлоридами серебра (+Cu), включенными в позднемагматический амфибол (рис. 3, *е*).

В меланократовых габброидах участка Дунитовый (западная часть Лучинского массива) также встречаются многочисленные микровключения и их сегрегации, сложенные Fe-Ti оксидами, апатитом, сульфатами и сульфидами. Так, в плагиоклазе зафиксирован сросток ильменита и апатита в ассоциации с пиритом и биотитом (рис. 4, *а*).

В клинопироксенах присутствуют относительно крупные (100—300 мкм) сростки пирита, халькопирита и окисленного гематита (?), окаймленные магнетитом и пирротинном (рис. 4, *б*), ассоциирующие с микровключениями ферроактинолита, актинолита и пирита. В зерне ортопироксена отмечен крупный (более миллиметра) сросток ильменита, пирита, апатита и хлорита (рис. 4, *в*). Хлорит также локально развивается по вмещающему ортопироксену и, вероятнее всего, фиксирует начальные этапы метасоматического преобразования как породообразующих магматических железо-магнелевых силикатов, так и содержащихся в них включений ассоциации ИТОАСС. В плагиоклаз-амфиболовом матриксе лейкократовых разновидностей (рис. 2, *б*) габброидов участка Дунитовый обнаружены ксеноморфные выделения, сложенные пиритом, баритом и гематитом (?) (рис. 4, *г*), а на стыках некоторых зерен высокоглиноземистого позднемагматического амфибола и клинопироксена встречаются ксеноморфные включения титаномagnetита в оболочке

¹ По данным СЭМ-ЭДА точно идентифицировать этот минерал не удалось. Далее в тексте он обозначен как гематит (?), а на рисунках как (Hem?).

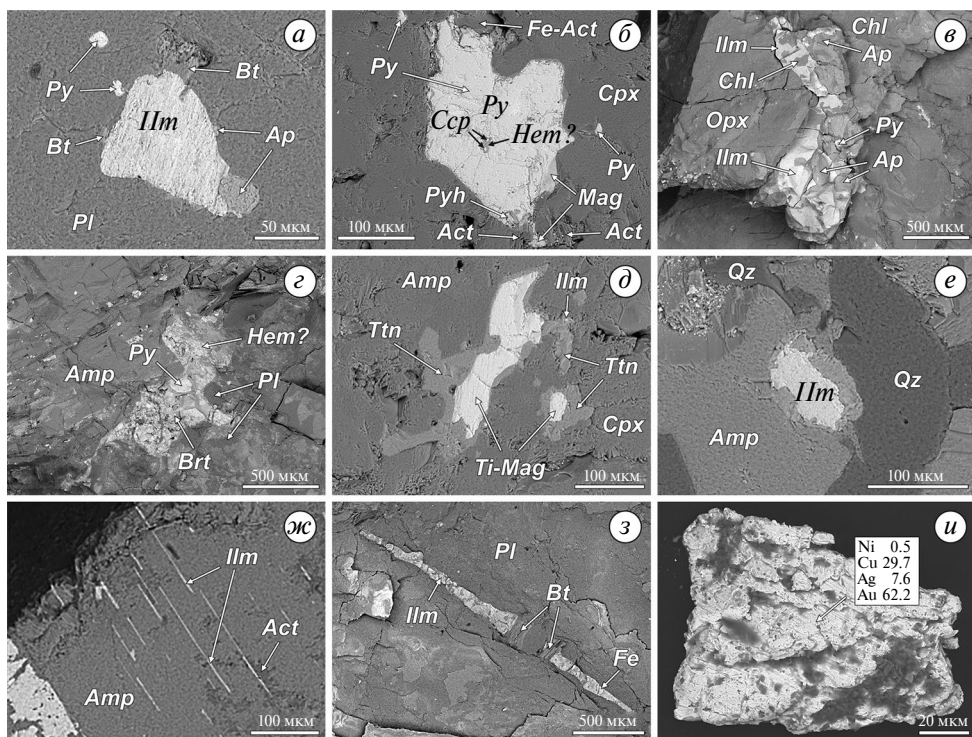


Рис. 4. Микровключения ИТОАСС в габброидах участка Дунитовый Лучинского массива: *a* — сросток ильменита и апатита в ассоциации с пиритом и биотитом в плагиоклазе; *б* — зерно пирита с включениями магнетита, гематита (?), халькопирита и пирротина в ассоциации с ферроактинолитом и актинолитом в клинопироксене; *в* — включение ильменита, пирита, апатита и хлорита в ортопироксене; *г* — включения пирита, гематита (?) и барита в амфибол-плагиоклазовом матриксе; *д* — включения титаномagnetита, окаймленного титанитом и ильменитом, на контакте зерен амфибола и клинопироксена; *е* — включения ильменита в амфибол-кварцевом матриксе; *ж* — игольчатые выделения ильменита в ассоциации с актинолитом в амфиболе; *з* — игольчатое выделение ильменита и самородного железа в ассоциации с биотитом в плагиоклазе; *и* — микрочастица сплава Cu–Ag–Au с примесью никеля. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 4. ITOASS microinclusions in the Dunitovy area of the Lucha intrusion: *a* — ilmenite intergrowth with apatite in association with pyrite and biotite in plagioclase; *б* — pyrite grain with magnetite, hematite (?), chalcopyrite, and pyrrhotite inclusions in association with Fe-actinolite and actinolite in clinopyroxene; *в* — inclusion of ilmenite, pyrite, apatite, and chlorite in orthopyroxene; *г* — inclusion of pyrite, hematite (?), and barite in amphibole-plagioclase matrix; *д* — inclusions of titanomagnetite rimmed by titanite and ilmenite at the contact between amphibole and clinopyroxene grains; *е* — inclusions of ilmenite in quartz-amphibole matrix; *ж* — needle-like ilmenite in association with actinolite in amphibole; *з* — needle-like ilmenite and native iron in association with biotite in plagioclase; *и* — microparticle of Cu–Ag–Au alloy with minor nickel. BSE images.

титанита и ильменита (рис. 4, *д*). В позднемагматических амфиболах присутствуют микровключения ильменита как субизометричной формы (рис. 4, *е*), так и в виде тонких игольчатых выделений в ассоциации с метасоматическим актинолитом, локально замещающим амфибол (рис. 4, *ж*). Ильменит также образует более крупные веретенообразные (пластинчатые?) выделения в плагиоклазе в ассоциации с самородным железом и биотитом (рис. 4, *з*), возможно, отражающие сложную эволюцию окислительно-восстановительных условий при формировании пород Лучинского массива. Из меланократовых габброидов участка Дунитовый выделены микрочастицы сплава состава Cu–Ag–Au с небольшой примесью никеля (0.5 мас.%; рис. 4, *и*), вероятнее всего, имеющие магматическое происхождение

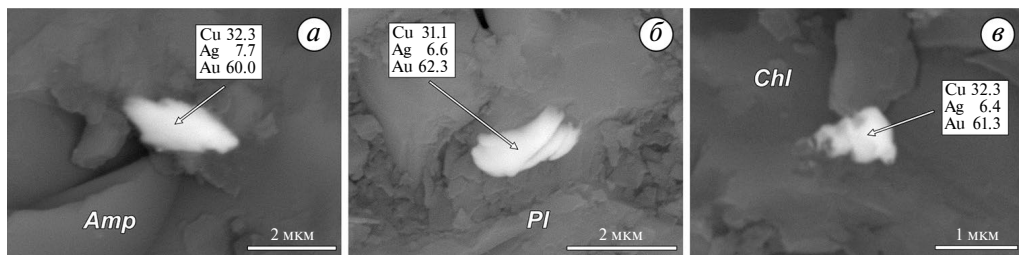


Рис. 5. Микровключения сплавов Cu–Ag–Au (*а* – в амфиболе, *б* – в плагиоклазе, *в* – в хлорите) в габброидах участка Дунитовый Лучинского массива. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 5. Microinclusions of Cu–Ag–Au alloys (*a* – in amphibole, *b* – in plagioclase, *c* – in chlorite) in gabbroic rocks from the Dunitovy area of the Lucha intrusion. BSE images.

(Бердников и др., 2024). На это же указывает их внешний облик, соответствующий условиям магматической коррозии при кристаллизации из высокотемпературных, богатых металлами силикатных или силикатно-сульфидных расплавов (Berdnikov et al., 2021). В габброидах участка Дунитовый диагностированы микровключения (размером 1–2 мкм) сплава Cu–Ag–Au в амфиболе (рис. 5, *а*), в плагиоклазе (рис. 5, *б*) и в хлорите (рис. 5, *в*) преимущественно ксеноморфного (рис. 5, *а* и *в*) или чешуйчатого облика (рис. 5, *б*). По составу эти сплавы отвечают магматическому золоту, образующемуся при дифференциации обогащенных металлами мантийных расплавов в верхней мантии или земной коре (Бердников и др., 2024).

В габброидах участка Дунитовый структуры метасоматического замещения развиваются преимущественно в лейкократовых разновидностях (рис. 6).

Так, в высокоглиноземистых амфиболах, маркирующих поздние магматические этапы эволюции Ильдеусско-Лучинской системы (Amp1 на рис. 6, *а*), появляются линейные зоны с пониженным оптическим рельефом, сложенные амфиболом с более низкими (менее 6 мас.%) содержаниями глинозема и более высокими содержаниями железа и титана (Amp2 на рис. 6, *а*) в ассоциации с магнетитом, ильменитом и пиритом. В этих же линейных зонах метасоматической проработки локализован плагиоклаз, отвечающий по составу альбиту-олигоклазу (рис. 6, *а*). В позднемагматических высокоглиноземистых амфиболах (Amp1 на рис. 6, *б*) встречаются линейно-прерывистые зоны вторичных изменений, представленные кварцем, ильменитом и метасоматическим высокотитанистым ($Ti > 3$ мас.%) амфиболом, отвечающим по составу химическому тренду от титанистого эденита через титанистую роговую обманку до актинолита с повышенным содержанием титана (Amp2 на рис. 6, *б*). В нем также наблюдаются участки гидротермальной переработки, сложенные актинолитом, апатитом, магнетитом и ильменитом (рис. 6, *в*), а в метасоматическом амфиболе диагностировано микро-зерно тонкодисперсного магнетит-пиритового композита в ассоциации с кварцем и ильменитом (рис. 6, *в*). В этих же породах встречаются зерна ксеноморфного пирротина в ассоциации с кобальтсодержащим (2–3 мас.% Co) пиритом, хромсодержащим (5 мас.% Cr) магнетитом и низкоглиноземистым амфиболом (обнаруживающим отчетливые тенденции эволюции в сторону актинолитовых составов), включенные в глиноземистый, скорее всего позднемагматический амфибол (рис. 6, *д*), а также ксеноморфные выделения пирита с микровключениями пирротина, самородного железа и композитов хлораргирита с самородным серебром в актинолите (рис. 6, *е*). Такие метасоматические ассоциации характерны для поздних стадий эволюции

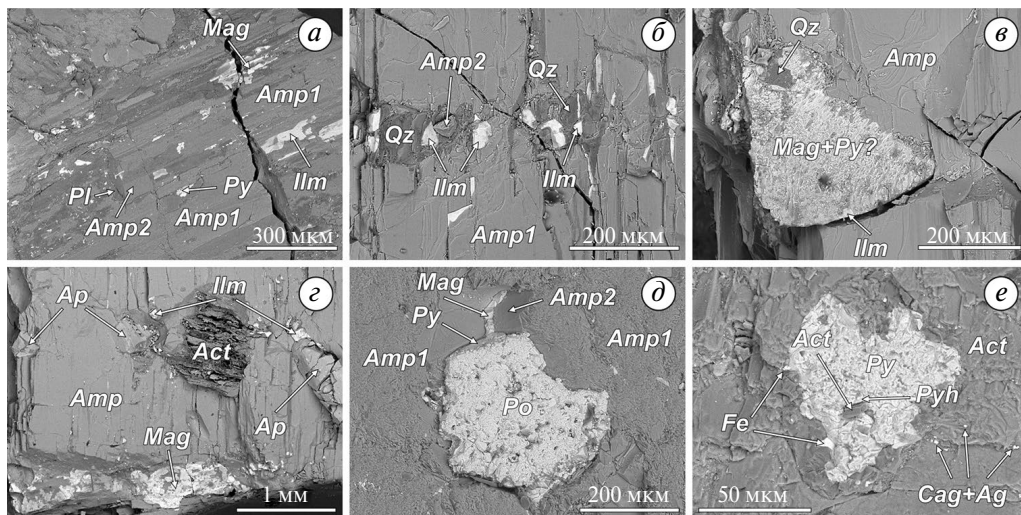


Рис. 6. Начальные стадии метасоматического преобразования в габброидах участка Дунитовый Лучинского массива: *a* — замещение глиноземистого амфибола амфиболом с меньшими содержаниями алюминия и магния в ассоциации с магнетитом, ильменитом, пиритом и плагиоклазом; *b* — замещение позднемагматического низкотитанистого амфибола агрегатом кварца, ильменита и высокотитанистого амфибола; *в* — включение магнетит-пиритового композита с ильменитом и кварцем в позднемагматическом амфиболе; *г* — включения апатита, магнетита, ильменита и актинолита в позднемагматическом амфиболе; *д* — включение пирротина в магматическом высокоглиноземистом амфиболе (Amp1) в ассоциации с низкоглиноземистым амфиболом (Amp2), Co-содержащим пиритом и Cr-содержащим магнетитом; *е* — включение пирита в ассоциации с пирротинном, самородным железом и композитной смесью хлораргирита с самородным серебром в актинолите. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 6. Initial stages of metasomatic alterations of gabbroic rocks from the Dunitovy area of the Lucha intrusion: *a* — replacement of Al-rich amphibole with amphibole with lower Al and Mg contents in association with magnetite, ilmenite, pyrite, and plagioclase; *b* — replacement of late-magmatic low-Ti amphibole with quartz, ilmenite, and high-Ti amphibole aggregate; *в* — composite magnetite-pyrite inclusion with ilmenite and quartz in late-magmatic amphibole; *г* — inclusions of apatite, magnetite, ilmenite, and actinolite in late-magmatic amphibole; *д* — pyrrhotite inclusion in magmatic high-Al amphibole (Amp1) in association with low-Al amphibole, Co-bearing pyrite, and Cr-bearing magnetite; *е* — pyrite inclusion in association with pyrrhotite, native iron and chlorargyrite composite with native silver in actinolite. BSE images.

рудно-магматических систем IOCG-IOA типа (Barton, 2014; Del Real et al., 2023; Reich et al., 2022).

Аналогичные композитные микровключения, сложенные хлораргиритом и самородным серебром, встречаются нами в Ca—Na плагиоклазе (рис. 7, *a*), что может указывать на магматическую природу хлорсодержащих флюидов, сопровождавших становление Лучинского массива.

Ранее нами показано, что нестехиометричность (избыток серебра) микровключений хлораргирита связана с эффектом фоторазложения AgCl после вскрытия образца, сопровождающегося удалением летучего хлора и образованием на поверхности хлораргирита наночастиц самородного серебра, эффективно «экранирующих» хлорид серебра от дальнейшего восстановления (Кеpezzhinskas et al., 2023; Крутикова и др., 2024). В плагиоклазе (рис. 7, *б*) и позднемагматическом амфиболе (рис. 7, *в*) из адакитовых жил, секущих габброиды Лучинского массива, обнаружены микровключения бисмоклита, природного оксохлорида висмута (BiOCl). Бисмоклит встречается в виде поздней вторичной фазы в пегматитах и грейзенах, и его присутствие в изученных образцах также может быть связано с метасоматической проработкой

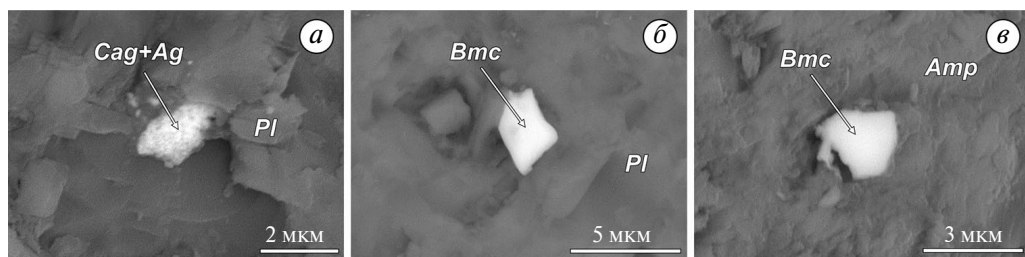


Рис. 7. Микровключения хлоридов серебра и висмута в изверженных породах участка Дунитовый Лучинского массива: *a* — композитное микровключение хлорида серебра и самородного серебра в плагиоклазе; *б, в* — микровключения бисмоклита в плагиоклазе (*б*) и амфиболе (*в*). Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 7. Microinclusions of silver and bismuth chlorides in igneous rocks from the Dunitovy area of the Lucha intrusion: *a* — composite microinclusion of silver chloride and native silver in plagioclase; *б, в* — bismoclite microinclusions in plagioclase (*б*) and amphibole (*в*). BSE images.

изверженных пород Лучинского массива в присутствии богатых хлором минерализованных гидротермальных флюидов.

Породы Лучинского базит-ультрабазитового массива содержат многочисленные микровключения акантита (рис. 8).

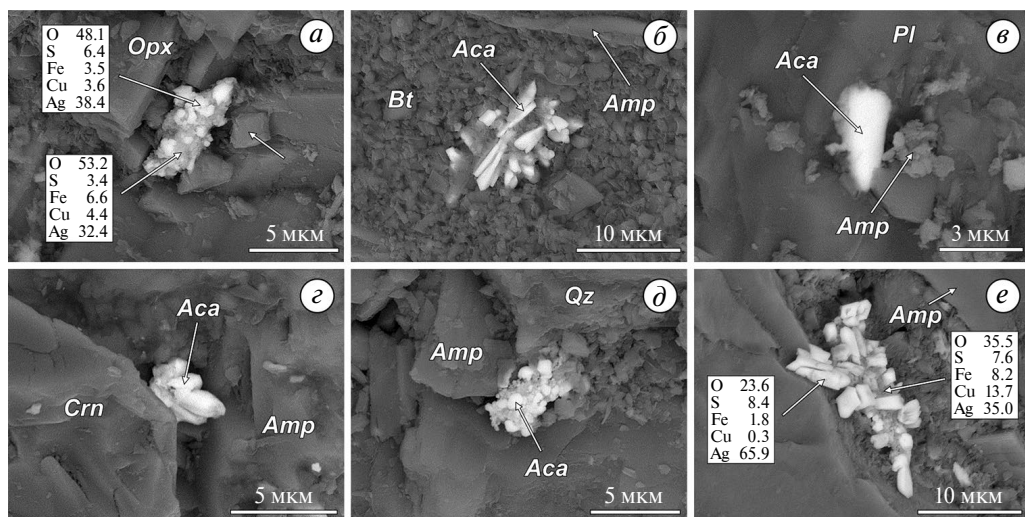


Рис. 8. Микровключения сульфидов серебра в изверженных породах участка Дунитовый Лучинского массива: *a* — микроагрегат акантита на подложке оксидов железа и меди в ортопироксен-амфиболовом матриксе; *б* — агрегат микрозерен пластинчатого акантита в биотите; *в* — микровключение акантита в амфибол-плагиоклазовом матриксе; *г* — микровключение акантита на контакте зерен корунда и амфибола; *д* — агрегат микрозерен акантита в кварц-амфиболовом матриксе; *е* — агрегат идиоморфных микрозерен акантита на подложке оксидов железа и меди в амфиболе. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 8. Silver sulfide microinclusions in igneous rocks from the Dunitovy area of the Lucha intrusion: *a* — acanthite microaggregate underlain by iron and copper oxides in amphibole-orthopyroxene matrix; *б* — aggregate of platy acanthite micrograins in biotite; *в* — acanthite microinclusion in amphibole-plagioclase matrix; *г* — acanthite microinclusion at the contact between corundum and amphibole grains; *д* — aggregate of acanthite micrograins in quartz-amphibole; *е* — aggregate of idiomorphic acanthite micrograins underlain by iron and copper oxides in amphibole. BSE images.

В ряде случаев ксеноморфные (рис. 8, *a*) или идиоморфные (рис. 8, *e*) выделения акантита формируются на подложке из оксидов железа и меди. Пластинчатые выделения акантита присутствуют в биотите (рис. 8, *b*), его ксеноморфные микровключения отмечены в существенно амфиболовом матриксе в ассоциации с плагиоклазом (рис. 8, *в*), корундом (рис. 8, *з*) или кварцем (рис. 8, *д*). Подобное обогащение пород серебром, выраженное в присутствии его минералов, характерно для рудных ассоциаций ряда железоокисно-медно-золотых месторождений IOCG-систем Якутии (Сетте-Дабан), южной Австралии (рудный район Olympic Dam) и Канады (протерозойская магматическая зона Great Bear) (Костин и др., 2016; Barton, 2014; Skirrow, 2022; Williams et al., 2005).

Помимо сульфидов серебра в изверженных породах участка Дунитовый Лучинского массива присутствуют единичные зерна сульфидов свинца, цинка, молибдена и мышьяка (рис. 9).

Галенит наблюдается в виде ксеноморфных микровключений размером от 1 до 5 микрон в амфиболе (рис. 9, *a*), биотите (рис. 9, *б*) и плагиоклазе (рис. 9, *в*). Кварц-кальцитовый агрегат из адакитовых прожилков в габброидах Лучинского массива содержит ксеноморфные выделения сфалерита (рис. 9, *з*). В амфибол-плагиоклазовом матриксе габброидов обнаружено микро-зерно чешуйчатого молибденита (рис. 9, *д*), а в кварц-кальцовом (по-видимому, частично гидротермально переработанном) мезостазисе содержится идиоморфное зерно арсенопирита (рис. 9, *е*).

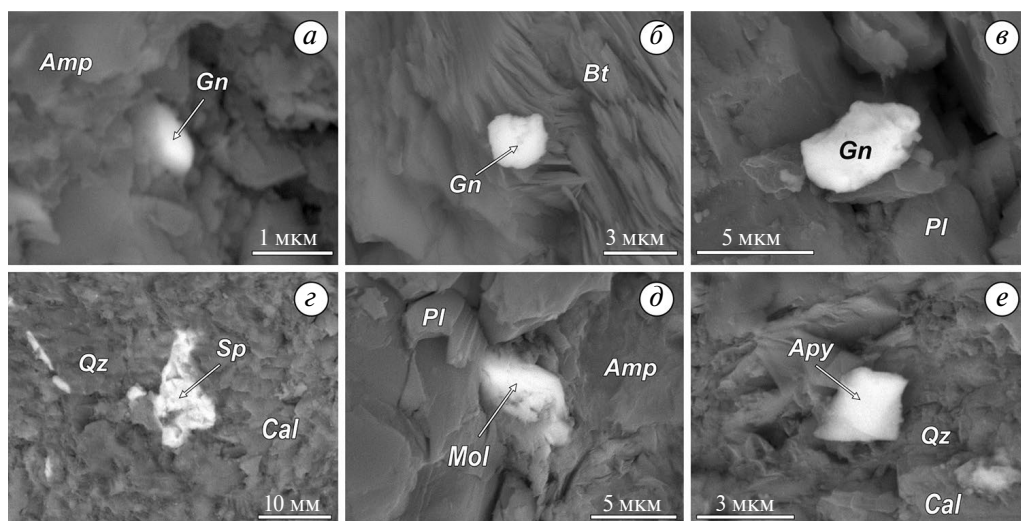


Рис. 9. Микровключения сульфидов железа, свинца, цинка, молибдена и мышьяка в изверженных породах участка Дунитовый Лучинского массива: *a–в* — микровключения галенита в амфиболе (*a*), биотите (*б*) и плагиоклазе (*в*); *з* — микровключение сфалерита в кальцит-кварцевом матриксе; *д* — микровключение молибденита в плагиоклаз-амфиболовом матриксе; *е* — микровключение арсенопирита в кальцит-кварцевом матриксе. Изображение в обратно отраженных электронах.

Fig. 9. Microinclusions of iron, lead, zinc, molybdenum and arsenic sulfides in igneous rocks from the Dunitovy area of the Lucha intrusion: *a–в* — galena microinclusions in amphibole (*a*), biotite (*б*), and plagioclase (*в*); *з* — sphalerite microinclusion in quartz-calcite matrix; *д* — molybdenite microinclusion in amphibole-plagioclase matrix; *е* — arsenopyrite microinclusion in quartz-calcite matrix. BSE images.

ДИСКУССИЯ

Месторождения железоксидно-медно-золотого и апатит-железорудного типа зачастую характеризуются рядом сходных структурно-вещественных характеристик, позволяющих объединять их в одну группу гидротермально-магматических объектов, но их рудные системы могут быть связаны с весьма разнообразными магматическими породами и проявляться в широком спектре геотектонических обстановок (Skirrow, 2022; Williams et al., 2005) (Табл.).

Таблица. Сравнительные структурно-вещественные характеристики месторождений железоксидно-медно-золотого (IOCG) и апатит-железорудного (IOA) типов и базит-ультрабазитовых массивов Ильдеус и Лучинский Станового супертеррейна

Table. Comparative structural-compositional characteristics of iron oxide copper-gold (IOCG) and iron oxide-apatite (IOA) deposits and Ildeus-Lucha basic-ultrabasic intrusions from the Stanovoy superterrane

Гидротермально-магматические рудные системы	Тектонические обстановки	Вмещающие породы	Рудные тела	Ассоциации рудных и аксессуарных минералов	Геохимические особенности
Железоксидно-медно-золотые (IOCG)	Орогенные (субдукционные, коллизионные, пост-коллизионные); пост-орогенные (анорогенные) обстановки; локальное растяжение на магматически активных окраинах континентов (Андийский тип)	Гранитоиды, габбро, долериты, андезиты, дациты, риолиты, диориты, градиориты, шошониты, монцониты, кварцевые сиениты, гранитные батолиты	Минерализация типа «манто»; минерализованные гидротермальные брекчии; ленто- и линзообразные, четковидные тела; жилы (0.2—4 м); прожилковые зоны; рудные столбы, гнезда, апофизы, шнурки; рассеянная минерализация	Халькопирит, пирит, пирротин, магнетит, сфен, рутил, барит, гематит, апатит, актинолит, реже борнит, халькозин, сплавы Cu—Au, реже циркон, торит, гетит, флуоркарбонаты и фосфаты РЗЭ (в подтипе Olympic Dam)	Магмы с субдукционными характеристиками; смешанная (магматическая + эвапориты) $\delta^{37}\text{Cl}$ метка; изотопы S в основном магматические; в богатых гематитом IOCG присутствует коровая сера; преимущественно магматические изотопы Fe и O; мантийно-коровые изотопы Nd и Sr
Апатит-железорудные (IOA)	Обстановки локального растяжения в пределах окраинных магматических поясов (Анды); задуговые и интрадуговые рифты; внутриплитные вулканоплутонические пояса в ассоциации с гранитоидами А-типа	Андезитодацитовые лавы и брекчии, пирокластика и брекчированные жилы (до нескольких м); массивные, прожилковые и штокверковые руды; минерализованные дайки и брекчии; рассеянная минерализация	Магнетитовые ($\leq 90\%$) лавы и пирокластика; массивные и брекчированные жилы (до нескольких м); массивные, прожилковые и штокверковые руды; минерализованные дайки и брекчии; рассеянная минерализация	Апатит, магнетит, ильменит, сфен, рутил, барит, монацит, диопсид, амфибол, реже циркон, скаполит, ксенотим и силикаты РЗЭ	Магмы с субдукционными характеристиками, часто восстановленные ($\Delta\text{QFM} \leq +1$); магматические изотопы Fe и O; мантийные изотопы Nd с небольшим коровым компонентом; мантийный состав изотопов серы

Таблица. Окончание

Гидротермально-магматические рудные системы	Тектонические обстановки	Вмещающие породы	Рудные тела	Ассоциации рудных и акцессорных минералов	Геохимические особенности
Базит-ультрабазитовые массивы Ильдеус и Лучинский	Субдукционная в триасе, сменившаяся позднеюрскими коллизионными и раннемеловыми постколлизионными процессами	Дуниты, перидотиты, вебстериты, верлиты, габбро-нориты, габбро-анортозиты, адакитовые гранитоиды	Рассеянная минерализация; редкие ликвидационные капли и прожилки с Fe–Ti оксидами, апатитом, сульфатами и сульфидами ITOASS типа	Магнетит, Тi-магнетит, ильменит, рутил, F- и Cl-апатит, халькопирит, пирит, пирротин, сфалерит, акантит, сростки сульфидов Pb–Cu–Fe и Zn–Pb, барит, Sr–барит, целестин, хлориды Ag и Cu, ксенотим, монацит, силикаты, оксиды и карбонаты P3Э, сплавы Zn–Cu–Ag и Cu–Ag–Au	Магмы с субдукционными характеристиками; галоген (F, Cl)- и серо-содержащие гидротермальные флюиды; мантийные изотопы серы

Примечание. В таблице использованы данные (Бучко и др., 2002; Костин, 2016; Соловьев, 2011; Barton, 2014; Chiaradia et al., 2006; Li et al., 2021; Mateo et al., 2023; Reich et al., 2022; Romero et al., 2024; Skirrow, 2022; Williams et al., 2005).

Современные представления о железооксидно-медно-золотых и апатит-железорудных месторождениях предполагают существование двух основных этапов формирования этих крупных рудных систем: 1) собственно магматического, так или иначе связанного с эволюцией (фракционной кристаллизацией) флюидонасыщенных основных, средних и кислых магм и 2) гидротермально-метасоматического, в котором источниками металлов являются крайне разнообразные, часто смешивающиеся флюиды, как непосредственно поздние и постмагматические, так и немагматические, связанные с диагенезом и метаморфизмом осадочного вещества крупных эпиконтинентальных бассейнов (Barton, 2014; Chiaradia et al., 2006).

Среди ассоциаций микровключений в габброидах Брянтинского блока Станового супертеррейна по ряду структурно-геохимических признаков, сформулированных нами в опубликованных работах (Крутикова и др., 2024; Berdnikov et al., 2022; Kepezhinskas et al., 2023), присутствуют как микроминералы, характеризующие собственно магматический этап эволюции IOCG-IOA систем, так и микровключения, относящиеся к начальным этапам гидротермально-метасоматической переработки магматических минеральных парагенезисов. К первым относится ITOASS ассоциация с магнетитом, титаномagnetитом, ильменитом, гематитом (железо-титановыми оксидами), апатитом, сульфидами (пиритом, пирротин, халькопиритом) и сульфатами (баритом, Sr-содержащим баритом). Она чаще всего локализована

в центральных частях кристаллов клинопироксена, ортопироксена, плагиоклаза и высокоглиноземистого амфибола. Пироксены, как правило, кристаллизовались на собственно магматических этапах эволюции металлоносных расплавов, в то время как высокоглиноземистый амфибол соответствует позднемагматической или даже автометасоматической стадии формирования этих рудно-магматических систем (Kerezhinskas et al., 2023). Начальные этапы метасоматической переработки в габброидах Станового супертеррейна выражены в развитии зон и пятен, сложенных кварцем, ильменитом, высокотитанистым амфиболом и актинолитом, по набору минералов и структурному положению сходных с гидротермально-метасоматическими ассоциациями железоксидно-медно-золотых и апатит-железорудных месторождений (Mateo et al., 2023) (Табл.). К этим же начальным этапам рудного метасоматоза относятся некоторые микровключения пирита и пирротина с магнетитом, самородным железом, а также композитами хлорида серебра с самородным серебром (рис. 7, *д, е*). Единичные выделения сфалерита, молибденита и арсенопирита в поздних адакитовых прожилках (характеризующихся низкими концентрациями Y и Yb, а также высокими концентрациями Sr и индикаторными отношениями $Sr/Y > 50$) скорее всего, относятся к постколлизийному этапу минералообразования в Брянтинском блоке Станового супертеррейна (Кепежинскас и др., 2024а) и имеют порфировую или эпitherмальную природу.

Важным представляется обнаружение в изученных ассоциациях микровключений актинолита (рис. 4, *б, ж* и 5, *з*). Актинолит, наряду с магнетитом, апатитом и сульфидами железа, является индикаторным минералом для месторождений IOCG-IOA типа (Del Real et al., 2023; Skirrow, 2022) и традиционно рассматривается в качестве метасоматической фазы. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что актинолит стабилен при температурах 750—900 °C (Liedo, Jenkins, 2008) и, таким образом, также может кристаллизоваться на завершающих этапах коровой эволюции металлоносных магм, родоначальных для железоксидно-медно-золотых и апатит-железорудных месторождений. Нам представляется, что актинолит может быть сквозным индикаторным минералом в этих крупных и долгоживущих (10 млн лет в случае гигантского IOCG месторождения Канделария; Romero et al., 2024) рудно-магматических систем, образующимся как на собственно магматическом, так и на гидротермально-метасоматическом этапах их эволюции. В пользу первого говорит присутствие микровключений актинолита и ферроактинолита в ассоциации с магнетитом, пирротинотом и халькопиритом в клинопироксене габброидов Лучинского массива (рис. 4, *б*), а в пользу второго — развитие в нем апатит-ильменит-магнетитовых ассоциаций на участках начальной метасоматической проработки позднемагматических высокоглиноземистых амфиболов (рис. 5, *з*).

В пользу поздне-магматического генезиса микровключений ассоциации ITOASS свидетельствует их часто субизометричная форма, обычно деформированная и корродированная в ходе магматической и метасоматической эволюции породы. Не исключено, что близкая к сферической форма таких минеральных включений (Kerezhinskas et al., 2024) является отражением их изначально жидкого состояния, характерного для ликвационных процессов в металлоносных расплавах. Многочисленные петролого-геохимические данные свидетельствуют о важной роли ликвационных процессов в образовании железоксидно-медно-золотых и апатит-железорудных месторождений (Velasco et al., 2016).

На собственно магматический этап эволюции рудно-магматической системы Лучинского массива наложались начальные стадии метасоматических преобразований, маркируемые микровключениями кварца, рутила, пирита и низкоглиноземистого амфибола во внешней оболочке субизометрических сегрегаций ассоциации ITOASS (рис. 3, *а*). Именно эти минеральные включения обычно соответствуют

гидротермально-метасоматической стадии формирования рудных систем IOCG-IOA (Табл.; Reich et al., 2022; Skirrow, 2022). В пользу явных параллелей с апатит-железорудными рудно-магматическими гидротермальными системами свидетельствуют вариации состава индивидуальных минеральных микровключений в габброидах Лучинского массива. Например, микровключения магнетита в ассоциации ITOASS характеризуются повышенными содержаниями ванадия и пониженными — хрома, что типично для магнетита апатит-железорудных месторождений кирунского типа (Reich et al., 2022; Velasco et al., 2016), а в пирите фиксируются повышенные концентрации никеля и кобальта, также характерные для IOCG-IOA месторождений (Mateo et al., 2023).

Из меланократовых габбро западной части Лучинского массива нами выделены частицы самородного золота (рис. 4, е), что также сближает их с рудами железооксидно-медно-золотых месторождений, в которых золото встречается в самородной форме, хотя присутствуют и электрум, сплавы с висмутом, сурьмой и теллуром (Zhu, 2016). Обильны также микровключения сплава Cu—Ag—Au (рис. 5), по составу отвечающие магматогенному золоту, связанному с субдукционными магматическими образованиями (Бердников и др., 2024). Содержания золота в габброидах и пироксенитах участка Дуניתовый варьируют от 0.279 до 3.695 г/т, частично перекрываясь с вариациями содержаний золота в месторождениях IOCG типа (0.01—1.41 г/т при среднем 0.41 г/т). При этом для 90 % всех месторождений этого типа среднее содержание золота составляет менее 1 г/т (Zhu, 2016).

В изверженных породах Лучинского массива присутствуют микровключения самородного серебра, его хлоридов и сульфидов (рис. 6—8). На наш взгляд, эти находки свидетельствуют о присутствии значительного количества серебра в высокотемпературном флюиде, сопровождавшем зарождение минералов ассоциации ITOASS в Лучинском интрузивном массиве. Такая «серебрянная» металлогеническая специализация, также проявленная в Ильдеусском базит-ультрабазитовом интрузиве (Kepzhinskis et al., 2023), характерна для ряда IOCG месторождений (так называемый подтип Olympic Dam), в которых помимо магматического флюида в рудообразование вовлечены метаморфогенные флюиды, связанные с сопряженными с IOCG-IOA системами интерконтинентальными осадочными бассейнами (Barton, 2014; Chiaradia et al., 2006; Schlegel et al., 2017).

В настоящее время дискуссионным остается вопрос о составе и эволюции флюидной фазы при образовании месторождений IOCG и IOA типа. Большинство исследователей предполагает, что основным в процессах такого рудообразования был первично магматогенный флюид, претерпевший изменения состава и физико-химических параметров в процессе становления железооксидно-медно-золотых и апатит-железорудных систем в верхних горизонтах земной коры (Chiaradia et al., 2006; Schlegel et al., 2017). В то же время исследование стабильных изотопов S, O, Fe, Ti и флюидных включений в минералах этих месторождений свидетельствует в пользу смещения первично магматических летучих компонентов с метеорными водами и метаморфическими флюидами (Chiaradia et al., 2006; Williams et al., 2005). Изотопный состав серы в ряде представительных железооксидно-медно-золотых и апатит-железорудных месторождений (рис. 10) в первую очередь свидетельствует о глубинном магматическом ее происхождении и, соответственно, о существенно высокотемпературной природе содержащей серу флюидной фазы.

В некоторых IOCG месторождениях (Мантоверде в Чили, Олимпик Дэм на юге Австралии) явно присутствует изотопно легкая сера (от -5 до -13 ‰ $\delta^{34}\text{S}$; рис. 10), что, возможно, свидетельствует об ассимиляции сульфатной серы осадочного происхождения и/или смешении магматических и диагенетических или метаморфических флюидов. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в породах Лучинского массива варьируют от -3.7

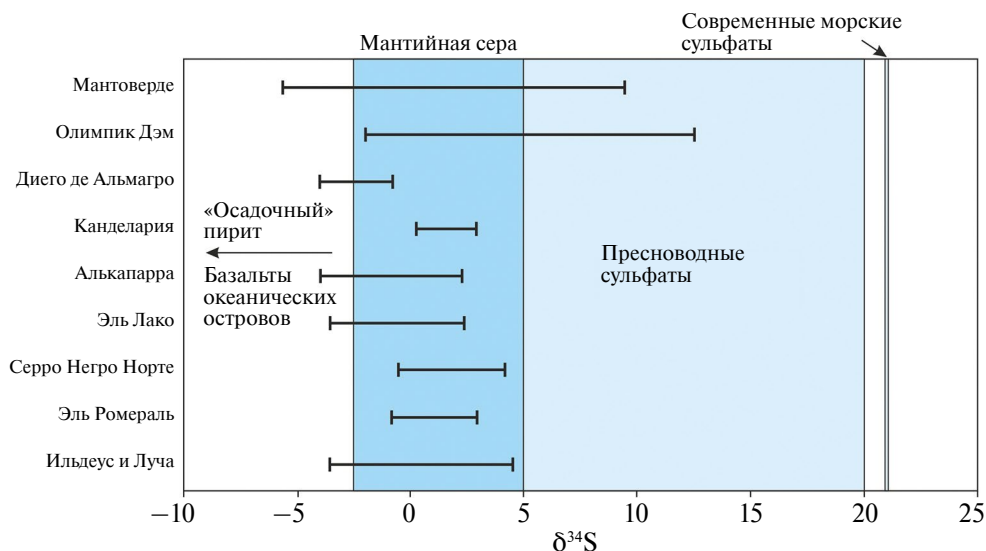


Рис. 10. Вариации изотопов серы в IOCG и IOA месторождениях, в базальтах океанических островов и пирите осадочного происхождения (Hammerli et al., 2021), в пресноводных и современных морских сульфатах (Rojas et al., 2018). Диапазон вариаций $\delta^{34}\text{S}$ в магматических породах («мантийная» сера), вариации $\delta^{34}\text{S}$ в месторождениях Мантоверде, Диего де Альмагро, Канделария, Алькапарра, Эль Лако, IOCG Серро Негро Норте, Эль Ромераль по (Rojas et al., 2018), Олимпик Дэм по (Schlegel et al., 2017), в сульфидных массивах Ильдеус и Луча по (Бучко и др., 2002).

Fig. 10. Variations of sulfur isotopes in IOCG and IOA deposits, oceanic island basalts and sedimentary pyrite (Hammerli et al., 2021), freshwater and modern marine sulfates (Rojas et al., 2018). The range of $\delta^{34}\text{S}$ in magmatic rocks («mantle» sulfur) and variations of $\delta^{34}\text{S}$ in Mantoverde, Diego de Almagro, Candelaria, Alcaparra, El Laco, Cerro Negro Norte and El Romeral IOCG-IOA deposits after (Rojas et al., 2018), Olympic Dam IOCG deposit after (Schlegel et al., 2017), sulfides from the Ildeus and Lucha intrusions after (Buchko et al., 2002).

до -0.8‰ , а в породах массива Ильдеус достигают $+4.7\text{‰}$ (рис. 10; Бучко и др., 2002). Эти данные указывают на преимущественно магматическую природу минерализующих флюидов в глубинных магматогенных системах этих массивов и хорошо согласуются как с данными, приведенными в настоящей работе, так и с ранее опубликованными результатами изучения интрузивов этой крупной геологической структуры (Кепежинскас и др., 2024; Кепежинскас и др., 2025; Berdnikov et al., 2022; Kopezhinskas et al., 2023).

Исследования последних лет выявили несколько отличительных особенностей состава и физико-химических параметров флюидной фазы, участвующей в формировании IOCG и IOA минерализации. Минералы апатит-железорудных месторождений металлогенической провинции Янцзы в КНР содержат многочисленные низководные газово-жидкие синрудные включения, характеризующиеся при пересчете на 100 % твердых веществ высокими содержаниями хлора (20—42 мас.%) и серы (7—18 мас.%), а также повышенным отношением $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ (0.35) (Zeng et al., 2024). Среди минералов-узников этих высокотемпературных ($>800\text{ °C}$) кристаллофлюидных включений установлены галит и сильвин, в сумме составляющие от 20 до 60 об.%, а также барит, ангидрит, хлориды железа и магния, флюорит, гематит и пирит (Zeng et al., 2024). Такие же солевые, богатые металлами (Ca, Na, K, Fe, Ti, Mg, Zn, Rb, Sr, Cs, Sr, Pb) микровключения установлены в рудном магнетите, содержащем обильные ламели ильменита, структурно похожие на игольчатые выделения ильменита в позднемагматических амфиболах Лучинского массива (рис. 4, ж). Присутствие

в ассоциациях микровключений Лучинского интрузива хлорарагирита (рис. 6, *е* и 7, *а*) и бисмоклита (рис. 7, *б*, *в*), а в массиве Ильдеус барита (рис. 3 *г*, *д*), хлорида серебра (рис. 2, *е*), а также галита и сильвина (Kepzhinskas et al., 2023) позволяет говорить о том, что ассоциации микровключений ИТОАСС-типа в габброидах и пироксенитах Лучинского и Ильдеусского массивов связаны именно с такими обогащенными металлами, хлором и серой высокотемпературными флюидами высокой солености, сопровождающими становление рудно-магматических IOA-IOCG систем в верхних горизонтах земной коры. Расчеты показывают, что апатит-железорудная минерализация и ранние стадии формирования железоокисно-медно-золотых месторождений обычно связана с восстановленными или слабо окисленными силикатными магмами (ΔFMQ от -1.5 до $+1.1$; Ojeda et al., 2024), в то время как поздние этапы эволюции IOCG и связанных с ними медно-золото-порфировых систем характеризуются несколько более окислительными условиями формирования (ΔFMQ до $+2-3$; Richards, Mumin, 2013; Romero et al., 2024). На слабо восстановительные или нейтральные редокс-условия указывает и появление самородного железа в ассоциации с ильменитом и биотитом в габброидах Лучинского массива (рис. 4, *з*). Важно также отметить, что ранние этапы формирования Ильдеусской рудно-магматической системы в земной коре под Становым супертеррейном связаны с существенно восстановительными условиями (Kepzhinskas et al., 2023), что опять же сближает ее с магматическими стадиями эволюции месторождений IOA и IOCG типов.

Вероятно, с зарождением «зачаточной» IOA-IOCG минерализации на субдукционном этапе формирования глубинных магматогенных систем в пределах Становой активной окраины (триас) и дальнейшем ее преобразованием за счет коллизионных (поздняя юра) и постколлизионных (ранний мел) процессов может быть связано локальное проявление редкоземельной минерализации (суммарное содержание РЗЭ до 0.2 мас.%) в массиве Ильдеус (Кепежинскас и др., 2024). Экспериментальные данные свидетельствуют о преимущественном распределении легких редких земель при ликвации в железо-фосфорный расплав, причем коэффициенты распределения для индивидуальных редкоземельных элементов могут превышать 100 (Yan et al., 2024). В ассоциациях редкоземельных минералов в ультрамафитовых метасоматитах массива Ильдеус преобладают обогащенные легкими лантаноидами монацит, алланит, другие силикаты, оксиды и карбонаты РЗЭ, включая бастнезит, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Нам представляется, что ассоциации рудных микроминералов начинают формироваться на поздних стадиях магматического этапа становления рудно-магматических систем, в их глубинных «магматических корнях», определяя будущую металлогеническую специализацию таких систем. Приведенные выше материалы свидетельствуют о том, что ассоциации микровключений ассоциации ИТОАСС могут служить минералогическими признаками развития железоокисно-медно-золотой и апатит-железорудной минерализации в складчатых структурах и аккреционных террейнах на периферии кратонных ядер континентов, металлогеническими критериями на этапе геологического картирования, тематических петролого-геохимических исследований и региональных поисковых работ. Появление актинолита в габброидах может свидетельствовать о достаточной продвинутой стадии процессов IOCG-IOA рудообразования в отдельных магматических комплексах и геологических структурах.

ВЫВОДЫ

1. Мезозойские субдукционные габброиды Ильдеусского и Лучинского массивов в центральной части Станового супертеррейна содержат многочисленные микровключения железо-титановых оксидов (магнетита, титаномагнетита, ильменита,

рутила, гематита), апатита, сульфатов (барит) и сульфидов (пирита, халькопирита, пирротина), выделенные нами в качестве ассоциации ИТОASS, свойственной железоокисно-медно-золотым и апатит-железородным месторождениям.

2. Тектурные признаки свидетельствуют о принадлежности микровключений ассоциации ИТОASS к ранним, собственно магматическим этапам формирования железоокисно-медно-золотых и апатит-железородных систем, которые формируются в относительно восстановительных или слабо окисленных условиях в присутствии богатого металлами флюида с повышенными содержаниями серы и хлора. Появление барита отражает смену редокс-параметров на более окислительные и фиксирует начало гидротермально-метасоматического преобразования магматических минеральных парагенезисов.

3. Присутствие микровключений ИТОASS в магматических породах в аккреционных и коллизионных структурах может свидетельствовать о существовании условий, способных привести к зарождению в них рудно-магматических систем ЮСГ-ЮА типа, и служить основанием для проведения региональных поисковых работ на железо, медь, фосфор и сопутствующие благородные металлы в пределах этих структур.

Благодарность. Мы благодарим рецензентов за конструктивные замечания, существенно улучшившие статью.

Источник финансирования. Работа выполнена в рамках гос. задания ИТиГ ДВО РАН (тема НИР № 124042300007-3 — молодежная лаборатория) с использованием научного оборудования Хабаровского инновационно-аналитического центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Балыкин П. А., Поляков Г. В., Богнибов В. И., Петрова Т. Е. Протерозойские ультрабазит-базитовые формации Байкало-Становой области. Наука, Новосибирск, **1986**. 204 с.

Беляев Е. В., Панских Е. А., Файзулин Р. М., Роганов Г. В., Гаврилов В. В. Минерагеническая специализация и перспективная оценка Джугджуро-Становой апатитоносной провинции // Геология и геофизика. **1981**. № 12. С. 55—63.

Бердников Н. В., Кебезинская П. К., Невструев В. Г., Крутикова В. О., Коновалова Н. С. Магматическое самородное золото: состав, формы выделения, генезис и эволюция в земной коре // Геология и геофизика. **2024**. Т. 65. № 3. С. 427—445.

Бучко И. В., Изох А. Э., Носырев М. Ю. Сульфидная минерализация ультрабазит-базитов Станового мегаблока // Тихоокеанская геология. **2002**. Т. 21. № 4. С. 56—68.

Бучко И. В., Сорокин А. А., Изох А. Э., Ларин А. М., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Великославинский С. Д., Сорокин А. П., Яковлева С. З., Плоткина Ю. В. Петрология раннемезозойского ультрамафит-мафитового Лучинского массива (юго-восточное обрамление Сибирского кратона) // Геология и геофизика. **2008**. Т. 49. № 8. С. 754—768.

Бучко И. В., Сорокин А. А., Пономарчук В. А., Котов А. Б., Травин А. В., Ковач В. П. Возраст, геохимические особенности и источники трахиандезитов Моготинского вулканического поля (Становой вулканоплутонический пояс, Восточная Сибирь) // Геология и геофизика. **2016**. Т. 57. № 10. С. 1772—1783.

Глебовицкий В. А., Котов А. Б., Сальникова Е. Б., Ларин А. М., Великославинский С. Д. Гранулитовые комплексы Джугджуро-Становой складчатой области и Пристанового пояса: возраст, условия и геодинамические обстановки проявления метаморфизма // Геотектоника. **2009**. № 4. С. 3—15.

Извекова А. Д., Дамдинов Б. Б., Рампилов М. О. Редкоземельная минерализация в рудах Гурвунурского апатит-магнетитового месторождения (Озернинский рудный узел, Западное Забайкалье) // Руды и металлы. **2024**. № 2. С. 55—68.

Кебезинская П. К., Ханчук А. И., Бердников Н. В., Крутикова В. О. Минералы редкоземельных элементов в ультрабазитах массива Ильдеус (Становой кратонный супертеррейн): влияние

постколлизийных процессов на глубинные рудно-магматические системы конвергентных границ плит // Тихоокеанская геология. **2024**. Т. 43. № 6. С. 3—23.

Кепежинская П. К., Бердников Н. В., Крутикова В. О. Микровключения металлов и минералов в адакитах обрамления Утанакского массива (Становой супертеррейн, Дальний Восток России) как свидетельство металлоносности адакитовых магм // Геология и геофизика. **2025**. № 2. С. 143—159.

Ковалев К. Р., Калинин Ю. А., Туркина О. М., Гимон В. О., Абрамов Б. Н. Култуминское золото-медно-железоскарновое месторождение (Восточное Забайкалье, Россия): петрогеохимические особенности магматизма и процессы рудообразования // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 6. С. 749—771.

Копылов М. И. Прогнозно-поисковые признаки и критерии титановых и медно-никелевых месторождений в пределах Дальневосточного габбро-анортозитового пояса // Руды и металлы. **2009**. № 4. С. 45—56.

Костин А. В. Минеральные разновидности Fe-оксидных-Cu руд проявлений Джалкан, Росомаха и Хурат (Сетте-Дабан, Восточная Якутия). // Отечественная геология. **2016**. № 6. С. 11—15.

Крутикова В. О., Бердников Н. В., Кепежинская П. К. Исследование микровключений металлов и минералов в горных породах: проблемы интерпретации результатов и их применение при изучении магматогенных систем Камчатки и Становой складчатой области // Тихоокеанская геология. **2024**. Т. 43. № 1. С. 42—55.

Мигачев И. Ф., Минина О. В., Звездов В. С. Перспективы территории Российской Федерации на медно-порфировые руды // Руды и металлы. **2015**. № 1. С. 74—92.

Неймарк Л. А., Ларин А. М., Овчинникова Г. В., Яковлева С. З. Уран-свинцовый возраст анортозитов Джугджура // Доклады АН. **1992**. Т. 323. № 3. С. 514—518.

Соловьев С. Г. Железооксидно-золото-медные и родственные месторождения. М.: Научный мир, **2011**. 246 с.

Mineral Indicators of Early Magmatic to Autometasomatic Stages of the Formation of Iron Oxide-Copper-Gold and Iron Oxide-Apatite Mineralization in Gabbroic Rocks from Ildeus and Lucha Intrusions (Stanovoy Superterrane, Russian Far East)

P. K. Kepezhinskas, N. V. Berdnikov*, V. O. Krutikova, N. S. Konovalova, N. V. Kozhemyako

Institute of Tectonics and Geophysics Far East Branch RAS, Khabarovsk, Russia

**e-mail: nberdnikov@yandex.ru*

Mesozoic subduction-related gabbroic and ultramafic rocks from the Ildeus and Lucha intrusions in the central part of the Stanovoy superterrane contain microinclusions of iron-titanium oxides (magnetite, titanomagnetite, ilmenite, rutile, and titanite), apatite, sulfates (barite) and sulfides (pyrite, pyrrhotite, and chalcopyrite). Earlier, we attributed these minerals to the indicator ITOASS (Iron-Titanium Oxide–Apatite–Sulfate–Sulfide) assemblage for the Iron Oxide-Copper-Gold (IOCG) and Iron Oxide-Apatite (IOA) mineralization. The ITOASS assemblage is associated with hematite, silver chlorides, and native gold. Host minerals for ITOASS microinclusions are mostly plagioclase, pyroxenes, and high-Al amphibole, suggesting the late-stage magmatic origin of them. Late-stage magmatic amphiboles carry textural and compositional evidence for early stages of metasomatic alteration of minerals of ITOASS assemblage, that possibly indicate hydrothermal-metasomatic (autometasomatic) stage of the evolution of IOCG-IOA-type ore systems. We conclude that microinclusions of the ITOASS assemblages can be used for regional prospecting of iron oxide copper-gold and iron-oxide mineralization in accretionary-collisional structures of the Russian Far East.

Keywords: Stanovoy superterrane, Ildeus and Lucha intrusions, mesozoic gabbro and ultramafics, microinclusions, ITOASS, iron oxide copper-gold and iron oxide-apatite mineralization

REFERENCES

- Balykin P. A., Polyakov G. V., Bognibov V. I., Petrova T. E. Proterozoic basic-ultrabasic formations of the Baikal-Stanovoy region. Nauka: Novosibirsk, **1986**. 204 p. (in Russian).
- Barton M. D. Iron oxide (Cu-Au-REE-P-Ag-U-Co) systems. Treatise in Geochemistry. **2014**. Vol. 13. P. 515–541.
- Belyaev E. V., Panskikh E. A., Fayzullin R. M., Roganov G. V., Gavrilov V. V. Mineragenic specialization and perspective assessment of the Dzhugdzhuho-Stanovoi apatite-bearing province. *Russian Geol. Geophys.* **1981**. N 12. P. 55–63 (in Russian).
- Berdnikov N. V., Kepezhinskas P. K., Nevstruyev V. G., Krutikova V. O., Kononova N. S. Magmatic native gold: composition, texture, genesis, and evolution in the Earth's crust. *Russian Geol. Geophys.* **2024**. Vol. 65. N 3. P. 388–403.
- Berdnikov N., Kepezhinskas P., Kononova N., Kepezhinskas N. Formation of gold alloys during crustal differentiation of convergent zone magmas: constraints from an Au-rich websterite in the Stanovoy Suture Zone (Russian Far East). *Geosciences*. **2022**. Vol. 12. Paper 126.
- Berdnikov N., Nevstruyev V., Kepezhinskas P., Astapov I., Kononova N. Gold in mineralized volcanic systems from the Lesser Khingan Range (Russian Far East): textural types, composition and possible origins. *Geosciences*. **2021**. Vol. 11. Paper 103.
- Buchko I. V., Izokh A. E., Nosyrev M. Yu. Sulfide mineralization of ultrabasic-basites of the Stanovoi megablock. *Russian J. Pacific Geol.* **2002**. Vol. 21. N 4. P. 56–68 (in Russian).
- Buchko I. V., Sorokin A. A., Ponomarchuk V. A., Kotov A. B., Travin A. V., Kovach V. P. Trachyandesites of the Mogot volcanic field (Stanovoi volcanoplutonic belt, East Siberia): age, geochemical features and sources. *Russian Geol. Geophys.* **2016**. Vol. 57. N 10. P. 1772–1783 (in Russian).
- Chiaradia M., Banks D., Cliff R., Marschik R., de Haller A. Origin of fluids in iron oxide-copper-gold deposits: constraints from $\delta^{37}\text{Cl}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Cl/Br. *Miner. Deposita*. **2006**. Vol. 41. P. 565–573.
- Del Real I., Reich M., Simon A. C., Deditius A., Barra F., Rodriguez-Mustafa M. A., Thompson J. F. H., Roberts M. P. Formation of giant iron oxide-copper-gold deposits by superimposed episodic hydrothermal pulses. *Sci. Reports*. **2023**. Vol. 13. 12041.
- Glebovitsky V. A., Kotov A. B., Salnikova E. B., Larin A. M., Velikoslavinsky S. D. Granulite complexes of the Dzhugdzhuho-Stanovoy folded region and the Permian belt: age, conditions and geodynamic settings of metamorphism manifestation. *Geotektonika*. **2009**. N 4. P. 3–15 (in Russian).
- Hammerli J., Greber N. D., Martin L., Bouvier A. -S., Kemp A. I. S., Fiorentini M. L., Spandenberg J. E., Ueno Y., Schaltegger U. Tracing sulfur sources in the crust via SIMS measurements of sulfur isotopes in apatite. *Chem. Geol.* **2021**. Vol. 579. 12024.
- Izykova A. D., Daminov B. B., Rampilov M. O. Rare earth mineralization in the ores of the Gurgunur apatite-magnetite deposit (Ozerninsky ore district, Western Transbaikalia). *Ores and Metals*. **2024**. N 2. P. 55–68 (in Russian).
- Kepezhinskas P. K., Berdnikov N. V., Krutikova V. O. Metal and mineral microinclusions in adakites from the framing of the Utanak massif (Stanovoi superterrane, Russian Far East) as evidence for metal enrichment in adakitic magmas. *Russian Geol. Geophys.* **2025**. N 2. P. 143152.
- Kepezhinskas P. K., Khanchuk A. I., Berdnikov N. V., Krutikova V. O. Minerals of rare earth elements in ultrabasites of the Ildeus massif (Stanovoy cratonic superterrane): the influence of post-collision processes on deep ore-magmatic systems of convergent plate boundaries. *Russian J. Pacific Geol.* **2024**. Vol. 43. N 6. P. 3–23.
- Kepezhinskas P., Berdnikov N., Kepezhinskas N., Krutikova V., Astapov I. Magmatic-hydrothermal transport of metals at arc plutonic roots: insights from the Ildeus mafic-ultramafic complex, Stanovoy Suture Zone (Russian Far East). *Minerals*. **2023**. Vol. 13. Paper 878.
- Kepezhinskas P., Berdnikov N., Krutikova V., Kozhemyako N. Iron-titanium oxide-apatite-sulfide-sulfate microinclusions in gabbro and adakite from the Russian Far East indicate possible magmatic links to iron oxide-apatite and iron oxide-copper-gold deposits. *Minerals*. **2024**. Vol. 14. P. 188.
- Kopylov M. I. Predictive prospecting features and criteria of titanium and copper-nickel deposits in the Far Eastern gabbro-anorthosite belt. *Ore and Metals*. **2009**. N 4. P. 45–56 (in Russian).
- Kostin A. V. Mineral varieties of Fe-oxide-Cu ores of the Jalkan, Rosomaha and Hurat outcrops (Sette-Daban, Eastern Yakutia). *Native Geol.* **2016**. N 6. P. 11–15 (in Russian).

Kovalev K. R., Kalinin Yu. A., Turkina O. M., Gimon V. O., Abramov B. N. Kultuminskoye gold-copper-iron skarnovo deposit (Eastern Transbaikalia, Russia): petrogeochemical features of magmatism and ore formation processes. *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 6. P. 749–771.

Krutikova V. O., Berdnikov N. V., Kepezhinskas P. K. Metal and mineral microinclusions in rocks: Research finding interpretation and application to the study of magmatic systems of Kamchatka and Stanovoi Fold Belt. *Russian J. Pacific Geol.* **2024**. Vol. 18. N 1. P. 37–49.

Li R., Chen H., Wu N., Wang X., Xia X. Multiple sulfur isotopes in post-Archean deposits as a potential tracer for fluid mixing processes: an example from an iron oxide-copper-gold (IOCG) deposit in southern Peru. *Chem. Geol.* **2021**. Vol. 575. P. 120230.

Lledo H. L., Jenkins D. M. Experimental investigation of the upper thermal stability of Mg-rich actinolite; Implications for Kiruna-type iron deposits. *J. Petrol.* **2008**. Vol. 49. P. 225–238.

Mateo L., Tornos F., Hanchar J. M., Villa I. M., Stein H. J., Delgado A. The Montecristo mining district, northern Chile: the relationships between vein-like magnetite-apatite and iron oxide-copper-gold deposits. *Miner. Deposita.* **2023**. Vol. 58. P. 1023–1045.

McDonough W. F., Sun S. S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* **1995**. Vol. 120. P. 223–253.

Migachev I. F., Minina O. V., Zvezdov V. S. Prospects of the territory of the Russian Federation for porphyry copper ores. *Ore and Metals.* **2015**. N 1. P. 74–92 (in Russian).

Neymark L. A., Larin A. M., Ovchinnikova G. V., Yakovleva S. Z. Uranium-lead age of Dzhugdzhur anorthosites. *Doklady Earth Sci.* **1992**. Vol. 323. N 3. P. 514–518 (in Russian).

Ojeda A., Barra F., Reich M., Romero R., Tapia M. J. Evolution and fertility of magmas associated with iron oxide-apatite (IOA) deposits, Coastal Cordillera, Northern Chile: a zircon petrochronology perspective. *Gondwana Research.* **2024**. Vol. 131. P. 38–56.

Reich M., Simon A. C., Barra F., Palma G., Hou T., Bilenker L. Formation of iron oxide-apatite deposits. *Nature Reviews Earth & Environment.* **2022**. Vol. 3. P. 758–775.

Richards J. P., Mumin A. H. Magmatic-hydrothermal processes within an evolving Earth: iron oxide-copper-gold and porphyry Cu±Mo±Au deposits. *Geology.* **2013**. Vol. 41. P. 767–770.

Rojas P. A., Barra F., Reich M., Deditius A., Simon A., Uribe F., Romero R., Rojo M. A genetic link between magnetite mineralization and diorite intrusion at the El Romeral iron oxide-apatite deposit, northern Chile. *Miner. Deposita.* **2018**. Vol. 53. P. 947–966.

Romero R., Barra F., Reich M., Ojeda A., Tapia M. J., del Real I., Simon A. Contrasting magma chemistry in the Candelaria IOCG district caused by changing tectonic regimes. *Sci. Reports.* **2024**. Vol. 14. P. 10793.

Schlegel T. U., Wagner T., Boyce A., Heinrich C. A. A magmatic source of hydrothermal sulfur for the Prominent Hill deposit and associated prospects in the Olympic Dam iron oxide copper-gold (IOCG) province of South Australia. *Ore Geol. Reviews.* **2017**. Vol. 89. P. 1058–1090.

Skirrow R. G. Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits — a review (part 1): settings, mineralogy, ore geochemistry and classification. *Ore Geol. Review.* **2022**. Vol. 140. P. 1–36.

Solovyov S. G. Iron oxide-gold-copper and related deposits. Moscow: Nauchny Mir, **2011**. 246 p. (in Russian).

Velasco F., Tornos F., Hanchar J. M. Immiscible iron- and silica-rich melts and magnetite geochemistry at the El Laco volcano (northern Chile): evidence for a magmatic origin for the magnetite deposits. *Ore Geol. Reviews.* **2016**. Vol. 79. P. 346–366.

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

Williams P. J., Barton M. D., Johnson D. A., Fontboté L., de Heller A., Mark G., Oliver N. H. S., Marschik R. Iron oxide copper-gold deposits: geology, space-time distributions, and possible modes of origin. *Econ. Geol.* **2005**. Vol. 100. P. 371–405.

Yan S. C., Wan B., Anenburg M., Mavrogenes J. A. Silicate and iron phosphate melt immiscibility promotes REE enrichment. *Geochem. Perspect. Lett.* **2024**. Vol. 32. P. 14–20.

Zeng L.-P., Zhao X.-F., Spandler C., Mavrogenes J. A., Mernagh T. P., Liao W., Fan Y.-Zh., Hu Y., Fu B., Li J.-W. The role of iron-rich hydrosaline liquids in the formation of Kiruna-type iron oxide-apatite deposits. *Sci. Advances.* **2024**. V. 10. N 17.

Zhu Zh. Gold in iron oxide copper-gold deposits. *Ore Geol. Reviews.* **2016**. Vol. 72. P. 37–42.

**СУРЬМЯНАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В БЕССУЛЬФИДНЫХ ЭНДОГЕННЫХ
Pb–Zn–Sb РУДАХ ПЕЛАГОНИЙСКОГО МАССИВА,
РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ**

© 2025 г. Д. чл. В. Н. Ермолаева^{1,*}, д. чл. Н. В. Чуканов^{2,3}, д. чл. **Д. А. Варламов¹**, С. Янчев⁴

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

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, просп. академика Н. Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

³Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

⁴Факультет технологии и металлургии, Университет Святых Кирилла и Мефодия,
ул. Ругера Босковица, 16, Скопье, 1000 Республика Северная Македония

*e-mail: cvera@mail.ru

Поступила в редакцию: 21.10.2024 г.

После доработки: 24.01.2025 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

Изучены минералогия и особенности поведения сурьмы в бессульфидных рудоносных метасоматитах Пелагонийского массива (так называемых рудах нежиловского типа). На основе данных о морфологических особенностях минералов руд (в первую очередь, Sb-содержащих) и зональности их индивидов, а также с использованием данных, полученных авторами ранее, в пределах метасоматического этапа формирования руд впервые выделены четыре стадии минералообразования, во время которых последовательно формируются минеральные ассоциации, содержащие кислородные соединения халькофильных элементов (Sb, As, Zn, Pb, Cu).

Ключевые слова: сурьма, изоморфизм, халькофильные элементы, метасоматиты, метаморфизм, Нежилово, Пелагонийский массив, Северная Македония

DOI: 10.31857/S0869605525010026, **EDN:** FSFOGO

ВВЕДЕНИЕ

Рудопроявления, обнажающиеся в окрестностях с. Нежилова (Пелагонийский массив, Республика Северная Македония) относятся к редкой формации бессульфидных

¹ 15 ноября 2024 г. ушел из жизни один из авторов этой статьи, член Московского отделения РМО, старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии им. Д. С. Коржинского РАН Дмитрий Анатольевич Варламов. Он родился 6 февраля 1965 г. в Свердловске, а в 1987 г. окончил курс Геологического факультета Московского университета. Д. А. Варламов хорошо известен как исследователь широкого профиля: минералог, петролог, геолог, специалист в области электронно-зондового анализа, разработчик электронных баз данных минералогической направленности. Он являлся соавтором открытий 20 новых минералов. Д. А. Варламовым опубликовано более 110 научных статей, главным образом посвященных рудной геологии и минералогии, а также минералогии и петрологии алмазных месторождений. В его честь назван минерал дмитрийварламовит.

эндогенных руд халькофильных металлов. Проявления подобных руд известны также в регионе Бергслеген в Швеции, на месторождениях Франклин и Стерлинг Хилл в США и Комбат в Намибии. В рудах нежировского типа халькофильные элементы (S, As, Sb, Zn, Pb, Cu) входят только в состав кислородсодержащих соединений — оксидов и оксисолей. Минералогия этой формации подробно изучена, в том числе на примере руд Нежилова (Bermanec et al., 1996, 2021, 2023; Armbruster et al., 1998; Jančev, 1997; Holtstam et al., 2001; Chukanov et al., 2012, 2015, 2016, 2018a, b, 2020a, b; Ермолаева и др., 2016, 2018a, б; Варламов и др., 2017, 2021; Чуканов и др., 2018, 2020). В частности, с использованием данных о пространственных взаимоотношениях, взаимных превращениях и зональности минералов, содержащих халькофильные элементы, было показано, что руды Нежилова частично образовались в результате преобразования первичных сульфидных руд вследствие воздействия обогащенных барием флюидов, в результате чего практически вся сера оказалась иммобилизована в составе барита — минерала, характеризующегося высокой стабильностью в слабо-кислотных и слабощелочных средах и весьма устойчивого к выветриванию (Johnson et al., 2017), в отличие от многих сульфидов и сульфосолей. Например, галенит нестабилен как в слабокислотных средах (Cama et al., 2004; Aydoğan et al., 2007; Chiriță, 2019), так и в слабощелочных (Wang et al., 2021). Кристаллизация барита происходила на всем протяжении формирования руд Нежилова. При этом избыточный по отношению к сере подвижный барий участвовал в формировании кимритовых сланцев (Чуканов и др., 2020). Дополнительным фактором, способствовавшим концентрации халькофильных элементов, была окислительная обстановка: в подавляющем числе минералов из рудопроявлений Нежилова элементы переменной валентности (Fe, Mn, Sb, As) находятся в наиболее высоковалентных состояниях.

В немногих сохранившихся участках с реликтовой сульфидной минерализацией хорошо проявлена начальная стадия процесса частичного замещения сульфидов кислородными соединениями (Bermanec et al., 2023). Наиболее подробную генетическую информацию можно извлечь из данных о химической зональности и морфологических особенностях так называемых «сквозных» минералов и групп минералов, кристаллизация которых происходила, вероятно, на протяжении значительных периодов. К таким «сквозным» минералам в рудах Нежилова относятся члены надгрупп пирохлора и хёбмомита, группы апатита, а также барит и доломит.

Рудопроявления Нежилова располагаются в пределах так называемой «смешанной серии» (Mixed Series) Пелагонийского массива, в основном сложенной альбитизированными гнейсами, доломитовыми мраморами, баритовыми и кимритовыми сланцами, вмещающими многочисленные тела метариолитов (Barić, Ivanov, 1960; Ivanov, Jancev, 1976; Arsovski, Dumurdzanov, 1984; Chukanov et al., 2015; Bermanec et al., 2023). Образование гнейсов, сланцев и мраморов «смешанной серии» связано с региональным метаморфизмом морских осадков докембрийского возраста. Возраст кислых интрузивов оценивается в 800—1000 миллионов лет (Arsovski, Dumurdzanov, 1984).

Бессульфидные метасоматиты Нежилова с высокими содержаниями халькофильных элементов слагают линзовидные тела протяженностью в несколько десятков метров и мощностью до 5 метров, располагающиеся вдоль контактов метариолитового тела раннепалеозойского возраста, имеющего размеры около $1.0 \times 0.8 \times 0.1$ км, с вмещающими доломитовыми мраморами. Эти тела частично обнажаются на склонах долины реки Бабуна и на холме Калугери. В окрестностях Нежилова известно семь таких рудопроявлений (Ivanov, Jancev, 1976). Все они близки по своим петрографическим, минералогическим и генетическим характеристикам. Их главные компоненты — Zn-содержащие силикаты [разнообразные по составу пироксены, амфиболы, слюды: (подробнее о них см.: Chukanov et al., 2015, 2020a), тальк], щелочные полевые шпаты,

цинковые шпинелиды (в основном франклинит и ганит), гематит, барит, тилазит, карбонаты (доломит и кальцит) и кварц, относительные содержания которых варьируют в широких пределах. Некоторые из этих минералов (барит, флогопит, шпинелиды, доломит) образуют две и более генерации.

Второстепенные и акцессорные минералы нежиловских руд весьма разнообразны. Они представлены членами надгрупп пирохлора (в том числе, Sb- и Pb-доминантными), хёгбомита (Zn-доминантными, в том числе с высокими содержаниями Sb), эпидота (в том числе Zn- и Cu-содержащими, REE- и Pb-доминантными), Pb- и As-содержащими минералами надгруппы апатита, членами группы коронадита, Sb-доминантными минералами группы ноланита, Sb- и Cu-содержащими минералами группы кричтонита и магнетоплюмбита, цинкоринманитом-(Zn), Cu-содержащим браунитом, промежуточными членами твердого раствора рутил–трипугиит и рядом других минералов, среди которых выявлено несколько десятков потенциально новых минеральных видов, описанных в упомянутых работах. В этих минералах сосредоточена большая часть As, Pb и Sb, тогда как Zn и Cu в основном входят в состав главных породообразующих минералов.

Важно отметить, что суммарное количество акцессорных и второстепенных минералов в руде иногда достигает 40 об.%. Такая необычная особенность связана с полиминеральным составом пород: содержание каждого из этих малых компонентов по отдельности небольшое, до первых процентов, а вместе их получается много. В одном образце может присутствовать до нескольких десятков таких минералов, главным образом оксидов, большая часть которых содержит существенные количества халькофильных элементов. В этих рудопроявлениях открыты шесть новых минеральных видов и описаны несколько десятков потенциально новых минералов, которые были изучены лишь частично из-за малых размеров их выделений.

На основании данных о химической зональности индивидов минералов, содержащих халькофильные элементы, и их соотношениях с ассоциирующими минералами (т. е. в первую очередь данных о том, по отношению к каким ассоциирующим минералам эти индивиды идиоморфны или ксеноморфны, а с какими образуют поверхности совместного роста), предполагалось, что в процессе минерало- и рудообразования имели место по меньшей мере две «волны» привноса халькофильных элементов, в ходе каждой из которых активность цинка постепенно спадала, активность мышьяка возрастала, а активность свинца проходила через максимум (Варламов и др., 2017). Для многих минералов в рудах Нежилова выявлено несколько (от двух до четырех) генераций.

Главными концентраторами **свинца** здесь выступают минералы надгрупп пирохлора, эпидота и апатита, которые являются «сквозными» компонентами руд, кристаллизовавшимися на протяжении всего процесса минерало- и рудообразования, и их индивиды характеризуются сложной химической зональностью.

Цинк в изученных метасоматитах частично рассеян в породообразующих силикатах (пироксенах, амфиболах, слюдах), где находится в количестве порядка нескольких процентов (до 23 мас.% ZnO в амфиболах: Chukanov et al., 2020a), а частично входит в состав шпинелидов (в основном ганита и франклинита, а также гетеролита и цинкохромита), в которых является единственным двухвалентным элементом, и разнообразных акцессорных минералов, главным образом, оксидов.

Интересно, что собственные минералы **меди** в бессульфидных рудах Нежилова не обнаружены, а главными концентраторами этого элемента являются некоторые силикаты (в первую очередь, минералы надгруппы эпидота) и акцессорный браунит.

Мышьяк в рудах Нежилова находится в основном в составе породообразующего тилазита, а также входит в состав акцессорных минералов группы апатита

(As- и Pb-содержащего фторапатита, миметизита и гедифана), арденнита-(As), а также арсенатов и As-содержащих ванадатов группы аделита-деклуазита с общей формулой (Ca, Pb)(Mg, Zn, Cu)(AsO₄, VO₄)(OH, F) (аделита, аустинита, конихальцита и мот-трамита). Интересно подчеркнуть, что эти типичные для зоны окисления халькогенных руд арсенаты здесь имеют гипогенное происхождение.

Настоящая же статья посвящена, в первую очередь, минералогии **сурьмы** в рудоносных метасоматитах Нежилова, чему в предшествующих работах было уделено недостаточно внимания. Объектами исследования были все минералы, содержащие сурьму в количествах, определяемых электронно-зондовым методом (табл. 1), а также минералы, находящиеся с ними в тесных ассоциациях. Главными концентраторами этого элемента здесь являются оксиды и гидроксиды — минералы надгрупп пирохлора и хёгбомита, групп ноланита, магнетоплюмбита, коронадита и кричтонита, а также минералы, относящиеся к твердому раствору рутил—трипугит. Полученные данные о сурьмяной минерализации помогли существенно развить и уточнить представления об эволюции минералообразования в рудах Нежилова. Этому вопросу посвящена вторая часть настоящей статьи.

Таблица 1. Sb-содержащие минералы из метасоматитов Нежилова

Table 1. Sb-bearing minerals from metasomatic rocks of Nežilovo

Минерал	Формула
Собственные минералы сурьмы (формулы конечных членов)	
Гидроксиплюмборомеит	Pb _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)
Гидроксикальциоромеит	Ca _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)
Фторкальциоромеит	Ca _{1,5} Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ F
Трипугит	Fe ³⁺ Sb ⁵⁺ O ₄
Цинкоринманит-(Zn)	Zn ₂ Sb ₂ (Fe ³⁺ ₄ Zn ₂) O ₁₄ (OH) ₂
Fe, Mn, Sb-аналог цинкохёгбомита-2N3S	Zn ₈ Mn ₂ Mg ₂ Al ₃ Fe ³⁺ ₁₀ Sb ₃ O ₃₈ (OH) ₂ *
Sb-аналог цинкохёгбомита-2N6S	Zn ₇ Al ₁₅ Sb ⁵⁺ O ₃₁ (OH)
Sb-содержащие разновидности прочих минералов	
Гидроплюмбобетафит	Pb ₂ (Ti, Sb ⁵⁺) ₂ O ₆ (H ₂ O, OH)
Рутил	(Ti, Fe ³⁺ , Sb ⁵⁺)O ₂
Альмейдаит	Pb(Mn, Y)Zn ₂ (Ti, Fe ³⁺ , Sb ⁵⁺) ₁₈ O ₃₆ (O, OH) ₂
Коронадит	Pb(Mn ⁴⁺ , Mn ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Zn) ₈ O ₁₆
Нежиловит	Pb(Mn ⁴⁺ , Ti, Sb ⁵⁺) ₂ (Fe ³⁺ , Zn) ₇ AlZn ₂ O ₁₉ **
Цинковелесит-6N6S	Zn ₃ (Fe ³⁺ , Mn ³⁺ , Al, Ti, Sb ⁵⁺) ₈ O ₁₅ (OH)
Цинкохёгбомит-2N6S	Zn ₇ (Al, Fe ³⁺ , Ti, Sb ⁵⁺) ₁₆ O ₃₁ (OH)

Примечание. * Кристаллическая структура изучена в работе (Rastsvetaeva et al., 2023b). ** Кристаллическая структура изучена в работе (Расцветаетаева и др., 2023).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование состава образцов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения — не более 5 мкм. Диаметр электронного пучка 157—180 нм.

Изображения получены с увеличением от 124[×] до 350[×] в сканирующем режиме, при диаметре электронного пучка 60 нм. Более подробно методы исследования описаны в статье (Варламов и др., 2017).

Отметим, что на протяжении последних 17 лет были получены более 8000 локальных анализов минералов из метасоматитов Нежилова, в том числе более 2000 анализов Sb-содержащих минералов. Во всей полноте эти данные не могут быть представлены в рамках одной статьи. В настоящей работе приведены типичные химические анализы минералов и полученные с помощью РЭМ изображения, демонстрирующие зональность индивидов и взаимоотношения минералов. Часть данных о минералогии этих пород опубликована в наших предшествующих работах (Chukanov et al., 2012, 2015, 2016, 2018a, b, 2020a, b; Ермолаева и др., 2016, 2018a, б; Варламов и др., 2017, 2021; Чуканов и др., 2018, 2020).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Типичные химические составы Sb-содержащих минералов из руд Нежилова приведены в табл. 2—5, а наиболее значимые корреляции между формульными коэффициентами различных элементов в этих минералах — на рис. 1—5.

Таблица 2. Химический состав минералов надгруппы пироклора и ряда рутил—трипугиит (мас.%)

Table 2. Chemical composition of pyrochlore-supergroup minerals and members of the rutile—tripuhyite series (wt %)

Минералы надгруппы пироклора							Минералы ряда рутил—трипугиит		
Компонент	1*	2**	3***	4****	5*****	6*****	7	8	9
Na ₂ O	0.66	0.14	5.35	н. п. о.	н. п. о.	0.63	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CaO	17.94	5.29	15.52	5.72	4.64	4.44	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
PbO	1.52	40.67	н. п. о.	48.87	36.32	50.88	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
ZnO	1.99	0.43	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
MnO	0.70	0.72	н. п. о.	0.29	1.77	н. п. о.	—	—	—
Mn ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	1.49	1.22	н. п. о.
Fe ₂ O ₃	0.36	0.93	0.56	0.34	н. п. о.	0.30	22.17	11.69	3.63
SiO ₂	0.29	0.95	н. п. о.	0.41	н. п. о.	0.61	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
TiO ₂	16.46	14.44	н. п. о.	12.78	16.59	12.77	29.09	59.86	91.10
As ₂ O ₃	0.22	1.47	0.24	0.09	н. п. о.	н. п. о.	0.30	н. п. о.	н. п. о.
Sb ₂ O ₅	37.75	27.11	74.66	29.18	26.74	26.25	47.87	27.21	5.57
WO ₃	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	11.93	2.61	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
Сумма	98.24	98.56	98.94	98.46	100.34	100.80	100.88	99.98	100.30
Коэффициенты в формулах									
Na	0.09	0.02	0.73	0	0	0.12	0	0	0
Ca	1.41	0.51	1.18	0.58	0.39	0.46	0	0	0
Pb	0.03	0.93	0	1.24	0.77	1.31	0	0	0
Zn	0.11	0.03	0	0	0	0	0	0	0
Mn ²⁺	0.04	0.05	0	0.02	0.12	0	0	0	0
Mn ³⁺	0	0	0	0	0	0	0.04	0.03	0
Fe	0.02	0.06	0.03	0.02	0	0.02	0.58	0.27	0.07
Si	0.02	0.08	0	0.04	0	0.06	0	0	0

Таблица 2. Окончание

Минералы надгруппы пирохлора							Минералы ряда рутил—трипугит		
Компонент	1*	2**	3***	4****	5*****	6*****	7	8	9
Ti	0.91	0.92	0	0.91	0.98	0.92	0.76	1.39	1.87
As	0.01	0.08	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0
Sb	1.02	0.86	1.96	1.02	0.78	0.93	0.62	0.31	0.06
W	0	0	0	0	0.24	0.06	0	0	0
Базис расчета	Fe + Ti + Al + Si + Sb + As + W = 2						Mn + Fe + Ti + Sb + As = 2		

Примечание. * В сумму входят: K₂O 0.13 мас.% (K 0.01 атомов на формулу, а. ф.), SrO 0.77 мас.% (Sr 0.03 а. ф.), BaO 0.38 мас.% (Ba 0.03 а. ф.), Ce₂O₃ 18.08 мас.% (Ce 0.49 а. ф.) и UO₂ 1.02 мас.% (U 0.02 а. ф.). ** В сумму входят: SrO 0.47 мас.% (Sr 0.02 а. ф.), Ce₂O₃ 3.28 мас.% (Ce 0.10 а. ф.), Pr₂O₃ 0.42 мас.% (Pr 0.01 а. ф.), Nd₂O₃ 0.76 мас.% (Nd 0.02 а. ф.), Y₂O₃ 0.49 мас.% (Y 0.02 а. ф.), ThO₂ 0.26 мас.% (Th 0.01 а. ф.), UO₂ 0.38 мас.% (U 0.01 а. ф.) и F 0.12 мас.% (F 0.03 а. ф.). *** В сумму входит: F 4.12 мас.% (F 0.92 а. ф.). **** В сумму входят: ThO₂ 0.31 мас.% (Th 0.01 а. ф.) и UO₂ 0.49 мас.% (U 0.01 а. ф.). ***** В сумму входит: Ce₂O₃ 2.35 мас.% (Ce 0.07 а. ф.). В сумму входят: SrO 0.58 мас.% (Sr 0.03 а. ф.), La₂O₃ 0.52 мас.% (La 0.02 а. ф.) и Ce₂O₃ 1.21 мас.% (Ce 0.04 а. ф.).

Таблица 3. Химический состав альмейдаита, коронадита и феррикоронадита (мас.%)

Table 3. Chemical composition of almeidaite, coronadite and ferricoronadite (wt %)

Минерал	Альмейдаит					Коронадит	Феррикоронадит
Компонент	1*	2	3**	4	5***	6****	7*****
Na ₂ O	1.24	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CaO	0.30	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.04	н. п. о.	н. п. о.
BaO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	5.16
PbO	11.91	11.59	11.29	10.91	10.84	23.89	24.50
MgO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.52	н. п. о.
MnO	5.90	5.28	5.28	8.22	1.64	н. п. о.	н. п. о.
ZnO	9.24	7.33	9.84	7.52	7.72	4.97	0.33
Fe ₂ O ₃	16.76	20.9	20.73	18.77	22.65	2.20	11.45
Mn ₂ O ₃	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	—	9.90
Al ₂ O ₃	0.44	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	0.77	2.74	0.50
MnO ₂	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	56.21	44.81
TiO ₂	52.29	50.51	49.17	50.03	48.59	0.12	4.19
ZrO ₂	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	2.06	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
Sb ₂ O ₅	1.48	4.31	1.49	1.63	2.34	5.15	н. п. о.
Сумма	101.44	99.92	99.89	99.14	99.34	97.78	100.84

Коэффициенты в формулах

Na	0.78	0	0	0	0	0	0
Ca	0.10	0	0	0	0.01	0	0
Ba	0	0	0	0	0	0	0.32
Pb	1.04	1.01	0.98	0.94	0.98	1.00	1.03
Mg	0	0	0	0	0	0.12	0
Mn ²⁺	1.62	1.44	1.45	2.22	0.47	0	0
Zn	2.21	1.74	2.35	1.77	1.92	0.57	0.04
Fe	4.08	5.06	5.05	4.51	5.73	0.26	1.35

Таблица 3. Окончание

Минерал	Альмейдаит					Коронадит	Феррикоронадит
Компонент	1*	2	3**	4	5***	6****	7*****
Mn ³⁺	0	0	0	0	0	0	1.18
Al	0.17	0	0	0	0.30	0.50	0.09
Mn ⁴⁺	0	0	0	0	0	6.07	4.85
Ti	12.71	12.23	11.97	12.00	12.29	0.01	0.49
Zr	0	0	0	0.32	0	0	0
Sb	0.18	0.52	0.18	0.19	0.29	0.30	0
Базис расчета	Mn + Fe + Zn + Al + Ti + Zr + Sb + + As = 21					Mg + Mn + Fe + Zn + Ti + Al + As + + Sb = 8	

Примечание. * В сумму входят: Y₂O₃ 0.13 мас.% (Y0.02 а. ф.), As₂O₃ 0.23 мас.% (As 0.04 а. ф.), La₂O₃ 0.42 мас.% (La 0.05 а. ф.), Ce₂O₃ 0.32 мас.% (Ce 0.04 а. ф.), ThO₂ 0.41 мас.% (Th 0.03 а. ф.) и UO₂ 0.13 мас.% (U0.01 а. ф.). ** В сумму входит: UO₂ 2.09 мас.% (U0.15 а. ф.). *** В сумму входит: UO₂ 4.75 мас.% (U0.36 а. ф.). **** В сумму входит: As₂O₃ 1.98 мас.% (возможно, примесь арсената). ***** Голотип (Chukanov et al., 2016).

Таблица 4. Химический состав нежиловита и цинкоринманита-(Zn) (мас.%)

Table 4. Chemical composition of nežilovite and zincorinmanite-(Zn) (wt %)

Минерал	Нежиловит					Цинкоринманит-(Zn)	
Компонент	1	2	3	4	5	6	7***
MgO	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	1.49	1.42
ZnO	14.36	15.48	21.01	15.67	14.85	26.07	22.55
PbO	17.26	18.49	11.80	18.77	18.68	н. п. о.	н. п. о.
Fe ₂ O ₃	39.44	32.78	37.05	36.35	35.42	35.71	37.86
Al ₂ O ₃	4.95	5.75	10.78	6.10	6.63	1.76	1.95
Ce ₂ O ₃	н. п. о.	1.25	0.43	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
MnO ₂	15.54	17.30	10.06	16.67	19.54	0.80	0.54
TiO ₂	4.10	5.57	5.39	5.89	2.14	1.88	1.51
Sb ₂ O ₅	2.21	1.72	3.37	1.60	2.15	30.64	33.05
Сумма	98.20	100.67	99.89	101.05	99.41	98.35	98.88
Коэффициенты в формулах							
Mg	0	0	0	0	0	0.35	0.33
Zn	2.09	2.30	2.72	2.21	2.14	3.02	2.63
Pb	0.91	1.00	0.56	0.97	0.98	0	0
Fe	5.84	4.96	4.90	5.24	5.21	4.22	4.50
Al	1.15	1.37	2.23	1.38	1.53	0.33	0.36
Ce	0	0.09	0.03	0	0	0	0
Mn	2.12	2.40	1.22	2.21	2.64	0.09	0.06
Ti	0.60	0.84	0.71	0.85	0.32	0.22	0.18
Sb	0.16	0.13	0.22	0.11	0.16	1.79	1.94
Базис расчета	Cu + Mg + Zn + Fe + Mn + Al + Ti + Sb = 12					Mg + Zn + Fe + Mn + + Al + Ti + Sb = 10	

Примечание. * В сумму также входит: CuO 0.34 мас.% (Cu 0.05 а. ф.). ** В сумму также входят: La₂O₃ 1.03 мас.% (La 0.08 а. ф.) и Nd₂O₃ 1.30 мас.% (Nd 0.09 а. ф.). *** Голотип (Chukanov et al., в печати). В сумму также входит 2.04 мас.% FeO (Fe²⁺ 0.27 а. ф.).

Таблица 5. Химический состав минералов надгруппы хёбomite (мас.%)
Table 5. Chemical composition of h bomite-supergroup minerals (wt %)

Минерал	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Цинковелесит-6N6S	Fe, Mn, Sb-аналог цинкох�бomite-2N3S	Цинкох�бomite-2N6S	Sb-аналог цинкох�бomite-2N6S	Полисомы неизвестны				
MgO	0.97	3.37	0.50	н. п. о.	0.78	0.27	0.46	0.73	0.31
MnO	—	6.92**	0.31	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.
CuO	0.50	0.98	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	н. п. о.	1.05	н. п. о.
ZnO	30.80	26.96	40.07	40.45	35.31	40.26	36.85	33.91	31.64
Al ₂ O ₃	8.17	4.37	44.46	43.38	43.56	45.23	37.30	2.94	4.14
Mn ₂ O ₃	21.31*	—	—	н. п. о.	н. п. о.	1.69	0.33	12.35	0.93
Fe ₂ O ₃	29.44	34.35	10.16	10.59	10.88	9.64	16.11	46.68	57.14
TiO ₂	5.28	0.68	2.39	1.30	1.05	0.97	1.53	0.55	2.37
Sb ₂ O ₅	3.74	21.58	2.65	4.37	7.32	1.61	8.46	2.63	3.65
H ₂ O	1.1±0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	101.31	99.21	100.54	100.09	98.90	99.67	101.04	100.84	100.17
Коэффициенты в формулах									
Mg	0.21	1.98	0.18	—	0.30	0.10	0.18	0.16	0.07
Mn ²⁺	—	2.31	0.06	—	—	—	—	—	—
Cu	0.05	0.29	—	—	—	—	—	0.12	—
Zn	3.21	7.84	7.28	7.30	6.64	7.33	7.07	3.60	3.40
Al	1.36	2.03	12.91	12.80	13.01	13.14	11.42	0.50	0.71
Mn ³⁺	2.28	—	—	—	—	0.32	0.07	1.35	0.10
Fe ³⁺	3.13	10.19	1.88	2.00	2.08	1.79	3.15	5.06	6.26
Ti	0.56	0.20	0.45	0.25	0.21	0.18	0.30	0.06	0.26
Sb	0.20	3.16	0.24	0.45	0.70	0.15	0.82	0.14	0.20
Базис расчета	II катионов (Z = 6)	28 катионов (Z = 1)	23 катиона (Z = 1)						
Ссылки	Chukanov et al., 2018	Rastsvetaeva et al., 2023	Chukanov et al., 2015		Настоящая работа				

Примечание. * Согласно данным XANES-спектроскопии. Mn преимущественно трехвалентный. ** Согласно данным рентгеноструктурного анализа, Mn преимущественно двухвалентный.

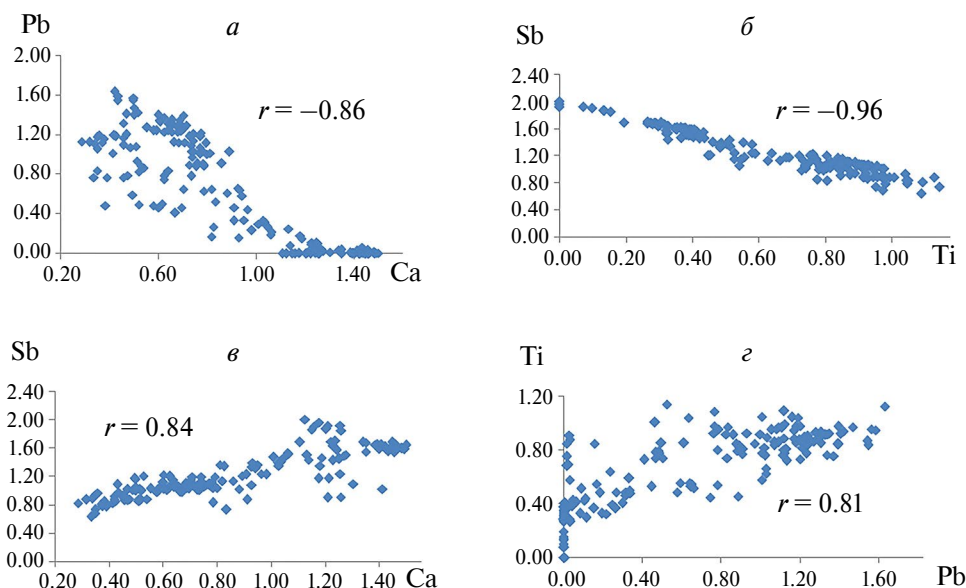


Рис. 1. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в минералах надгруппы пироклора из руд Нежилова.

Fig. 1. Correlations between contents (apfu) of some elements in pyrochlore-supergroup minerals from ores of the Nežilovo area.

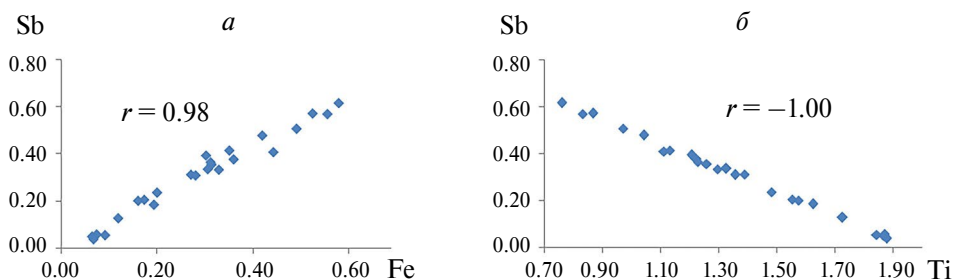


Рис. 2. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в минералах ряда рутил–трипухит из руд Нежилова.

Fig. 2. Correlations between contents (apfu) of some elements in minerals of the rutile-tripuhyite series from ores of the Nežilovo area.

Как правило, минералы надгруппы пироклора образуют идиоморфные кристаллы, имеющие ярко выраженную концентрическую химическую зональность (рис. 6). Их внутренние части обычно характеризуются тонкой ритмичной зональностью с чередующимися зонами высокотитанистых Pb-содержащего гидроксикальциоромеита и Ca-содержащего гидроксиплюмборомеита. Наиболее поздние зоны этой части кристаллов практически не содержат свинца и резко обогащены натрием (Na_2O до 6 мас.%) и фтором (вплоть до Na-содержащего фторкальциоромеита с содержанием F более 4 мас.%).

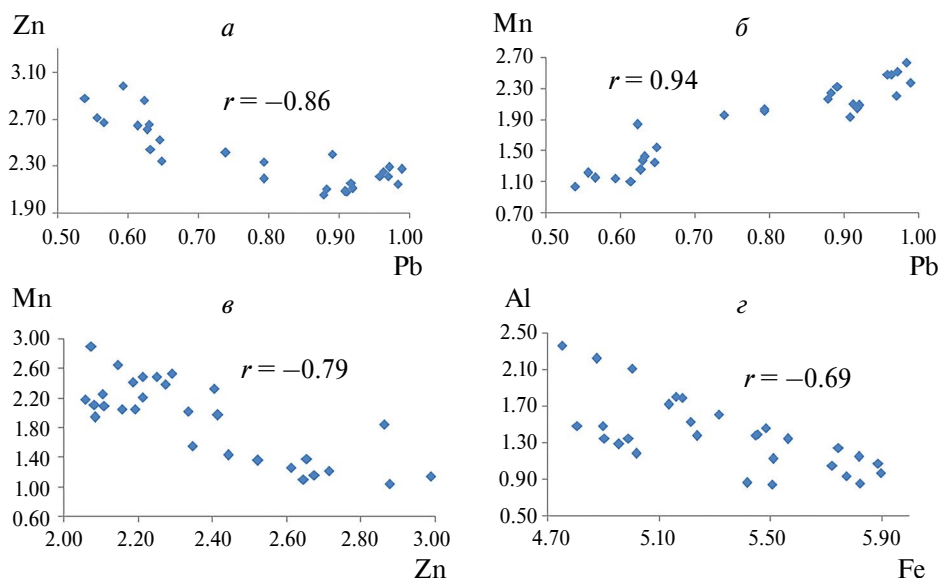


Рис. 3. Корреляции между содержаниями (коэффициенты в формулах) некоторых элементов в нежіловите из руд Нежілова.

Fig. 3. Correlations between contents (apfu) of some elements in nežilovite from ores of the Nežilovo area.

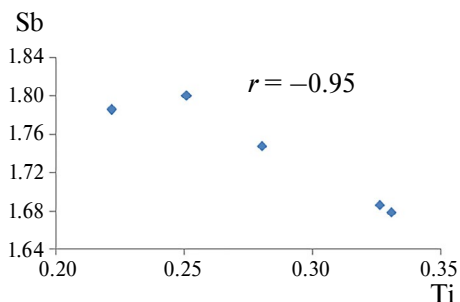


Рис. 4. Корреляция между содержаниями (коэффициенты в формулах) Sb и Ti в цинкоринманите-(Zn) из руд Нежілова.

Fig. 4. Correlation between contents (apfu) of Sb and Ti in zincorinmanite-(Zn) from ores of the Nežilovo area.

В промежуточной зоне возрастает содержание церия (CeO_2 до 20 мас.%; церий в четырехвалентной форме приводится по причине высокоокислительных условий и резкого преобладания его в этих анализах над другими РЗЭ), титана (TiO_2 до 19 мас.%, вплоть до образования гидроксиплюмбобетафита) и урана (UO_2 до 5 мас.%). На следующей стадии роста кристаллов содержание свинца в них уменьшается.

В наибольшей степени обогащены свинцом внешние части кристаллов минералов надгруппы пироклора, состав которых отвечает Ti-содержащему гидроксиплюмборомеиту. Граница этой зоны с более ранней зоной резкая (рис. 6, б, г, д). У некоторых кристаллов эта внешняя зона отсутствует из-за того, что растущий кристалл оказался «законсервирован» в агрегате флогопита поздней генерации (рис. 6, а, в, е).

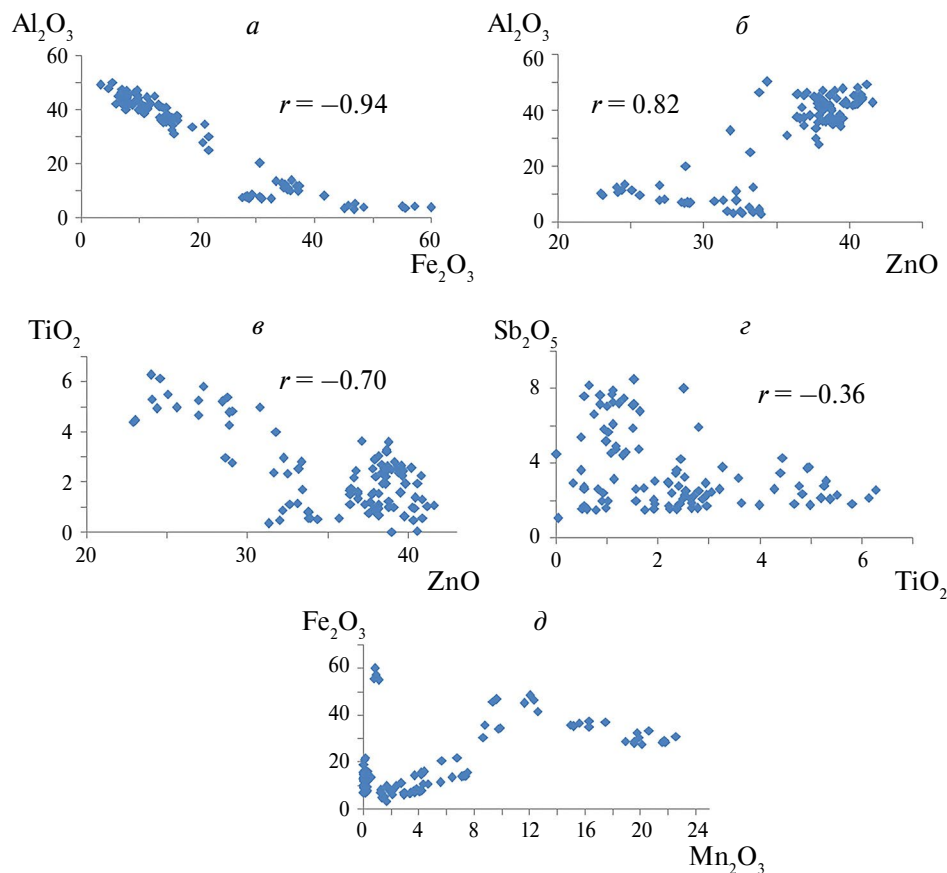


Рис. 5. Соотношения между содержаниями некоторых компонентов (мас.%) в минералах надгруппы х гбомита из руд Нежилова.

Fig. 5. Correlations between contents of some components (wt %) in h gbomite-supergroup minerals from ores of the Ne ilovo area.

Кристаллы минералов надгруппы пироклора, имеющие обогащенную свинцом внешнюю зону, ксеноморфны (или имеют поверхности совместного роста) в контакте с баритом, амфиболами и слюдами ранних генераций, тилазитом и минералами надгруппы х гбомита и идиоморфны по отношению к более поздним минералам — доломиту, бариту и альбиту поздних генераций, кварцу и кальциту. Кристаллы, рост которых остановился на стадии образования зон с низкими содержаниями свинца, идиоморфны в контактах с флогопитом, баритом и альбитом ранних генераций, As-содержащим фторапатитом а также с ганитом, а в ряде случаев — с тилазитом.

Для членов надгруппы пироклора имеют место отрицательные корреляции для пар (Ti, Sb) и (Ca, Pb) (рис. 1, *a*, *б*), что отражает главные схемы гетеровалентного и гомовалентного изоморфизма в этих минералах: $\text{Ti} + (\text{Ca}, \text{Pb}) \rightarrow \text{Sb} + \text{Na}$, $\text{Ti} + \text{REE} \rightarrow \text{Sb} + (\text{Ca}, \text{Pb})$, $\text{Pb} \rightarrow \text{Ca}$. Положительные корреляции для пар (Ca, Sb) и (Pb, Ti) (рис. 1, *в*, *г*) и, соответственно, отрицательные корреляции для пар (Ca, Ti) и (Pb, Sb) частично обусловлены геохимическими факторами (описанной выше зональностью кристаллов, связанной с последовательностью привноса различных элементов).

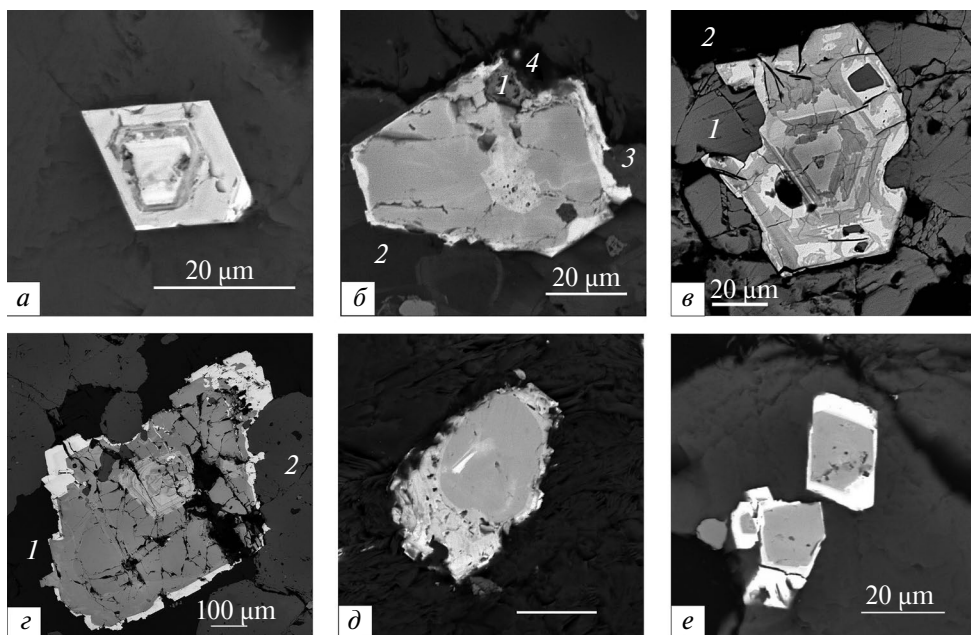


Рис. 6. Типичные индивиды минералов надгруппы пирохлора из руд Нежилова. Светлые зоны обогащены Pb. Ассоциирующие минералы: (а) флогопит; (б) 1 — браунит, 2 — флогопит, 3 — Ba-содержащий флогопит, 4 — доломит ранней генерации; (в) 1 — барит, 2 — доломит; (г) 1 — тилазит, 2 — барит; (д) флогопит поздней генерации; (е) флогопит ранней генерации. Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 6. Typical individuals of pyrochlore-super group minerals from ores of the Nežilovo area. Light zones are enriched in Pb. The associated minerals are: (a) phlogopite; (b) 1 — braunite, 2 — phlogopite, 3 — Ba-bearing phlogopite, 4 — dolomite of early generation; (c) 1 — barite, 2 — dolomite; (d) 1 — tilasite, 2 — barite; (e) phlogopite of late generation; (e) phlogopite of an early generation. Polished sections. SEM (BSE) images.

Минералы ряда рутил—трипугит образуют кристаллы двух генераций. Кристаллы первой генерации идиоморфны в контактах с тилазитом и флогопитом и имеют сложную пятнистую зональность (рис. 7, а). Содержание трипугитового минерала

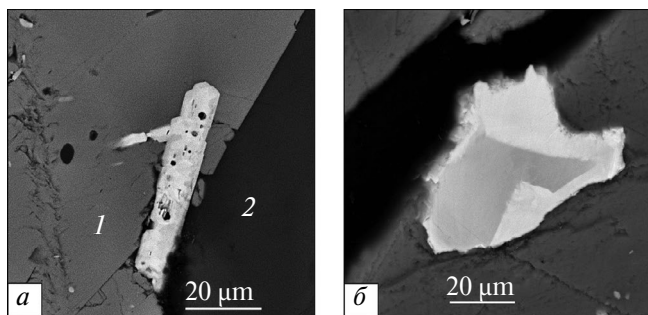


Рис. 7. Типичные индивиды минералов ряда рутил—трипугит из руд Нежилова: кристалл ранней генерации (а) и индивид поздней генерации с внешней зоной, обогащенной Sb и Fe (б). Ассоциирующие минералы: (а) 1 — тилазит, 2 — кальцит; (б) флогопит (серое). Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 7. Typical individuals of minerals of the rutile—triphyte series from ores of the Nežilovo area: crystal of early generation (a) and individual of late generation with the outer zone enriched in Sb and Fe. The associated minerals are: (a) 1 — tilasite and 2 — calcite; (b) phlogopite (grey). Polished sections. SEM (BSE) images.

в разных зонах варьирует от 1/3 до 2/3 (см. анализы 7 и 8 в табл. 2). Индивиды второй генерации (рис. 7, б) — Ti-доминантные. Их внутренняя зона соответствует почти чистому рутилу, промежуточная зона содержит 5–6 мас.% Sb_2O_5 (анализ 9 в табл. 2), а узкая внешняя зона в наибольшей степени обогащена сурьмой и железом. Индивиды Sb-содержащего рутила второй генерации ксеноморфны в контактах с тилазитом, флогопитом и доломитом первой генерации.

Для минералов ряда рутил–трипугиит наблюдаются отрицательные корреляции между содержаниями титана и замещающих его элементов (Sb и Fe) и, соответственно, положительная корреляция между Sb и Fe (рис. 2), что соответствует схеме изоморфизма $2\text{Ti} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + \text{Fe}^{3+}$.

Альмейдаит широко распространен в рудах Нежилова, в которых он является единственным представителем группы кричтонита. Индивиды этого минерала, имеющие размеры до $0.6 \times 1 \times 1$ мм, ксеноморфны в контакте со слюдами, доломитом и баритом ранних генераций (или имеют с ними поверхности совместного роста), и идиоморфны по отношению к доломиту поздней генерации, кварцу и кальциту (рис. 8). Химический состав альмейдаита в основном стабилен и близок к идеальному, однако промежуточные зоны некоторых его индивидов обогащены ураном (UO_2 до 5 мас.%) (светлая зона на рис. 8, б), а центральные их части — сурьмой (Sb_2O_5 до 4.3 мас.%) (анализ 2 в табл. 3).

Какие-либо значимые парные корреляции между содержаниями элементов, входящих в состав альмейдаита, не выявлены. Наиболее высокий по абсолютной величине коэффициент корреляции (–0.42) получен для зависимости содержания $\text{Sb} + \text{Mn} + \text{U}$ от содержания Ti (а. ф.), что может объясняться требованием баланса зарядов.

Сурьма в переменных количествах (до ~5 мас.%) присутствует и в некоторых индивидах членов группы коронадита (табл. 3), однако из-за недостатка имеющихся данных пространственно-временные соотношения этих минералов с ассоциирующими минералами не установлены. Можно предположить, что Sb-содержащий коронадит кристаллизовался одновременно с альмейдаитом, в отличие от не содержащего сурьму голотипного феррикоронадита, который приурочен к руде существенно оксидного состава и образовался на поздней гидротермальной стадии (Chukanov et al., 2016).

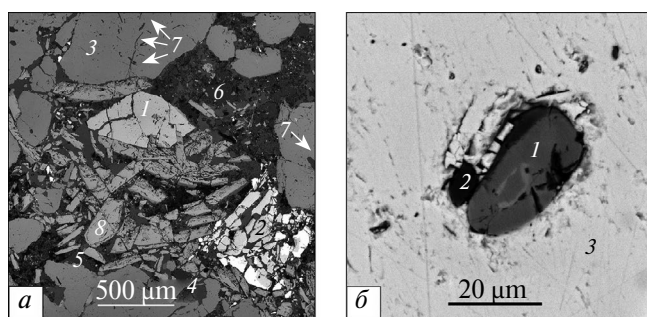


Рис. 8. Типичные индивиды альмейдаита из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — альмейдаит (линзовидный кристалл, светло-серый), 2 — минералы надгруппы пирохлора, 3 — тилазит, 4 — кальцит, 5 — доломит, 6 — кварц, 7 — флогопит, 8 — гематит и (б) 1 — альмейдаит (ксеноморфный индивид), 2 — ганит, 3 — барит ранней генерации. Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 8. Typical individuals of almeidaite from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — almeidaite (lenticular crystal, light grey), 2 — pyrochlore-super group minerals, 3 — tilasite, 4 — calcite, 5 — dolomite, 6 — quartz, 7 — phlogopite, 8 — hematite and (b) 1 — almeidaite anhedral individual (dark grey at the center), 2 — gahnite, 3 — barite of early generation. Polished sections. SEM (BSE) images.

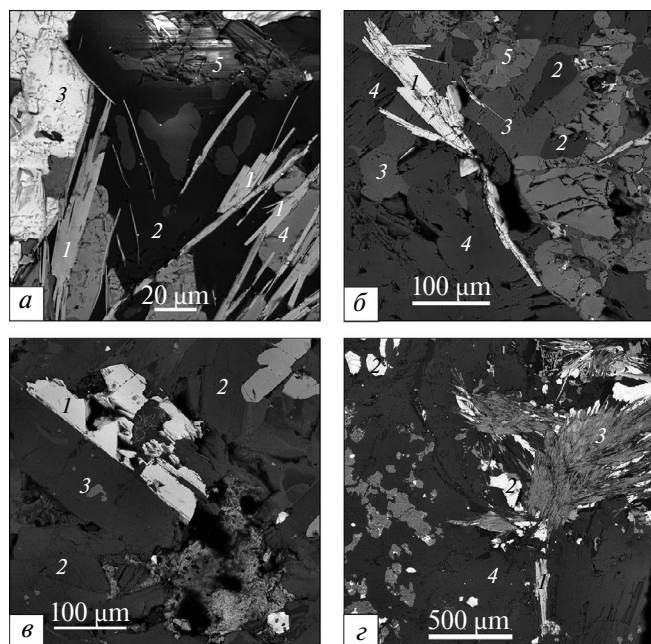


Рис. 9. Типичные индивиды и агрегаты нежиловита из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — нежиловит-2 (поперечные срезы тонких пластинок), 2 — кварц, 3 — барит, 4 — гематит, 5 — Zn-содержащий магнезиориебекит; (б) 1 — нежиловит-2 (поперечные срезы пластинок), 2 — кварц, 3 — кальцит, 4 — доломит, 5 — пьемонтит; (в) 1 — нежиловит-1, 2 — флогопит поздней генерации, 3 — фторапатит, 4 — гематит; (г) 1 — нежиловит-1 (поперечные срезы тонких пластинок), 2 — барит, 3 — агрегат минералов надгруппы хёгбомита и нежиловита, 4 — Zn-магнезиориебекит. Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 9. Typical individuals and aggregates of nežilovite from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — nežilovite-2 (sections of thin platelets), 2 — quartz, 3 — baryte, 4 — hematite, 5 — Zn-bearing magnesian orebeckite; (б) 1 — nežilovite-2 (sections of platelets), 2 — quartz, 3 — calcite, 4 — dolomite, 5 — piemontite; (в) 1 — nežilovite-1, 2 — phlogopite of late generation, 3 — fluorapatite, 4 — hematite; (г) 1 — nežilovite-1 (sections of thin platelets), 2 — baryte, 3 — aggregate of hōgbomite-supergroup minerals and nežilovite, 4 — Zn-bearing magnesian orebeckite. Polished sections. SEM (BSE) images.

Член группы магнетоплюмбита нежиловит был открыт в рудах Нежилова и описан как новый минеральный вид с идеальной формулой $\text{PbZn}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Ti}^{4+})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ (Bermanec et al., 1996). Содержания Sb_2O_5 и TiO_2 в голотипном образце составляют 0.25 и 2.84 мас.% соответственно. Однако данные, полученные в настоящей работе, показывают, что, как правило, нежиловит в большей степени обогащен этими компонентами (табл. 4). Согласно данным рентгеноструктурного анализа (Расцветаева и др., 2023), в нежиловите с высокими содержаниями Ti и Sb титан доминирует в октаэдрической позиции M2, а сурьма входит в позицию M1, которая в голотипном образце заселена преимущественно алюминием, а марганец находится в трехвалентном состоянии. С учетом вариаций химического состава и данных рентгеноструктурного анализа уточненная общая кристаллохимическая формула нежиловита может быть записана в виде $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{Zn}_2(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Mn}^{4+}, \text{Sb}^{5+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})$.

Нежиловит представлен двумя генерациями (рис. 9). Нежиловит-1 (ранней генерации) содержит изоморфную примесь бария и образует формы совместного роста с Ba-содержащим флогопитом поздней генерации. В нежиловите-1 сурьма отсутствует или присутствует в малых количествах во внешних зонах индивидов. Типичная эмпирическая формула нежиловита-1 — $(\text{Pb}_{0.71}\text{Ba}_{0.25})_{\Sigma 0.96}(\text{Fe}_{6.22}\text{Mn}_{1.97}\text{Zn}_{1.40}\text{Ti}_{1.30}\text{Al}_{1.15})_{\Sigma 12.04}\text{O}_{19}$.

Центральные зоны некоторых кристаллов нежиловита-1 представлены Ва-доминантным аналогом нежиловита, состав которого описывается эмпирической формулой $(\text{Ba}_{0.61}\text{Pb}_{0.39})_{\Sigma 1.00}(\text{Fe}_{6.11}\text{Mn}_{2.15}\text{Zn}_{1.66}\text{Al}_{1.16}\text{Ti}_{0.62})_{\Sigma 12.04}\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})$ (Чуканов и др., 2020), в которой, согласно требованию баланса зарядов, часть марганца, вероятно, находится в четырехвалентном состоянии. Этот вывод согласуется с низким содержанием титана в Ва-аналоге нежиловита. Предположительно Ti-доминантная позиция в этом минерале частично заселена ионами Mn^{4+} , кристаллохимические характеристики которых близки к таковым Ti^{4+} .

Нежиловит-2 обогащен сурьмой (табл. 4) и часто образует синтаксические сростки с цинкоринманитом-(Zn) (рис. 10). Кристаллизация этих минералов происходит на одной из наиболее поздних стадий рудообразования и непосредственно предшествовала кристаллизации доломита последней генерации. В синтаксических сростках ярко проявляется сепарация различных компонентов: нежиловит по сравнению с цинкоринманитом-(Zn) обогащен марганцем, титаном и алюминием, но не содержит магния, несмотря на близость кристаллохимических характеристик магния и цинка, тогда как цинкоринманит-(Zn) резко обогащен сурьмой и содержит заметное количество магния (табл. 4).

Отрицательные корреляции для пар элементов (Zn, Pb), (Mn, Zn) и (Al, Fe), входящих в состав нежиловита (рис. 3, а, в, г), при отсутствии других значимых отрицательных корреляций свидетельствуют о существовании соответствующих механизмов гомовалентного изоморфизма. Этот факт противоречит первоначальным представлениям о том, что марганец в нежиловите находится в четырехвалентном состоянии (Verma et al., 1996), а также не согласуется с выводом (сделанном на основании повторного рентгеноструктурного анализа) о том, что весь марганец в изученном образце нежиловита трехвалентный (Расцветаева и др. 2023). Очевидно, Mn^{2+} входит в Zn-доминантную позицию, тогда как Mn-доминантная позиция заселена трехвалентным марганцем. Этот факт косвенно указывает на то, что на последних стадиях рудообразования фугитивность кислорода снижалась. Неожиданной оказалась положительная корреляция (с большим значением коэффициента корреляции $r = 0.94$) между содержаниями в нежиловите свинца и марганца (рис. 3, б). Очевидно, эта закономерность имеет геохимическую природу и связана с высокой активностью Pb и Mn на стадии, при которой происходила кристаллизация нежиловита.

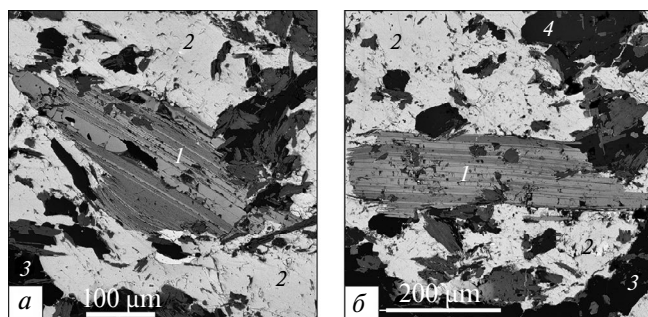


Рис. 10. Ассоциации: 1 — синтаксических сростков цинкоринманита-(Zn) (светлые зоны) и Fe^{3+} -доминантным минерала надгруппы хегбомита (темные зоны) с 2 — баритом, 3 — кварцем (а); теми же минералами и 4 — Zn-содержащим амфиболом (б). Изображения шлифов в отраженных электронах.

Fig. 10. Associations of 1 — syntactic intergrowths of zincorinmanite-(Zn) (light zones) and a Fe^{3+} -dominant hōgbomite-super group mineral (dark zones) with 2 — baryte, 3 — quartz (a) and the same minerals and 4 — Zn-bearing amphibole (b). Polished sections. SEM (BSE) images.

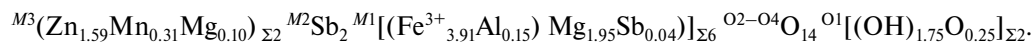
Таблица 6. Последовательность кристаллизации минералов в рудах Пелагонийского массива
Table 6. Sequence of crystallization of minerals in the ores of the Pelagonian massif

Минерал	Стадия минералообразования							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Сульфиды	■	■	■					
Барит	■	■	■	■	■	■	■	■
Кварц	■	■	■				■	■
КПШ	■	■	■	■	■	■		
Циркон	■	■	■					
Титанит	■	■	■					
Фенгит		■	■					
Рутил-трипугиит		■	■		■	■		
Тальк		■	■					
Пироксены		■	■	■	■			
Кимрит			■	■				
Амфиболы			■	■	■	■		
Триоктаэдри-ческие слюды			■	■	■	■		
МНА			■	■	■	■		
МНП			■	■	■	■		
Тилазит			■	■	■	■		
Альбит				■	■	■		
Zn-шпинелиды				■	■	■		
Гематит				■	■	■		
Доломит				■	■	■	■	
МНЭ				■	■	■	■	
Альмейдаит				■	■	■		
Нежиловит					■	■		■
МНХ					■	■	■	■
МГК					■	■		■
Кальцит						■	■	■
МГР							■	■
МГАД								■
Фоггит								■

Примечание. КПШ — калиевый полевой шпат, МНА — минералы надгруппы амфибола, МНП — минералы надгруппы пироклора, МНЭ — минералы надгруппы эпидота, МНХ — минералы надгруппы хегбомита, МГК — минералы группы коронадита, МГР — минералы группы ринманита, МГАД — минералы группы аделита-деклаузита.

Цинкоринманит-(Zn) недавно утвержден в качестве нового минерального вида. Голотипный материал происходит из региона Нежилова. Его кристаллохимическая формула $M^3Zn_2M^2(Sb_{1.94}Ti_{0.06})M^1[(Fe^{3+}_{4.23}Al_{0.36})(Zn_{0.63}Mg_{0.33}Fe^{2+}_{0.27}Mn^{2+}_{0.06})Ti_{0.12}]O^{2-}_{14}O^{1-}_{0.77}[(OH)_{1.23}O_{0.77}]$. Этот минерал отличается от голотипного образца ринманита присутствием цинка в качестве преобладающего двухвалентного катиона в позиции $M1$. Кристаллохимическая формула голотипа ринманита

из Гарпенберга (Швеция) (Holtstam et al., 2001), рассчитанная на 10 катионов, такова:



В этом минерале цинк обособляется от магния и присутствует только в позиции M3. Для промежуточных членов ряда ринманит–цинкоринманит–(Zn) имеет место отрицательная корреляция между содержаниями Mg и Zn (рис. 4).

Минералы надгруппы хёгбомита (МНХ) широко распространены в рудах Нежилова и характеризуются широкими вариациями содержаний трехвалентных (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}), четырехвалентных (Ti^{4+} , Mn^{4+}) и пятивалентного (Sb^{5+}) катионов, тогда как среди двухвалентных катионов резко доминирует Zn^{2+} (табл. 5). МНХ образуют полисоматическую серию минералов, в структурах которых модули с ноланитовой (N) и шпинелевой (S) структурами присутствуют в разных пропорциях и закономерно чередуются по разным схемам. Изученные ранее методами порошковой и монокристаллической рентгенографии образцы относятся к полисомам 2N3S, 2N6S и 6N6S (Armbruster et al., 1998; Ермолаева и др., 2018a; Rastsvetaeva et al., 2023b). Поскольку для большинства проанализированных образцов МНХ принадлежность к тому или иному полисому неизвестна, парные корреляции для содержащихся в этих минералах компонентов приведены для массовых содержаний в расчете на соответствующие оксиды (рис. 5).

Как видно из рис. 5, а, между Al-доминантными и Fe^{3+} -доминантными МНХ существует разрыв смесимости, причем Al-доминантные составы преобладают, и такие образцы в большей степени обогащены цинком, в том числе в атомных долях (рис. 5, б), на основании чего можно предположить, что эти МНХ представлены в основном полисомами с более высокими содержаниями шпинелевого компонента, чем Fe^{3+} -доминантные МНХ. В то же время ноланитовый модуль в Al-доминантных МНХ в среднем характеризуется более высокими отношениями Sb : Ti, чем в их Fe^{3+} -доминантных аналогах (рис. 5, в, г). Сурьма присутствует во всех изученных образцах МНХ из Нежилова, а в некоторых образцах доминирует над титаном и, таким образом, согласно принятой номенклатуре (Armbruster, 2002), эти образцы относятся к потенциально новым минеральным видам.

На диаграмме составов в координатах Fe–Mn (рис. 5, д) можно выделить три группы точек: (1) с высокими содержаниями Fe и низкими содержаниями Mn, (2) с низкими содержаниями как Fe, так и Mn и (3) с высокими содержаниями как Fe, так и Mn. Этот факт отражает две стадии всплеска активности железа — на фоне низкой активности марганца и одновременно с марганцем (более подробно см. ниже).

Минералы надгруппы хёгбомита образуют как отдельные ламеллярные кристаллы, так и пачки пластинок, эпитаксически нарастающих на индивиды франклинита и ганита, а также тонкие синтаксические сростки с нежиловитом и ринманитом–(Zn) (рис. 11). Как правило, кристаллизация Fe^{3+} -доминантных МНХ предшествует кристаллизации Al-доминантных представителей этой надгруппы. Кристаллы МНХ идиоморфны в контактах с гидроксиплюмборомеитом, кварцем и кальцитом, а также с баритом, доломитом и ганитом поздних генераций, и ксеноморфны по отношению к более ранним минералам (тилазиту, Zn- и Cu-содержащим амфиболам, триоктаэдрическим слюдам и бариту ранних генераций, Pb-содержащему гидроксикальциоромеиту, Pb, As-содержащему фторрапатиту, франклиниту, гематиту, членам изоморфного ряда рутил–трипугиит). В некоторых сростаниях МНХ с минералами надгруппы эпидота наблюдаются формы совместного роста.

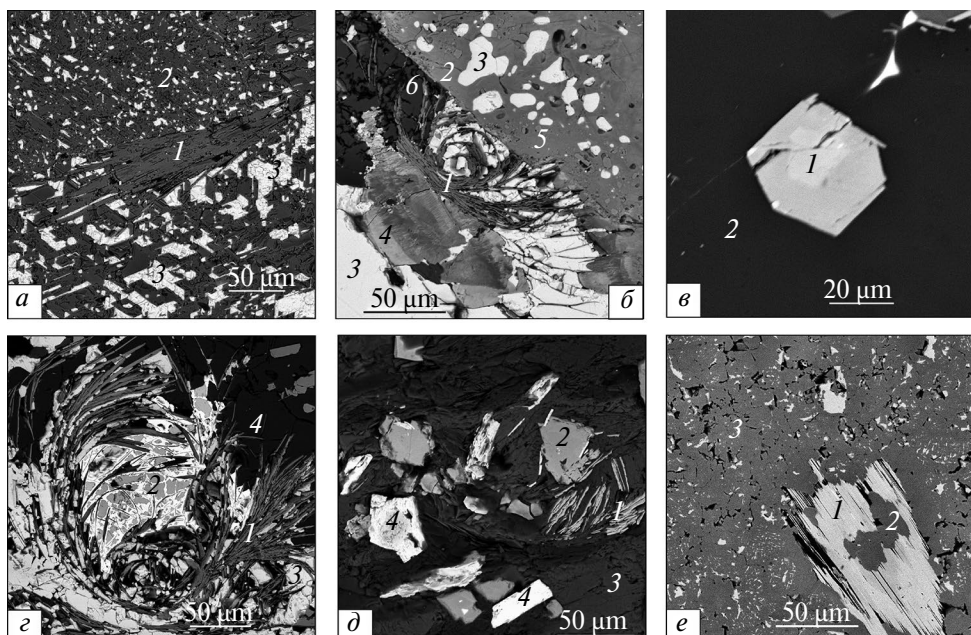


Рис. 11. Типичные индивиды и агрегаты минералов надгруппы хёгбомита (МХХ) из руд Нежилова и ассоциирующие с ними минералы: (а) 1 — расщепленный кристалл Al- и Ti-доминантного МХХ (темно-серый) в графическом агрегате ганина (2) и барита (3); (б) 1 — МХХ с низкими содержаниями Ti и Sb (предположительно Mn^{4+} -доминантный) в агрегате эпидота (2), барита (3), пьемонтита-(Pb) и феррипьемонтита-(Pb) (4), пьемонтита (5), альбита (6); (в) Al-доминантный МХХ с Ti- и Sb-доминантными зонами (1) в кварце (2); (г) Fe^{3+} - и Sb-доминантный МХХ (1) в агрегате барита (2), гидроксиплюмборомеита (3), кварца (4); (д) Fe^{3+} - и Ti-доминантный МХХ (1) в агрегате браунита (2), флогопита (3) и феррикоронадита (4); (е) эпитаксия цинковелесита-(6N6S) (1) на ганите-1 (2) в агрегате ганина-2 (3). Изображения аншлифов в отраженных электронах.

Fig. 11. Typical individuals and aggregates of högbomite-supergroup minerals (HSM) from ores of the Nežilovo area and associated minerals: (a) 1 — split crystal of an Al- and Ti-dominant HSM (dark grey) in the graphic aggregate of gahnite (2) and barite (3); (b) HSM with low contents of Ti and Sb (presumably, Mn^{4+} -dominant) in graphical aggregate of Mn-, Zn- and Pb-bearing epidote (2) and barite (3), with zoned piemontite-(Pb)—ferripiemontite-(Pb) (4), piemontite (5) and albite (6); (c) Al-dominant HSM with Ti- and Sb-dominant zones (1) in quartz (2); (d) Fe^{3+} - and Sb-dominant HSM (1) in aggregate of baryte (2), hydroxylplumboroméite (3) and quartz (4); (e) Fe^{3+} - and Ti-dominant HSM (1) in the aggregate of braunite (2), phlogopite (3) and ferricronadite (4); (f) epitaxy of zincovelrsite-(6N6S) (1) on gahnite-1 (2) in the aggregate of gahnite-2 (3). Polished sections. BSE images.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные подтверждают сделанный нами ранее (Ермолаева и др., 2016; Варламов и др., 2021) вывод о том, что эволюция минералообразования в рудах Нежилова происходила в соответствии с такой последовательностью привноса (или, во всяком случае, всплесков активности) халькофильных элементов: $Zn \rightarrow Sb + Pb \rightarrow Cu + Zn (+ Sb, As) \rightarrow Cu + Pb \rightarrow Pb + As$. Термобарометрическое исследование наиболее ранних минеральных ассоциаций (Bermanes et al., 2023) и данные, полученные в настоящей работе, позволяют детализировать последовательность минералообразования на фоне температурной эволюции и изменяющейся активности различных халькофильных элементов (табл. 6).

Ниже кратко охарактеризуем последовательность формирования минеральных ассоциаций в рудоносных метасоматитах Нежилова. Здесь уверенно можно выделить два этапа, продукты которых — минералы и их ассоциации — принципиально различаются.

Первый этап можно назвать сульфидным. Его продукты не являлись предметом нашего исследования. Они подробно охарактеризованы в работе (Bermanec et al., 2023), и здесь мы дадим лишь краткую их характеристику по материалам этой работы, для лучшего представления об объекте в целом. М. Берманец с соавторами выделяют в нем три стадии. На начальной стадии (стадия 1) в результате воздействия магмы щелочногранитного состава на океанические осадки сформировались метасоматические сульфидные руды. На стадии 2 в ходе регионального метаморфизма этих метасоматитов (Majer, Mason, 1983) происходила кристаллизация пироксенов, мусковита-фенгита первой генерации и Zn-содержащего талька при температурах выше 530 °C и давлениях выше 20 кбар. Сульфиды на этой стадии сохраняются и представлены в основном пиритом, галенитом и сфалеритом, изредка встречается ковеллин. На стадии 3 при температурах выше 500 °C и давлениях выше 10 кбар резко возрастает активность бария (массово кристаллизуется барит) и происходит замещение сульфидов кислородсодержащими соединениями. Одновременно образуются Zn- и Cu-содержащие амфиболы и триоктаэдрические слюды, Zn-содержащий фенгит второй генерации, альбит, калиевый полевой шпат, Fe^{3+} - и Sb^{5+} -содержащий рутил (Bermanec et al., 2023). Предположительно, к этой же стадии относятся центральные зоны описанных выше индивидов минералов надгрупп пирохлора и апатита (соответственно, Pb-содержащий гидроксикальциоромеит и Pb, As-содержащий фторапатит).

Следующий этап минералообразования, по нашему предположению, связан с воздействием интрузий кислого состава. Он характеризуется формированием уже бессульфидных ассоциаций. Вся сера находится здесь в составе барита, что мы объясняем как сильным повышением фугитивности кислорода, так и очень высокой концентрацией бария в минералообразующей системе. Последнее подтверждается и широким развитием BaAl-силиката кимрита, очевидно, связывающего избыточный по отношению к сере барий. Кристаллизация кимрита происходила в широком диапазоне температур: от ~500 °C до ~200 °C (Bermanec et al., 2023). Высокой остается и активность цинка; такие условия привели к тому, что сфалерит не образуется, а цинк входит в состав различных оксосолей и оксидов, в том числе Sb-содержащих.

Основная часть бессульфидных руд Нежилова, изученных в настоящей работе, сложена минералами, кристаллизовавшимися, как мы предполагаем, в результате метасоматического преобразования минеральных ассоциаций упомянутой выше стадии 3. Вопрос о том, привносились ли халькофильные элементы постадийно, или же осуществлялось их неоднократное перераспределение в системе, приведшее к формированию последовательно сменявших друг друга минеральных ассоциаций, которые описаны выше, остается открытым. В то же время, новые данные по минералогии сурьмы позволили впервые выделить в пределах рассматриваемого этапа (который ранее рассматривался как единая метасоматическая стадия) четыре стадии минералообразования (стадии 4—7 в общей нумерации), которые и охарактеризованы ниже. Подчеркнем, речь здесь идет не о стадиях рудогенеза в традиционном понимании этого термина, и не о метасоматической стадийности по Д. С. Коржинскому, а о временной схеме эволюции ассоциации с халькофильными элементами, последовательно возникающих в условиях температурной эволюции и изменения активности Zn, Pb, Sb, Cu, As. В данном случае термин «стадия» отражает интервал времени, в течение которого формировалась та или иная минеральная ассоциация. Для установления этой последовательности (стадийности) использовались химическая зональность индивидов различных минералов халькофильных элементов (прежде всего, минералов сурьмы) и их пространственные и возрастные соотношения с ассоциирующими минералами.

Стадия 4 характеризуется высокой активностью фтора и мышьяка, что привело к кристаллизации тилазита, являющегося одним из главных минералов некоторых руд Нежилова, а также As-содержащих фторкальциоромеита и фторапатита (формирующих промежуточные зоны индивидов минералов надгрупп пирохлора и апатита соответственно).

Для стадии 5 характерна высокая активность Na, REE, Th, U, Ti, Fe, а также имело место постепенное возрастание активности ряда халькофильных элементов (Zn, Cu, Pb, Sb, As), Ba и Al, что могло быть связано с внедрением в метаморфическую толщу магмы кислого состава (Ермолаева и др., 2016). На этой стадии происходила кристаллизация Zn- и Ba-содержащего флогопита второй генерации, Ba-содержащего нежиловита-1, REE- и Pb-содержащих минералов надгруппы эпидота, Zn-шпинелидов (франклинита, франклинита-Q, ганита и гетеролита), гематита, альмейдаита, Cu-содержащего пирохлора, Се-содержащего гидроплюмбобетафита (промежуточные зоны кристаллов минералов надгруппы пирохлора), МНХ, членов изоморфного ряда рутил–трипугиит, фторапатита с наиболее высокими содержаниями Pb и As (внешние зоны кристаллов). Некоторые кристаллы альмейдаита и минералов надгруппы пирохлора содержат узкую промежуточную зону, обогащенную ураном, что скорее всего говорит о том, что высокая активность урана носила кратковременный характер. В конце этой стадии образовались частичные псевдоморфозы ганита по франклини-ту и кристаллы минералов надгруппы хёгбомита, образующие гомоосевые сростки с Zn-шпинелидами (частичные псевдоморфозы и эпитаксию). Как отмечалось выше, в минералах надгруппы пирохлора церий резко доминирует над другими редкоземельными элементами или даже является единственным РЗЭ. При этом в ассоциирующих минералах надгруппы эпидота состав РЗЭ нормальный, с $Ce \gg La > Nd > Pr$. Наиболее вероятной причиной этой аномалии является распределение Ce^{4+} и REE^{3+} между пирохлороподобными и эпидотоподобными фазами. Предположение о присутствии в минералообразующей среде Ce^{4+} согласуется с высокой фугитивностью кислорода (Варламов и др., 2021), которая является дополнительным (кроме высокой активности бария) фактором, определившим отсутствие сульфидов в рудах Нежилова (за исключением очень редких локальных реликтов ранней сульфидной минерализации). Как следствие, в большинстве минералов, образовавшихся на этой стадии, переходные элементы находятся в высоковалентных состояниях. В частности, в шпинелидах цинк является практически единственным двухвалентным компонентом (лишь в некоторых кристаллах отмечается незначительная примесь Mg), тогда как Fe^{2+} и Mn^{2+} отсутствуют. Характерно также присутствие Mn^{4+} в нежиловите первой генерации и его отсутствие в нежиловите второй генерации (см. выше).

Отметим, что в составе всех МНХ из руд Нежилова присутствует сурьма в количествах, определяемых электронно-зондовым методом. Ее содержание варьирует в широких пределах; в высокотитановых образцах содержание сурьмы всегда низкое. Сурьма и титан замещают друг друга в ноланитовом модуле МНХ. Однако коэффициент корреляции между содержаниями Sb и Ti низкий (-0.36), что позволяет предположить участие Mn^{4+} в качестве третьего высоковалентного компонента в ноланитовом модуле при одновременно низких содержаниях Ti и Sb у МНХ, кристаллизовавшихся на стадии 5.

На стадии 6 активность свинца и мышьяка, вероятно, достигла максимума, а высокая активность сурьмы, цинка и алюминия сохранялась. На этой стадии кристаллизовались ганит наиболее поздней генерации (мелкозернистые агрегаты), As-содержащий гидроксиплюмборомеит (образующий внешние, наиболее богатые свинцом зоны кристаллов минералов надгруппы пирохлора), миметизит, гедифан, Sb-содержащий коронадит и пьомонтит-(Pb).

На стадии 7 сохранялась высокая активность свинца и имело место возрастание активности сурьмы, железа и марганца. На этой стадии происходила кристаллизация нежиловита второй генерации, ринманита и минералов надгруппы хёгбомита с $Sb > Ti$.

Стадией 7, по нашему представлению, завершается тот этап минералообразования в рудах Нежилова, которому посвящена настоящая статья. Если же говорить о более поздних стадиях минералообразования, то можно выделить ассоциации, относимые

нами к продуктам поздней гидротермальной стадии (теперь ее можно условно назвать стадией 8), подробно охарактеризованным ранее (Ермолаева и др., 2018б; Варламов и др., 2021): это доломит и барит последних генераций, кварц, кальцит, феррикоронадит, акцессорные минералы группы аделита—деклуазита и фоггит. Характерно, что в феррикоронадите, в отличие от более раннего коронадита, отсутствует примесь сурьмы (табл. 3).

Источники финансирования. Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета 124013100858-3 (обработка данных по химическому составу минералов и разработка концепции) и в рамках темы НИР ИЭМ РАН, номер государственного учета FMUF-2022-0002 (электронно-зондовые анализы и получение изображений в отраженных электронах).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Янчев С., Чуканов Н. В. Минералы надгруппы пироклора из несulfидной эндогенной ассоциации Pb—Zn—Sb—As минералов в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2017**. Т. 146. № 4. С. 65—78.

Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Янчев С. Минералогия меди в бессulfидных Pb—Zn—Sb рудах Пелагонийского массива, Северная Македония // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 4. С. 103—114.

Ермолаева В. Н., Чуканов Н. В., Янчев С., Ван К. В. Эндогенный парагенезис несulfидных минералов халькофильных элементов в орогенной зоне «смешанной серии» Пелагонийского массива, Македония // Новые данные о минералах. **2016**. Вып. 51. С. 12—19.

Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Янчев С., Чуканов Н. В. Шпинелиды и минералы надгруппы хёгбомита из бессulfидных эндогенных Pb—Zn—Sb—As ассоциаций в Пелагонийском массиве, Македония // ЗРМО. **2018а**. Т. 147. № 3. С. 27—43.

Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Чуканов Н. В., Янчев С. Формы концентрирования мышьяка в бессulfидных эндогенных Pb—Zn—Sb рудах Пелагонийского массива, Македония // ЗРМО. **2018б**. Т. 147. № 4. С. 40—51.

Расцветева Р. К., Гридчина В. М., Варламов Д. А., Янчев С. Кристаллохимические особенности обогащенного титаном и сурьмой нежиловита // Кристаллография. **2023**. Т. 68. № 4. С. 575—580.

Чуканов Н. В., Воробей С. С., Ермолаева В. Н., Варламов Д. А., Плечов П. Ю., Янчев С., Бовкун А. В., Гаранин В. К. Новые данные о химическом составе и колебательных спектрах минералов группы магнетоплюмбита // ЗРМО. **2018**. Т. 147. № 3. С. 44—58.

Чуканов Н. В., Варламов Д. А., Ермолаева В. Н., Янчев С. Роль бария в формировании бессulfидных руд с халькофильными элементами в «Смешанной серии» Пелагонийского массива // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 1. С. 96—107.

Antimonial Mineralization and Sequence of the Mineral Formation in Nonsulfide Endogeneous Pb—Zn—Sb Ores of the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia

V. N. Ermolaeva^a, N. V. Chukanov^{b, c}, D. A. Varlamov^a, S. Jančev^d

^aInstitute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, Moscow obl., Russia

^bFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal RAS, Chernogolovka, Moscow obl., Russia

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

^dFaculty of Technology and Metallurgy, Saints Cyril and Methodius University, Skopje, Republic of North Macedonia

The mineralogy and behavior of antimony in sulfide-free ore-bearing metasomatites of the Pelagonian massif (the so-called Nežilovo-type ores) were studied. Based on the data

on the morphological features of ore minerals (primarily Sb-containing) and the zoning of their individuals, as well as using data obtained by the authors earlier, four stages of mineral formation were identified for the first time within the metasomatic stage of ore formation, during which mineral associations with oxygen compounds of chalcophile elements (Sb, As, Zn, Pb, Cu) sequentially formed.

Keywords: antimony, isomorphism, chalcophile elements, metasomatic rocks, metamorphism, Nežilovo, Pelagonian massif, Republic of North Macedonia

REFERENCES

- Armbruster Th., Bermanec V., Zebec V., Oberhänsli R. Titanium and iron poor zincohögbomite-16H, $\text{Zn}_{14}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg})_8\text{Al}_{24}\text{O}_{62}(\text{OH})_2$, from Nežilovo, Macedonia: occurrence and crystal structure of a new polysome. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **1998**. Vol. 78. P. 469—477.
- Armbruster T. Revised nomenclature of högbomite, nigerite, and taaffeite minerals. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 389—395.
- Arsovski M., Dumurdzanov N. Recent findings of the structure of the Pelagonian antidinorium and its relation with the Rhodopean and Serbian Macedonian Massif. *Geologica Macedonica*. **1984**. Vol. 2. P. 15—22.
- Aydoğan S., Aras A., Uçar G., Erdemoğlu M. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*. **2007**. Vol. 89. Issues 3—4. P. 189—195.
- Barić L., Ivanov T. Mineralvergesellschaftung in der Umgebung des Dorfes Nežilovo am Jakupica-Gebirge in Mazedonien, *Bull. Sci., Zagreb*. **1960**. Vol. 5. P. 2—4.
- Bermanec V., Holtstam D., Sturman D., Criddle A. J., Back M. E., Scavnicar S. Nežilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1287—1297.
- Bermanec M., Chukanov N. V., Boev I., Šturman B. D., Zebec V., Bermanec V. Ardennite-bearing mineral association related to sulfide-free ores with chalcophile metals at Nežilovo, Pelagonian Massif, North Macedonia. *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 4. P. 433—445.
- Bermanec M., Chukanov N. V., Varlamov D. A., Rajačić A., Jančev S., Ermolaeva V. N. Sulfide anomaly related to cymrite-quartz schist of the Kalugeri area, Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *J. Geosci.* **2023**. Vol. 68. N 4. P. 301—311.
- Cama J., Aero P., Ayora C., Lobo A. Galena surface reactivity at acidic pH and 25 °C based on flow-through and in situ AFM experiments. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 214. N 3—4. P. 309—330.
- Chiriță P. Galena oxidation in oxygen-bearing acidic solutions. *ACS Earth and Space Chemistry*. **2019**. Vol. 3. N 11.
- Chukanov N. V., Varlamov D. A., Nestola F., Belakovskiy D. I., Goettlicher J., Britvin S. N., Lanza A., Jancev S. Piemontite-(Pb), $\text{CaPbAl}_2\text{Mn}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]\text{O}(\text{OH})$, a new mineral species of the epidote supergroup. *N. Jahrb. Mineral. Abh.* **2012**. Vol. 189. N 3. P. 275—286.
- Chukanov N. V., Jančev S., Pekov I. V. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “mixed series” complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **2015**. Vol. 34. N 1. P. 115—124.
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Jančev S., Pekov I. V., Göttlicher J., Polekhovsky Yu. S., Rusakov V. S., Nelyubina Yu. V., Van K. V. A new mineral species ferricronadite, $\text{Pb}[\text{Mn}^{4+}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**. Vol. 43. N 7. P. 503—514.
- Chukanov N. V., Zubkova N. V., Schäfer C., Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Polekhovsky Yu. S., Jančev S., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu. New data on ferriakasaite-(La) and related minerals extending the compositional field of the epidote supergroup. *Eur. J. Miner.* **2018a**. Vol. 30. N 2. P. 323—332.
- Chukanov N. V., Krzhizhanovskaya M. G., Jančev S., Pekov I. V., Varlamov D. A., Göttlicher J., Rusakov V. S., Polekhovsky Yu. S., Chervonnyi A. D., Ermolaeva V. N. Zincovelesite-6N6S, $\text{Zn}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+},$

Al, Ti)₈O₁₅(OH), a new hōgbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Miner. Petrol.* **2018b**. Vol. 112. N 5. P. 733—742.

Chukanov N. V., Vorobei S. S., Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Plechov P. Y., Jančev S., Bovkun A. V. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. *Geol. Ore Deposits.* **2019**. Vol. 61. N 7. P. 637—646.

Chukanov N. V., Zubkova N. V., Jančev S., Pekov I. V., Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Belakovskiy D. I., Britvin S. N. Zinc-rich and copper-bearing amphiboles from sulfide-free ore occurrences of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Miner. Petrol.* **2020a**. Vol. 114. P. 129—140.

Chukanov N. V., Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Jančev S. Role of barium in the formation of sulfide-free ores with chalcophile elements in the “Mixed series” of the Pelagonian massif. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020b**. Vol. 149. N 1. P. 96—107 (in Russian).

Chukanov N. V., Gridchina V. M., Rastsvetaeva R. K., Varlamov D. A., Kasatkin A. V., Pekov I. V., Viggasina M. F., Virus A. A., Jančev S., Britvin S. N. Zincorinmanite-(Zn), ZnSb(Fe³⁺₂Zn)O₇(OH), a new nolanite-supergroup mineral. *Miner. Mag.* (in press).

Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Jančev S., Van K. Endogenic oxide parageneses with chalcophile elements in the orogenetic zone related to the “Mixed Series” of the Pelagonian massif, Republic of Macedonia. *New Data on Minerals*. **2016**. Vol. 51. P. 12—19 (in Russian).

Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Jančev S., Chukanov N. V. Spinel- and hōgbomite-supergroup minerals from sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb—As assemblage in Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019a**. Vol. 61. N 7. P. 628—636.

Ermolaeva V. N., Varlamov D. A., Chukanov N. V., Jančev S. Forms of arsenic concentration in sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb ores of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2019b**. Vol. 61. N 8. P. 782—790.

Holtstam D., Gatedal K., Söderberg K., Norrestam R. Rinmanite, Zn₂Sb₂Mg₂Fe₄O₁₄(OH)₂, a new mineral species with a nolanite-type structure from the Garpenberg Norra mine, Dalarna, Sweden. *Canad. Miner.* **2001**. Vol. 39. P. 1675—1683.

Ivanov T., Jancev S. “Nežilovo” — a complex polymetallic deposit of “Franklin Furnace” type in Macedonia. *Proc. Yugoslavian Geol. Congress 5, Ljubljana*, **1976**. P. 69—78.

Jančev S. Zn-rich pyroxenes from the occurrences in the mixed series in the upper part of the Babuna River, Macedonia. *Geologija (Ljubljana)*. **1997**. Vol. 40. P. 283—289.

Johnson C. A., Piatak N. M., Miller M. M. Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U. S. Geological Survey, Reston, Virginia. Ed. K. J. Schulz, J. H. DeYoung, Jr., R. R. Seal II, and D. C. Bradley. **2017**.

Majer V., Mason R. High-pressure metamorphism between the Pelagonian massif and Vardar ophiolite belt, Yugoslavia. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 139—141.

Rastsvetaeva R. K., Gridchina V. M., Varlamov D. A., Jancev S. Crystallochemical features of Ti- and Sb-rich nezilovite. *Crystallography Reports*. **2023a**. Vol. 58. N 4. P. 575—580.

Rastsvetaeva R. K., Gridchina V. M., Varlamov D. A., Chukanov N. V., Jancev S. Crystal structure model of a potentially new mineral: Zn, Fe, Mn, Sb-analog of magneziohōgbomite-2N3S. *Crystallography Reports*. **2023b**. Vol. 68. N 7. P. 1073—1078.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Jančev S., Chukanov N. V. Oxides of the pyrochlore supergroup from a nonsulfide endogenic assemblage of Pb—Zn—Sb—As minerals in the Pelagonian massif, Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2018**. Vol. 60. N 8. P. 717—725.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Yanchev S., Viggasina M. F., Plechov P. Yu. New data on epidote-supergroup minerals: unusual chemical compositions, typochemistry, and Raman spectroscopy. *Geol. Ore Deposits*. **2019**. Vol. 61. N 8. P. 827—842.

Varlamov D. A., Ermolaeva V. N., Chukanov N. V., Jančev S. Mineralogy of copper in sulfide-free endogenic Pb—Zn—Sb mineralization of the Pelagonian massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 6. P. 598—606.

Wang S., Zheng K., Liu Q., Wang L., Feng X., Li H. Galena weathering in simulated alkaline soil: Lead transformation and environmental implications. *Sci. Total Environment*. **2021**. Vol. 755. N 2. Paper 142708.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

**МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ ХРОМИТИТОВ СЕВЕРНОЙ
ЧАСТИ ВОЙКАРО-СЫНЬИНСКОГО МАССИВА (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ):
НОВЫЕ ДАННЫЕ**

© 2025 г. А. Н. Юричев*, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк

Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

**e-mail: juratur@yandex.ru*

Поступила в редакцию: 03.06.2024 г.

После доработки: 14.01.2025 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

В хромититах северной части Войкаро-Сыньинского ультрамафитового массива, входящего в состав Хадатинского офиолитового пояса Полярного Урала, наряду с известными ранее минералами платиновой группы (МПП) впервые обнаружены и охарактеризованы самородный осмий, Ir-содержащий самородный осмий, самородный иридий, хонгшиит, As-содержащий лаурит, Ru-Os-содержащий пентландит, куваевит, неназванный сульфид ЭПГ с цветными металлами, близкий по стехиометрии формуле Me_2S_3 ($Me = Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh$), высокотемпературный металлический твердый раствор (Pd, Pt, Fe), стибиопалладинит, геверсит, генкинит, неназванные МПП, близкие по составу стехиометрии (Pd, Ni, Rh)₅AsSb, Pd₃Sb и (Ni, Rh, Pt)Sb. Набор МПП массива расширен с 10 до 25 минеральных видов и разновидностей. МПП из высокоглиноземистых хромититов характеризуются более широким разнообразием, чем из высокохромистых хромититов (15 и 9 минеральных видов, соответственно). В хромититах высокоглиноземистого типа обнаружены МПП как Os–Ir–Ru, так и Pt–Pd специализации. Хромититы высокохромистого типа характеризуются преимущественно Os–Ir–Ru специализацией. Подобная особенность распределения МПП объясняется низкой степенью частичного плавления мантийного источника высокоглиноземистых хромититов по сравнению с высокохромистыми хромититами, которые испытали высокотемпературное частичное плавление с выносом легкоподвижных платиноидов Pd группы в составе выплавляемого базальтового расплава. Получены новые данные о минералах благородных металлов в составе первичных и вторичных ассоциаций хромититов.

Ключевые слова: Полярный Урал, офиолиты, Войкаро-Сыньинский массив, хромититы, минералы платиновой группы, химический состав, генезис

DOI: 10.31857/S0869605525010032, **EDN:** FSNCYX

ВВЕДЕНИЕ

Уральский пояс альпинотипных ультрамафитов, сложенный цепочкой отдельных различных по размеру массивов, имеет протяженность около 2000 км и площадь выходов пород более 15000 км². Полярноуральская его часть имеет протяженность около 300 км и площадь выходов более 3000 км² и характеризуется хорошей обнаженностью массивов.

Войкаро-Сыньинский массив является самым крупным массивом (~2000 км²) на Полярном Урале. Он непрерывно прослеживается с севера на юг на ~200 км при ширине от 1 до 6 км в пережимах и от 10 до 18 км в широкой части (рис. 1). По современным представлениям массив является частью офиолитового аллохтона в системе

деформированного пакета пластин докембрийского и палеозойского возраста, надвинутых с востока на край Восточно-Европейской платформы (Вахрушева и др., 2017). Ранее полученные данные указывают, что этот процесс произошел около 397 млн лет назад (Edwards, Wasserburg, 1985). По данным Г. Н. Савельевой, породы офиолитовой ассоциации Войкаро-Сыньинского массива являются производными депплетирующей мантии, сходной с древним веществом срединных океанических хребтов, отделившимися от нее более 1.5 млрд лет назад (Савельева, 1987).

Исследование Войкаро-Сыньинского массива на Полярном Урале ведется с 1930-х гг. В изучении его тектонического положения, петрологии и метаморфизма в разные годы принимали участие Ю. Е. Молдаванцев, Г. П. Софронов, А. П. Казак, В. Ф. Морковкина, Б. В. Перевозчиков, А. А. Савельев, Г. Н. Савельева, А. В. Соболев, А. К. Афанасьев, А. Б. Макеев, А. И. Гончаренко, А. И. Чернышов, А. А. Ефимов, В. Р. Шмелев, С. А. Щербаков, С. Г. Самыгин, В. Г. Батанова, В. Н. Пучков, Р. Г. Язева и др. геологи. Благодаря их работам сложилось современное представление о структурном положении, геологическом строении и вещественном составе массива. Однако, несмотря на высокую степень изученности данного объекта, исследование состава его платинометаллической минерализации является еще относительно молодым и актуальным направлением, освещенным небольшим числом публикаций (Аникина, 1995; Аникина и др., 1993; Лазыко и др., 1981; Макеев, Брянчанинова, 1999; Кузнецов и др., 2004; Шайбеков и др., 2015). обстоятельный обзор по платиноносности Войкаро-Сыньинского массива был сделан Л. И. Гурской с соавторами, которые обобщили весь накопленный материал по платиноносности Полярноуральского региона за период 1992—2002 гг. (Гурская и др., 2004). Акцессорная платинометаллическая минерализация обнаружена во всех структурных типах хромититов, но в повышенных количествах — в густоокрапленных и сплошных разновидностях. Предшественниками выделено два основных типа коренной платинометаллической минерализации. Первый тип, преобладающий, связан с высокоглиноземистыми хромититами, ассоциирующими с гарцбургитами с низкой (менее 10 %) долей дунитов: наряду с платиноидами Ir—Os—Ru специализации характерным здесь является присутствие значимого количества минералов Pt. Второй тип приурочен к высокохромистым рудам, связанным с крупными телами дунитов, и представлен преимущественно тугоплавкими платиноидами Ir, Os и Ru.

В глиноземистых рудах предшественниками были установлены осмиевый лаурит (Ru, Os) S_2 и неназванные сульфиды, близкие по составу к (Ni, Ir, Fe, Rh, Cu)S и (Cu, Ni, Os, Fe) S_6 . Позднее первый из этих неназванных сульфидов получил название куваевит (Ir $_5$ Ni $_{10}$ S $_{16}$) и был официально утвержден Международной минералогической ассоциацией (ИМА) (Барков и др., 2022). Второй, очевидно, по составу соответствует Os-содержащему моносульфидному твердому раствору Mss (Толстых, 2004).

Оруденение высокохромистого типа характеризуется более сложной платиновой минерализацией, включающей лаурит переменного состава (Ru, Os, Ir) S_2 , эрлихманит Os S_2 , купроиридсит (Cu, Fe)(Ir, Rh) $_2$ S $_4$ (?), куваевит (Ir $_5$ Ni $_{10}$ S $_{16}$), а также сульфоарсениды и арсениды платиновых металлов (ирарсит IrAsS, руарсит RuAsS, руарсенит RuAs, холлингвортит RhAsS и единичные находки сперрилита PtAs $_2$).

В монографии Л. И. Гурской с соавторами (Гурская и др., 2004) также отмечается выявленный относительно недавно (в 2002 г. при проведении геолого-съёмочных работ ГДП-200), третий тип платинометаллической минерализации. Он характерен для метаморфизованных высокожелезистых вкрапленных хромитовых руд, локализованных в дунит-верлит-клинопироксенит-габбровом комплексе в северо-восточной части массива и представлен медно-золото-платино-палладиевым оруденением Озерное (Кузнецов и др., 2004; Кузнецов и др., 2007; Пыстин и др., 2012). Наряду с сульфидами меди и группой интерметаллидов Au—Cu, Au—Pd—Cu и Au—Ag, здесь диагностирован целый ряд новых для региона минеральных фаз платиноидов Pt и Pd (самородная платина Pt, железистая платина (Pt $_{0.72}$ Fe $_{0.28}$), брэггит PdPt $_3$ S $_4$, высокоцит PdS, сперрилит

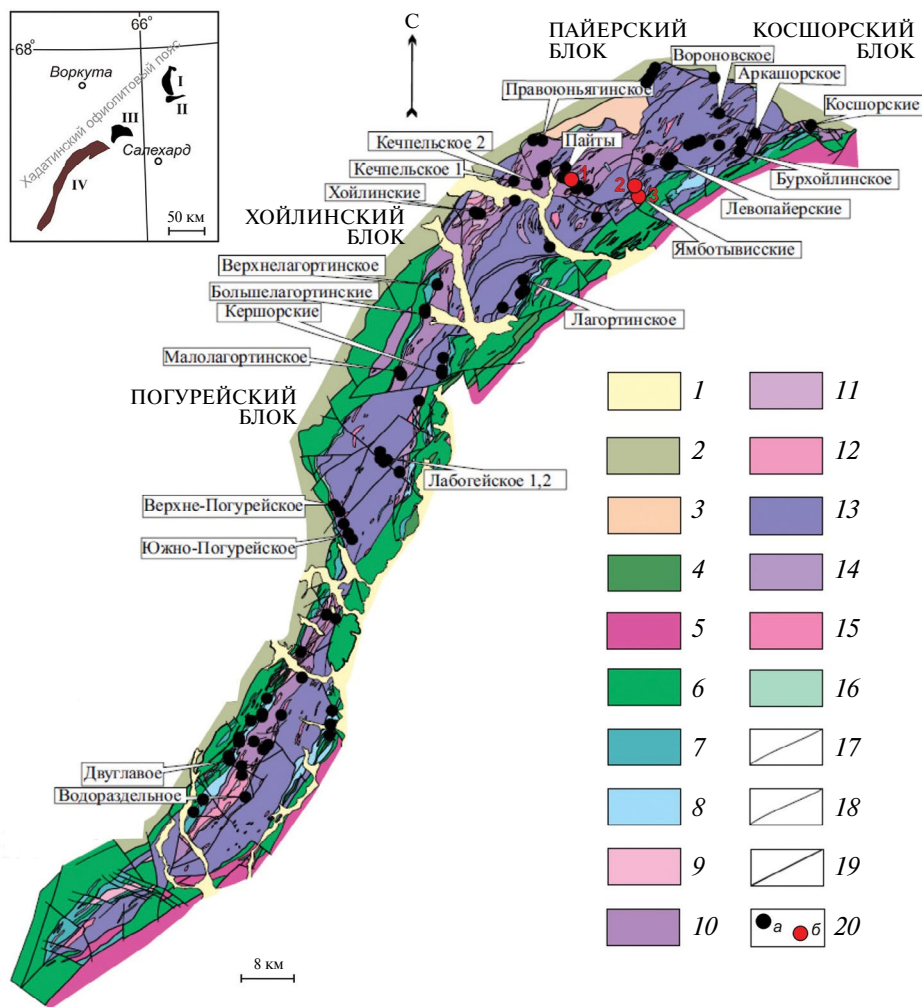


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Войкаро-Сынынского массива (Никольская и др., 2021), с редакцией авторов: 1 — четвертичные отложения; 2 — палеозойские вулканогенно-осадочные комплексы нерасчлененные; 3 — протерозойские метаморфические комплексы нерасчлененные; 4–16 — Войкаро-Райизский офиолитовый комплекс: 4 — дайки долеритов; 5 — кварцевые диориты; 6–9 — дунит-верлит-клинопироксеновый структурно-вещественный комплекс (СВК): 6 — габбро, метагаббро; 7 — дуниты, верлиты, клинопироксены нерасчлененные; 8 — верлиты и дуниты нерасчлененные; 9 — дуниты; 10–12 — дунит-гарцбургитовый СВК: 10 — истощенные гарцбургиты с дунитовой составляющей <10%; 11 — истощенные гарцбургиты с дунитовой составляющей 10–30%; 12 — дуниты с хромистым хромшпинелидом; 13–15 — гарцбургитовый СВК: 13 — неистощенные гарцбургиты с дунитовой составляющей <10%; 14 — неистощенные гарцбургиты с дунитовой составляющей 10–30%; 15 — дуниты с глиноземистым хромшпинелидом; 16 — серпентиниты; 17 — геологические границы; 18 — разрывные нарушения; 19 — надвиги; 20 — рудопроявления хромовых руд: а — выявленные в границах массива, б — изученные в настоящей работе (1 — Пайтовское, 2 — № 118, 3 — Морковкинское). На врезке схема расположения Войкаро-Сынынского массива в структуре Полярного Урала. Ультрамафитовые массивы: I — Сым-Кей, II — Харчерузский, III — Рай-Из, IV — Войкаро-Сынынский.

Fig. 1. Schematic geological map of the Voykar-Syninsky massif (Nikolskaya et al., 2021), with additions by the authors: 1 — Quaternary deposits; 2 — Paleozoic volcanic-sedimentary complexes, undivided; 3 — Proterozoic metamorphic complexes, undivided; 4–16 — Voykar-Rai-Iz ophiolite complex: 4 — dolerite dikes; 5 — quartz diorites; 6–9 — dunite-wehrlite-clinopyroxenite structural-material complex (SMC): 6 — gabbro, metagabbro; 7 — undivided dunites, wehrlites, clinopyroxenites; 8 — undivided wehrlites and dunites; 9 — dunites; 10–12 — dunite-harzburgite SMC: 10 — depleted harzburgites with dunite component; 11 — depleted harzburgites with dunite component of 10–30%; 12 — dunites with chromium chromspinelides; 13–15 — harzburgite SMC: 13 — undepleted harzburgites with dunite component <10%; 14 — undepleted harzburgites with dunite component of 10–30%; 15 — dunites with

PtAs₂, винцентит Pd₃As, арсенопалладинит или стиллуотерит Pd₈As₃, палладоарсенид Pd₂As, маякит PdNiAs, атенеит Pd₂(As_{0.75}Hg_{0.25}), изомертит Pd₁₁Sb₂As₂, мончеит PtTe₂, меренскит PdTe₂, котульскит PdTe, майченерит PdBiTe, соболевскит PdBi, фрудит PdBi₂, мертиит Pd₈Sb_{2.5}As_{0.5}, стибиопалладинит Pd₅Sb₂), а тугоплавкие платиноиды (Ru, Os и Ir) играют резко подчиненную роль и концентрируются преимущественно в лауриите. К настоящему моменту данный третий тип платинометальной минерализации также обнаружен в других рудопоявлениях Латоргинско-Кершорской площади Войкаро-Сыньинского массива, находящейся южнее Озерного рудопоявления (Викентьев и др., 2023; Кузнецов и др., 2013; Шайбеков и др., 2015).

Настоящая работа направлена на изучение особенностей распределения платиноидов и их минеральных форм в высокоглиноземистых хромититах Морковкинского и № 118 рудопоявлений и высокохромистых хромититах Пайтовского рудопоявления, расположенных в северной части исследуемого Войкаро-Сыньинского массива (рис. 1). По имеющейся у авторов информации, в первых двух рудопоявлениях акцессорная платинометальная минерализация охарактеризована впервые. Это имеет большой практический интерес для разработки критериев поиска коренной платиноидной минерализации в альпинотипных ультрамафитах офиолитовых комплексов.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

По современным представлениям Войкаро-Сыньинский массив сложен породами гарцбургитового, дунит-гарцбургитового и дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового структурно-вещественных комплексов (Перевозчиков, 2000) (рис. 1).

Гарцбургитовый комплекс является преобладающим, занимая до 70 % площади массива. Он сложен гарцбургитами с 20—35 % ортопироксена (преимущественно). При этом дуниты наблюдаются в виде прожилково-жильных либо субизометричных обособлений среди гарцбургитов. Также в этом комплексе отмечаются антигорит-оливиновые породы (войкариты). В гарцбургитовом комплексе выявлены жильные тела хромитовых руд, которые сложены высокоглиноземистым хромшпинелидом. На локальных участках среди гарцбургитов встречаются реликты в разной степени истощенных лерцолитов, которые, вероятно, представляют собой фрагменты реликтов исходного мантийного субстрата, за счет которого шло формирование гарцбургитов. Лерцолиты и гарцбургиты, являющиеся наиболее ранними образованиями, постоянно обнаруживают следы высокотемпературных пластических деформаций.

Дунит-гарцбургитовый комплекс занимает около 20 % площади массива. В его строении выделяются две ассоциации пород: ранняя, представленная слабо истощенными полосчатыми гарцбургитами, содержащими до 25 % ортопироксена, и поздняя — с сильно истощенными гарцбургитами с содержанием ортопироксена <15 %, а также дунитами, жильными пироксенитами и хромитовыми рудами с высокохромистой шпинелью. Морфология и размеры дунитовых тел более разнообразны по сравнению с таковыми в гарцбургитовом комплексе. Их размеры варьируют по ширине от десятков до 1000 м, а по длине — от сотен метров до 3—4 км. Количество дунитов в гарцбургитах весьма изменчиво и варьирует от 5—10 до 30 % и более.

Дуниты, гарцбургиты и лерцолиты из первых двух комплексов обнаруживают устойчивый химический и минеральный состав. Гарцбургиты и лерцолиты характеризуются высокой магнезиальностью (41.1—42.4 и 41.6—44.0 мас. % соответственно), низким содержанием Al₂O₃ (0.7—1.6 мас. %), слабо варьирующей железистостью (8.0—10.1 мас. %) и содержанием Cr₂O₃ (0.3—0.5 мас. %), практически полным отсутствием щелочных

aluminous chromospinelides; 16 — serpentinites; 17 — geological boundaries; 18 — discontinuities; 19 — thrusts; 20 — ore occurrences of chrome ores; a — identified within boundaries of massif, b — studied in this work (1 — Paitovskoe, 2 — No. 118, 3 — Morkovkinskoe). The inset shows diagram of the location of the Voykar-Synya massif in structure of the Polar Urals. Ultramafic massifs: I — Syum-Keu, II — Kharcheruzsky, III — Rai-Iz, IV — Voykar-Synya.

компонентов и титана. При этом гарцбургиты отличаются от лерцолитов более низким содержанием СаО (0.5—1.0 и 1.1—2.6 мас. % соответственно). Дуниты характеризуются более широкими вариациями в содержании железа (7.0—11.4 мас. %, самое низкое содержание этого элемента отмечается в пегматоидных разновидностях) и несколько большим содержанием Cr_2O_3 (0.3—0.8 мас. %), что, очевидно, обусловлено более высокой хромистостью входящего в их состав аксессуарного хромшпинелида (Гурская и др., 2004).

Дунит-верлит-клинопироксенит-габбровый («полосчатый») комплекс занимает около 10 % площади ультрамафитов вдоль северо-западного и юго-восточного контактов массива. В породах комплекса сохраняются реликтовые структуры более ранних мантийных ультрамафитов и наследуется состав аксессуарной и рудной хромшпинели гарцбургитового и дунит-гарцбургитового комплексов (Перевозчиков, 1995). В строении комплекса преобладают краевые дуниты, к которым приурочено бедновкрапленное оруденение с высокохромистой шпинелью, повышенной железистости, а также верлиты, клинопироксениты и апогаббровые амфиболиты. Местами существенную роль в разрезе приобретают троктолиты, что нередко сопровождается полным исчезновением верлитов и клинопироксенитов.

Формирование выделенных структурно-вещественных комплексов в настоящее время трактуется в рамках двухэтапной модели: 1) глубинная эволюция вещества верхней мантии; 2) магматический этап, более поздний, связанный с внедрением фракционированной базальтовой магмы (Гурская и др., 2004; Савельева, 1987; Перевозчиков, 2009).

Согласно первой модели, на ранней стадии в условиях срединно-океанического хребта происходило обеднение лерцолитов базальтоидными компонентами с формированием значительных масс неистощенных гарцбургитов с низкохромистыми рудами глиноземистого типа, а на поздней стадии уже в условиях островной дуги образовались дуниты и истощенные гарцбургиты с высокохромистыми рудами. На первой стадии (ранней) процессы породо- и рудообразования сопровождались высокотемпературным течением мантийного материала и незначительным выплавлением из него базальтового расплава. Очевидно, этот процесс был неравномерным в пространстве, что привело к сохранению среди гарцбургитов реликтовых тел относительно слабо истощенных лерцолитов. Вторая стадия (поздняя) ознаменовалась сжатием гарцбургитов в крупные желобовидные складки-синформы и развитием линейных зон сколово-пластических деформаций (Шербаков, 1990). Размеры складчатых структур с зонами сколово-пластических деформаций достигают 10 км. Такие зоны характеризовались локальным падением давления, в результате чего происходило плавление ультрамафитов. Именно на второй стадии в результате снижения давления в зонах сколово-пластических деформаций при сохранении высоких мантийных температур и образовалась комплементарная серия, состоящая из истощенных гарцбургитов, с одной стороны, и дунитов, и высокохромистых руд — с другой.

Дунит-верлит-клинопироксенит-габбровый комплекс массива представляет собой более позднее образование, чем гарцбургитовый и дунит-гарцбургитовый. По мнению Г. Н. Савельевой, «полосчатый» комплекс сложен магматическими (значительная часть разреза) и метасоматическими породами (Савельева, 1987). Магматические породы представлены дунитами, верлитами и клинопироксенитами (ранние порции фракционирования базальтовой магмы) и габброноритами (поздние порции, в ходе котектической кристаллизации дифференцированного расплава, состав которого близок глиноземистому толеиту). Часть верлитов, клинопироксенитов и плагиоклазоливин-клинопироксеновых пород представляет собой реакционные образования на границе гарцбургитов и габбрового расплава.

С Войкаро-Сыньинским массивом связано более двухсот проявлений и точек минерализации хромитовых руд, локализованных преимущественно в гарцбургитовом и дунит-гарцбургитовом комплексах (Гурская и др., 2004). В породах дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового «полосчатого» комплекса хромитовое оруденение распространено незначительно. Преобладающими являются руды высокоглиноземистого

магнезиального типа, пространственно связанные с породами гарцбургитового комплекса, и, в меньшей степени — руды высокохромистого магнезиального типа, в основном приуроченные к дунитам в составе дунит-гарцбургитового комплекса (Перевозчиков и др., 2000). Общие прогнозные ресурсы хромитовых руд всего массива оцениваются в 460 млн т (Овечкин, 1997). С «полосчатым» комплексом массива связаны Озерное и Василиновское Au–Pt–Pd рудопроявления (Викентьев и др., 2023; Кузнецов и др., 2007; Шайбеков и др., 2015).

В настоящей работе хромититовые руды высокоглиноземистого магнезиального типа изучены на примере рудопроявлений № 118 и Морковкинское, а руды высокохромистого магнезиального типа — на примере рудопроявления Пайтовское.

Рудопроявления № 118 и Морковкинское локализованы в апогарцбургитах гарцбургитового комплекса с дунитовой составляющей до 30 %. Они представлены серией рудных тел линзовидной формы, длиной 12—40 м и мощностью от 0.6 до 3.0, реже 12 м, которые окружены дунитовой оторочкой, мощностью от 10—15 см до первых метров. Структура хромититов изменяется от средне- до густо-вкрапленной. На рудопроявлении № 118 развиты густо-вкрапленные до сплошных хромититы массивной текстуры. Для Морковкинского рудопроявления характерны нодулярные хромититы (рис. 2, а–в). Нодули имеют форму искаженных

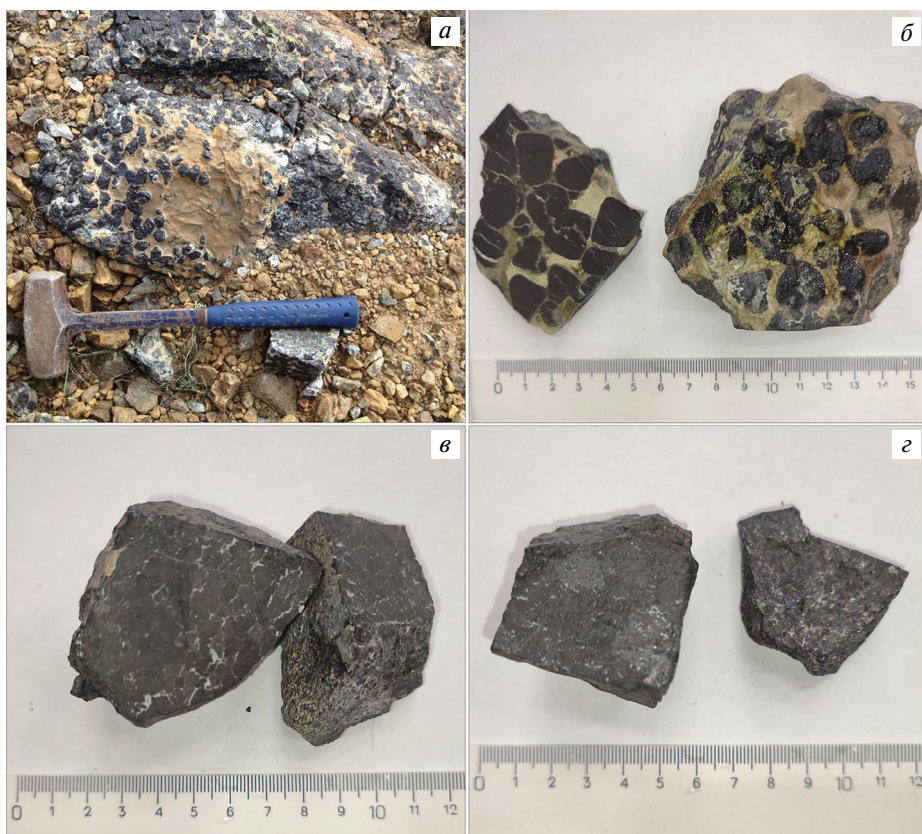


Рис. 2. Образцы высокоглиноземистых хромититов из рудопроявлений Морковкинское (а, б) и № 118 (в) и высокохромистых хромититов из рудопроявления Пайтовское (г) Войкаро-Сыньинского массива.

Fig. 2. Samples of high-alumina chromitites from the Morkovkinskoe (a, b) and No. 118 (v) and high-chromium chromitites from the Paitovskoe ore occurrence (z) of the Voykar-Synya massif.

октаэдров со скругленными гранями и ребрами и диаметр в среднем около 1.5 см. Рудообразующие хромшпинелиды имеют высокоглиноземистый маложелезистый низкохромистый состав (Al_2O_3 25.0—28.4, Cr_2O_3 38.3—44.0 и FeO 13.7—15.2 мас.%), соответствующий преимущественно магнезиальным алюмохромиту и реже — хром-пикотиту (табл. 1, рис. 3).

Рудопоявление *Пайтовское* находится висячем боку апикальной части крупного дунитового тела (300×1600 м), погружающегося в северном направлении под углом от 5 до 30° . Оно объединяет восемнадцать рудных линзовидных тел, два из которых сложены богатыми рудами (густовкрапленными и сплошными с массивной текстурой) (рис. 2, з), остальные — редко- и убоговкрапленными. Рудообразующие хромшпинелиды имеют высокохромистый маложелезистый низкоглиноземистый состав (Al_2O_3 10.9—12.9, Cr_2O_3 55.1—58.0 и FeO 13.4—14.1 мас.%), соответствующий субферрихромиту, алюмохромиту или магнезиальному хромиту (табл. 1, рис. 3).

Интерстиции между хромшпинелидами «залечены» агрегатом лизардита, нередко с сохранением реликтовых фрагментов зерен оливина. Помимо диагностированной платинометальной минерализации, в зернах хромшпинелидов и в интерстициях отмечаются акцессорные Fe—Cu—Ni сульфиды (пентландит, миллерит, хизлевудит и, значительно реже — халькозин, пирит, галенит и сфалерит), в составе которых (за исключением галенита и сфалерита) также обнаружены включения МПГ (табл. 2).

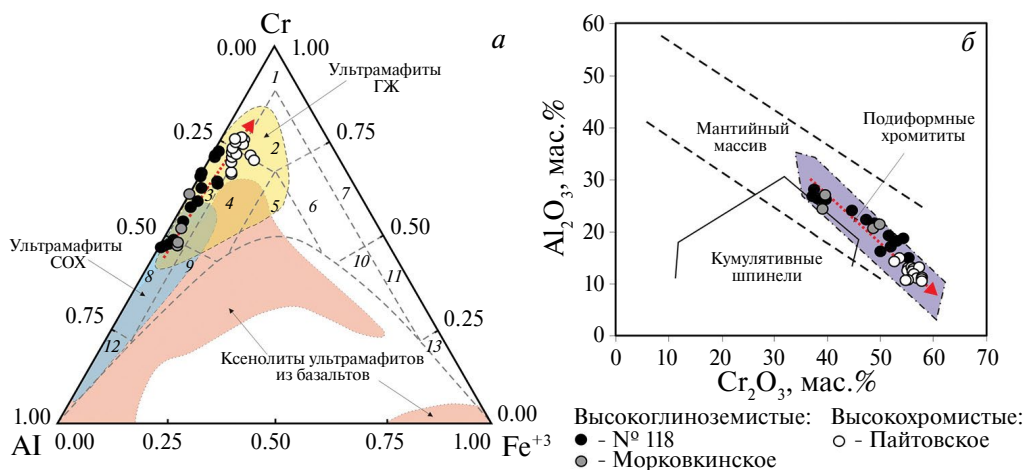


Рис. 3. Состав рудных хромшпинелидов из хромититов северной части Войкаро-Сынынского массива: *a* — на тройной классификационной диаграмме Н. В. Павлова (Павлов, 1949): 1 — хромит, 2 — субферрихромит, 3 — алюмохромит, 4 — субферриалюмохромит, 5 — ферриалюмохромит, 6 — субалюмоферрихромит, 7 — феррихромит, 8 — хромпикотит, 9 — субферрихромпикотит, 10 — субалюмохроммагнетит, 11 — хроммагнетит, 12 — пикотит, 13 — магнетит. Нанесены геодинамические обстановки формирования по данным (Barnes, Roeder, 2001); *б* — на бинарной диаграмме, отражающей происхождение рудных хромшпинелидов и их тип (Ghazi et al., 2011).

Fig. 3. Composition of ore chrome-spinels from chromitites of northern part of the Voikar-Synya massif: *a* — on triple classification diagram of N. V. Pavlov (Pavlov, 1949): 1 — chromite, 2 — subferrichromite, 3 — aluminochromite, 4 — subferrialuminochromite, 5 — ferrialuminochromite, 6 — subalumoferrichromite, 7 — ferrichromite, 8 — chrompicotite, 9 — subferrichrompicotite, 10 — subalumochrommagnetite, 11 — chrommagnetite, 12 — picotite, 13 — magnetite. Geodynamic settings of formation according to data of (Barnes, Roeder, 2001) are plotted; *б* — on binary diagram reflecting origin of ore chrome-spinels and their type (Ghazi et al., 2011).

Таблица 1. Химический состав хромпинелидов (мас. %), содержащих включения МПГ, из хромититов Войкаро-Сыньюнского массива
Table 1. Chemical composition of chromspinelides (wt %), containing PGM inclusions from chromitites of the Voykar-Synua massif

№ п/п	Тип руды	Образец	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO _{tot}	TiO ₂	V ₂ O ₅	Сумма	Mg	Al	Cr	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ti	V	Cr#	Fe ³⁺ #	f
Рудопроявление № 118																			
1	Высокоглиноземистые хромититы	X-1507-19-225	14.60	25.63	43.56	15.23	0.20	0.20	99.42	0.66	0.91	1.04	0.35	0.04	н.о.	н.о.	0.53	0.10	0.35
2		X-1507-19-331	15.21	27.82	41.04	14.72	0.16	0.26	99.21	0.68	0.99	0.98	0.33	0.04	н.о.	0.01	0.50	0.11	0.32
3		X-1507-19-364	15.11	26.08	43.96	14.81	0.14	0.24	100.34	0.68	0.93	1.05	0.33	0.04	н.о.	н.о.	0.53	0.10	0.33
4		X-1507-19-392	15.72	28.30	40.68	14.50	0.22	0.20	99.62	0.71	1.01	0.97	0.32	0.05	н.о.	н.о.	0.49	0.14	0.31
5		X-1507-19-399	15.92	28.31	40.54	13.78	0.26	0.24	99.05	0.72	1.01	0.97	0.30	0.04	0.01	н.о.	0.49	0.12	0.30
6		X-1507-21-194	15.88	27.93	40.98	14.32	0.28	0.20	99.59	0.71	0.99	0.98	0.31	0.05	0.01	н.о.	0.50	0.14	0.30
7		X-1507-21-202	15.85	27.73	40.87	14.34	0.28	0.20	99.27	0.71	0.98	0.97	0.31	0.05	0.01	н.о.	0.50	0.15	0.30
8		X-1507-21-205	15.99	28.18	40.60	13.87	0.28	0.21	99.13	0.72	1.00	0.97	0.30	0.05	0.01	н.о.	0.49	0.13	0.30
9		X-1507-21-209	16.12	28.10	41.69	14.38	0.31	0.20	100.80	0.72	1.00	0.99	0.31	0.05	0.01	н.о.	0.50	0.14	0.30
Рудопроявление Морковинское																			
10	Высокоглиноземистые хромититы	ЯМ-1-71	15.73	27.72	39.86	14.99	0.25	0.18	98.73	0.71	0.98	0.95	0.31	0.07	0.01	н.о.	0.49	0.19	0.30
11		ЯМ-2-55	16.20	28.70	40.03	14.96	0.25	0.26	100.40	0.73	1.02	0.95	0.31	0.07	0.01	0.01	0.48	0.19	0.30
12		ЯМ-2-56	16.71	30.13	38.33	14.45	0.26	0.19	100.07	0.75	1.07	0.91	0.29	0.07	0.01	н.о.	0.46	0.20	0.28
13		ЯМ-2-59	16.43	28.20	39.45	14.33	0.26	н.о.	98.67	0.74	1.00	0.94	0.28	0.08	0.01	н.о.	0.48	0.21	0.28
Рудопроявление Пайтовское																			
14	Высокохромистые хромититы	X-1311-1-135	15.62	12.82	56.06	14.12	0.30	н.о.	98.92	0.70	0.46	1.34	0.26	0.10	0.01	н.о.	0.75	0.28	0.27
15		X-1311-1-142	15.38	12.64	55.95	13.75	0.33	н.о.	98.05	0.69	0.45	1.33	0.26	0.09	0.01	н.о.	0.75	0.25	0.27
16		X-1311-1-155	15.58	12.69	56.16	13.75	0.27	н.о.	98.45	0.70	0.45	1.34	0.25	0.09	0.01	н.о.	0.75	0.27	0.27
17		X-1311-1-160	15.64	12.71	55.79	13.70	0.35	н.о.	98.19	0.70	0.45	1.33	0.25	0.09	0.01	н.о.	0.75	0.27	0.26
18		X-1311-1-163	15.91	12.88	55.69	13.77	0.33	н.о.	98.58	0.71	0.46	1.33	0.24	0.10	0.01	н.о.	0.74	0.30	0.25
19		X-1311-2-196	15.30	10.88	57.65	14.20	0.27	н.о.	98.30	0.69	0.39	1.37	0.26	0.10	0.01	н.о.	0.78	0.28	0.27
20		X-1311-2-207	15.82	12.76	56.13	13.81	0.30	н.о.	98.82	0.71	0.45	1.34	0.25	0.10	0.01	н.о.	0.75	0.28	0.26
21		X-1311-2-220	15.63	10.99	58.56	13.59	0.23	н.о.	99.00	0.70	0.39	1.40	0.25	0.09	0.01	н.о.	0.78	0.27	0.26
22		X-1311-3-182	15.65	12.68	56.81	13.31	0.28	0.13	98.87	0.70	0.45	1.35	0.25	0.08	0.01	н.о.	0.75	0.24	0.27
23		X-1311-3-191	15.75	12.80	56.60	14.14	0.30	н.о.	99.58	0.71	0.45	1.35	0.26	0.10	0.01	н.о.	0.75	0.28	0.27
24		X-1311-3-202	15.40	12.77	56.14	13.52	0.29	н.о.	98.12	0.69	0.45	1.34	0.26	0.08	0.01	н.о.	0.75	0.24	0.27
25		X-1311-3-224	16.08	12.93	56.85	14.00	0.29	н.о.	100.15	0.72	0.46	1.35	0.25	0.10	0.01	н.о.	0.75	0.29	0.26

Примечание. Здесь и далее «н.о.» обозначает содержание элемента ниже предела обнаружения рентгеноспектрального микроанализа. Коэффициенты в формулах рассчитаны на 3 катиона. FeO_{tot} — суммарное железо. Расчет трех- и двухвалентного железа выполнялся по формулам: $FeO_3 = 52.832 \times [(FeO + MgO + MnO + NiO) - (Cr_2O_3 + Al_2O_3 + 2 \times TiO_2)] / 1000$ мол. кол. FeO = FeO_{tot} — 0.9 × Fe₂O₃ (Велинский и др., 1980). Cr# = Cr / (Cr + Al), Fe³⁺# = Fe³⁺ / (Fe³⁺ + Fe²⁺), f = Fe³⁺ / (Fe³⁺ + Mg).

Таблица 2. Химический состав аксессуарных Fe–Cu–Ni сульфидов (мас.%) из хромититов Войкаро-Сыньинского массива
Table 2. Chemical composition of accessory Fe–Cu–Ni sulfides (wt %) from chromitites of the Voykar-Synua massif

№ п/п	Тип руды	Образец	Fe	Co	Ni	Cu	S	As	Сумма	Формула	Обнаружение	Ассоциация
Высокоглиноземистые хромититы												
<i>Рудопровление № 118</i>												
Хизлевулит Ni ₃ S ₂												
1		X-1507/20-73	0.52	н.о.	71.86	н.о.	26.36	н.о.	98.74	(Ni _{1.98} Fe _{0.02}) $\Sigma_{3.00}$ S _{2.00}	CrSp	Полифазные зерна с миллеритом
2		X-1507/20-86	0.81	н.о.	72.77	н.о.	26.53	н.о.	100.11	(Ni _{1.00} Fe _{0.03}) $\Sigma_{3.03}$ S _{1.97}		Включения ирарсита и лаурига
3		X-1507/19-144	0.53	н.о.	72.93	н.о.	25.99	н.о.	99.45	(Ni _{1.06} Fe _{0.02}) $\Sigma_{3.08}$ S _{1.92}	CrSp/Srp	Стибиопалладинит
4		X-1507/19-165	1.55	н.о.	71.50	н.о.	26.55	н.о.	99.60	(Ni _{1.94} Fe _{0.07}) $\Sigma_{3.01}$ S _{1.99}		Стибиопалладинит, геверсит
5		X-1507/19-173	1.32	н.о.	71.04	н.о.	26.32	н.о.	98.68	(Ni _{1.98} Fe _{0.05}) $\Sigma_{3.00}$ S _{2.00}		Включения стибиопалладинита
6		X-1507/19-332	1.03	н.о.	72.47	н.о.	26.53	н.о.	100.03	(Ni _{1.98} Fe _{0.04}) $\Sigma_{3.02}$ S _{1.98}		
7		X-1507/19-333	0.74	н.о.	71.70	н.о.	27.01	н.о.	99.46	(Ni _{1.90} Fe _{0.03}) $\Sigma_{2.93}$ S _{2.07}	Srp	
8		X-1507/21-136	0.21	н.о.	72.71	н.о.	25.84	н.о.	98.76	(Ni _{1.07} Fe _{0.01}) $\Sigma_{3.08}$ S _{1.92}		
Миллерит NiS												
9		X-1507/20-75	0.62	н.о.	64.93	н.о.	33.75	н.о.	99.30	(Ni _{1.05} Fe _{0.01}) $\Sigma_{1.06}$ S _{0.94}		Полифазные зерна с хизлевулитом
10		X-1507/20-77	0.56	н.о.	64.56	н.о.	34.39	н.о.	99.50	(Ni _{1.00} Fe _{0.01}) $\Sigma_{1.03}$ S _{0.97}	CrSp	
11		X-1507/19-300	0.78	н.о.	63.71	н.о.	34.33	н.о.	98.82	(Ni _{1.01} Fe _{0.01}) $\Sigma_{1.02}$ S _{0.98}		–
12		X-1507/19-301	0.80	н.о.	65.72	н.о.	33.15	н.о.	99.67	(Ni _{1.08} Fe _{0.01}) $\Sigma_{1.09}$ S _{0.91}		
<i>Рудопровление Пайтовское</i>												
Пентландит (Ni, Fe, Co) ₉ S ₈												
13		X-1311/2-235	30.83	н.о.	34.81	н.о.	32.64	н.о.	98.29	(Ni _{4.66} Fe _{4.34}) $\Sigma_{9.00}$ S _{8.00}		–
14		X-1311/1-116	28.29	3.46	34.62	н.о.	32.84	0.48	99.69	(Ni _{4.58} Fe _{3.93} Co _{0.46}) $\Sigma_{8.97}$ (S _{7.95} As _{0.05}) $\Sigma_{8.03}$	CrSp	Полифазные зерна с миллеритом
15		X-1311/2-222	24.61	н.о.	42.70	н.о.	33.21	н.о.	100.52	(Ni _{3.62} Fe _{3.40}) $\Sigma_{9.02}$ S _{7.98}	CrSp/Srp	Включения ирарсита
16		X-1311/2-223	22.48	н.о.	44.01	н.о.	32.97	н.о.	99.46	(Ni _{3.83} Fe _{3.13}) $\Sigma_{8.96}$ S _{8.04}		
Миллерит NiS												
17		X-1311/2-216	3.12	н.о.	61.95	н.о.	34.29	н.о.	99.36	(Ni _{0.98} Fe _{0.05}) $\Sigma_{1.03}$ S _{0.97}	CrSp	Включения ирарсита
18		X-1311/2-217	3.43	н.о.	60.92	н.о.	34.28	н.о.	98.63	(Ni _{0.97} Fe _{0.06}) $\Sigma_{1.03}$ S _{0.97}		
Халькозин Cu ₂ S												
19		X-1311/3-210	н.о.	н.о.	0.26	79.10	19.07	н.о.	98.42	Cu _{2.09} S _{0.91}	CrSp	Включения холлингвортита
20		X-1311/3-211	н.о.	н.о.	0.45	79.03	20.03	н.о.	99.51	(Cu _{1.99} Ni _{0.01}) $\Sigma_{2.00}$ S _{1.00}		
Пирит FeS ₂												
21		X-1311/2-227	45.73	2.86	н.о.	н.о.	50.78	н.о.	99.37	(Fe _{0.03} Co _{0.06}) $\Sigma_{1.09}$ S _{1.91}	CrSp/Srp	Включения ирарсита
22		X-1311/2-227(1)	46.00	2.73	н.о.	н.о.	51.67	н.о.	100.40	(Fe _{0.02} Co _{0.06}) $\Sigma_{1.08}$ S _{1.92}		

Примечание. Пределы обнаружения составили, мас. %: Fe — 0.05, Co — 0.06, Ni — 0.05, Cu — 0.09, S — 0.07, As — 0.08. Обнаружение минерала: CrSp — в хром-шпинелиде, Srp — в серпентиновой интерстиции, CrSp/Srp — на границе хромшпинели и серпентиновой интерстиции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с задачами настоящего исследования был использован традиционный подход минераграфического изучения рудных минералов с определением химического состава фаз рентгеноспектральным микроанализом, с применением метода растровой электронной микроскопии (Reed, 2005). Последний метод включал изучение отдельных зерен и их агрегатов в полированных шлифах на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором UltimMax100 (Oxford Instruments). Перед исследованием из каждого из отобранных образцов пород (3 густовкрапленных крупнозернистых хромитита из рудопроявления № 118, 2 нодулярных хромитита из Морковкинского рудопроявления, 3 сплошных средне-крупнозернистых хромитита из Пайтовского рудопроявления) были изготовлены по три плоскопараллельных аншлифа толщиной 4—5 мм, с последующим напылением на их изучаемые поверхности слоя углерода толщиной 25—30 нм. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока пучка электронов 4.5 нА и времени накопления спектра в точке 60 с в режиме «Point&ID» (2000000 импульсов). Область генерации характеристического рентгеновского излучения — 1—2 мкм. В качестве стандартов для Ru, Os, Ir, Rh, Pt, Pd, Ni, Cu, Fe и Sb были применены чистые металлы, для S — пирит, для As — сперрилит, для Hg — HgTe. Используются аналитические линии: $L\alpha$ для Ru, Ir, Rh, Pt, Pd, Sb; $K\alpha$ для S, Fe, Ni, Cu, As; $M\alpha$ для Os, Hg. Обработка спектров производилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с применением специализированной математической программы обработки полученных рентгеновских данных TrueQ, позволяющей достоверно производить деконволюцию перекрывающихся линий рентгеновского спектра. Также с целью оценки правильности выполнения программным комплексом диагностики аналитических линий с участием Ru—As, Ru—Rh и Ir—Cu, дополнительно осуществлялась ручная проверка спектральных наложений других энергетических линий данных пар-элементов. Так, например, при диагностике содержания меди в самородном иридии, которое может «ложно» возникнуть за счет наложения линии $CuK\alpha$ и линий L-серии иридия, дополнительно производился анализ $CuL\alpha$, для которой наложения с энергетическими линиями других элементов не установлено.

Сокращением «н.о.» (не обнаружен) в таблицах химического состава минералов обозначены измерения ниже чувствительности микроанализа, которая при рентгеноспектральном микроанализе, как правило, не превышает первых сотых долей процента. Пределы обнаружения конкретных элементов для отдельных минеральных разновидностей для удобства приведены в примечаниях к таблицам.

Все исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск).

Полученные результаты подвергались статистической обработке, расчет эмпирических (кристаллохимических) формул обнаруженных минеральных фаз выполнен с использованием рекомендаций В. Г. Кривовичева и Ю. Л. Гульбина (Кривовичев, Гульбин, 2022). В связи с малыми размерами отдельных включений (до 1 мкм, в представленных таблицах такие анализы дополнительно обозначены символом «*») идентификация их химического состава выполнялась на основе суммарного химического состава, изучаемого МПГ и вмещающего его минерала (хромшпинелид, сульфид, серпентин), путем исключения из такого состава содержаний элементов, характерных для собственно минерала-«хозяина». При этом химический состав вмещающего минерала предварительно также диагностировался.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МПГ В ХРОМИТИТАХ МАССИВА¹

Непосредственным объектом изучения на обнаружение МПГ явились хромититы двух основных типов исследуемого массива: высокоглиноземистые и высокохромистые. Для исследования были привлечены густовкрапленные и сплошные (массивные) образцы хромитовой руды, относимые предыдущими исследователями к наиболее «продуктивным» на обнаружение данного типа минерализации (Гурская и др., 2004). Помимо этого, в высокоглиноземистом типе на примере Морковкинского рудопрооявления изучены нодулярные хромититы, как отдельная текстурная разновидность.

Минералы платиновой группы наблюдаются преимущественно в виде самостоятельных изолированных идиоморфных и гипидиоморфных микроскопических включений размером до 10 мкм, главным образом, внутри зерен хромшпинелидов, значительно реже — в силикатных (серпентин-хлоритовый агрегат) интерстициях между такими зернами.

В хромититах высокоглиноземистого типа выявлено 15 минеральных видов и разновидностей: самородный осмий, Ir-содержащий самородный осмий, хонгшиит PtCu, Pd–Pt–Fe твердый раствор (Pd, Pt, Fe), лаурит RuS₂, эрлихманит OsS₂, As-содержащий лаурит Ru(S, As)₂, ирарсит IrAsS, сперрилит PtAs₂, стибиопалладинит Pd₅Sb₂, геверсит PtSb₂, генкинит (Pt, Rh, Pd)₄Sb₃ и неназванные МПГ, близкие по составу к стехиометрии (Pd, Ni, Rh)₅AsSb, Pd₃Sb и (Ni, Rh, Pt)Sb (табл. 8). При этом полный набор указанных МПГ диагностирован только в рудопрооявлении № 118. В нодулярных хромититах Морковкинского рудопрооявления МПГ отмечаются более ограничено и обнаружены лишь в виде двух минеральных разновидностей: лаурита и ирарсита.

В хромититах Пайтовского рудопрооявления, относимых к высокохромистому типу, выделено 9 минеральных видов и разновидностей: Ir-содержащий осмий, иридий, лаурит и его As-содержащая разновидность, Ru–Os-содержащий пентландит (Ni, Fe, Ru, Os)₉S₈, куваевит (Ir, Rh)₅(Ni, Fe, Cu)₁₀S₁₆, неназванный сульфид ЭПГ с цветными металлами, близкий по стехиометрии формуле Me₂S₃ и, очевидно, относящийся к ЭПГ-содержащему Mss, ирарсит и холлингвортит RhAsS (табл. 8).

Отмечено, что минеральная ассоциация МПГ хромититов высокохромистого типа характеризуется преимущественно Os–Ir–Ru специализацией. Самородная платина и самородный палладий выявлены в единичных находках в составе сульфидов Me₂S₃ и наноагрегативных включений смеси изоферроплатины и Os–Ir сплава в хромшпинелиде. В хромититах высокоглиноземистого типа обнаружены МПГ как Os–Ir–Ru, так и Pt–Pd специализации. При этом последние диагностированы в виде 9 самостоятельных минеральных видов и разновидностей и представлены интерметаллидами, арсенидами и антимонидами (табл. 8).

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МПГ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Минералы самородных элементов. Данная группа представлена самородным осмием, Ir-содержащим самородным осмием, самородным иридием, хонгшиитом и высокотемпературным твердым раствором (Pd, Pt, Fe).

¹ Примечание редколлегии: Не подвергая сомнению основные выводы данной статьи, следует заметить, что поскольку размер большинства выделений МПГ в изученных рудах не превышает первых мкм, результаты их диагностики только по данным микрозондового анализа не могут рассматриваться как полностью корректные.

Самородный осмий диагностирован только в хромититах рудопроявления № 118. Он наблюдается только в серпентиновом агрегате интерстиций преимущественно в виде самостоятельных обособленных зерен размером до 1.5 мкм в ассоциации с самостоятельными зернами ирарсита и As-содержащего лаурита, формируя с ними «сыпь» микроскопических зерен, и, значительно реже, отмечается в виде полифазных включений с эрлихманитом (рис. 4, б). В большинстве случаев микроскопические размеры зерен минерала позволили оценить его состав только качественно. Однако в тех зернах, где самородный осмий охарактеризован количественно, химический состав обнаруживает относительную «стерильность» в отношении содержаний рутения и иридия, которые отмечаются не повсеместно до 3.0 и до 1.5 мас.% соответственно. Здесь же постоянно отмечается незначительная примесь железа (до 0.2 мас.%) и реже — никеля (до 0.6 мас.%) (табл. 3, рис. 5, а).

Iг-содержащий самородный осмий выявлен в хромититах обоих типов. В высокоглиноземистых хромититах он наблюдается в виде обособленных гипидиоморфных полифазных включений с лауритом в серпентиновом агрегате интерстиций. Размеры таких включений обычно не превышают 1.5 мкм (рис. 4, а). В химическом составе такого самородного осмия, помимо постоянной значимой примеси иридия (до 32.8 мас.%), постоянно отмечается незначительная примесь железа (до 0.3 мас.%) и редко — примесь рутения (до 2.3 мас.%), (табл. 3; рис. 5, а).

В высокохромистых хромититах Iг-содержащий самородный осмий обнаруживается в виде идиоморфных (с выраженной огранкой) или гипидиоморфных включений в идиоморфных зернах лаурита, капсулированного в зерна хромшпинелида. Размеры таких включений редко превышают 1 мкм (рис. 6, а—б). Иногда в химическом составе такого самородного осмия, помимо постоянной значимой примеси иридия (до 33.5 мас.%), отмечается примесь рутения (до 3.6 мас.%), никеля (до 2,4 мас.%), меди (до 1.1 мас.%) и железа (до 4.7 мас.%) (табл. 3; рис. 5, а).

Самородный иридий является редким минералом и диагностирован только на примере нескольких находок в хромититах Пайтовского рудопроявления. Он наблюдается в виде округлых микроскопических (размером до 0.5 мкм) включений в зернах заключенного в хромшпинелид лаурита и в основном оценен качественно по спектрам (рис. 6, в). Пересчетным путем, идентификация фазы выполнена только в двух наиболее крупных включениях. В химическом составе самородного иридия постоянно отмечаются примеси никеля (до 4.2 мас.%), меди (0.9 мас.%) и железа (до 1.7 мас.%), которые полностью отсутствуют в минерале-«буфере» (лаурите) (табл. 3; табл. 5, ан. 7).

Хонгшиит и высокотемпературный твердый раствор (Pd, Pt, Fe) относятся к числу редких находок, обнаружены только в хромититах рудопроявления № 118. Они вместе с арсенидами и антимонидами Pt и Pd наблюдаются в зонах трещиноватости или кавернозности, приуроченных к краевым железистым каймам преобразования зерен хромшпинелидов. Хонгшиит образует гипидиоморфные и неправильные полифазные включения с геверситом, достигающие размера до 5 мкм (рис. 7, ж—з). В его химическом составе постоянно обнаруживается примесь палладия (до 3.8 мас.%), никеля (до 0.9 мас.%) и железа (до 0.1 мас.%) (табл. 3).

Высокотемпературный твердый раствор (Pd, Pt, Fe) образует самостоятельные обособленные неправильные включения размером до 2.2 мкм, нередко рядом со стибипалладинитом (рис. 7, е). В его химическом составе постоянно отмечается незначительная примесь меди (до 0.7 мас.%) (табл. 3).

Помимо перечисленных выше МПГ, авторами внутри зерен хромшпинелидов Пайтовского рудопроявления обнаружено несколько микроскопических (размером до 1.5 мкм) включений Pt—Iг—Os—Fe состава (рис. 6, ж; табл. 3). Вероятно, последние являются наноагрегатом смеси изоферроплатины и Os—Iг сплава (?).

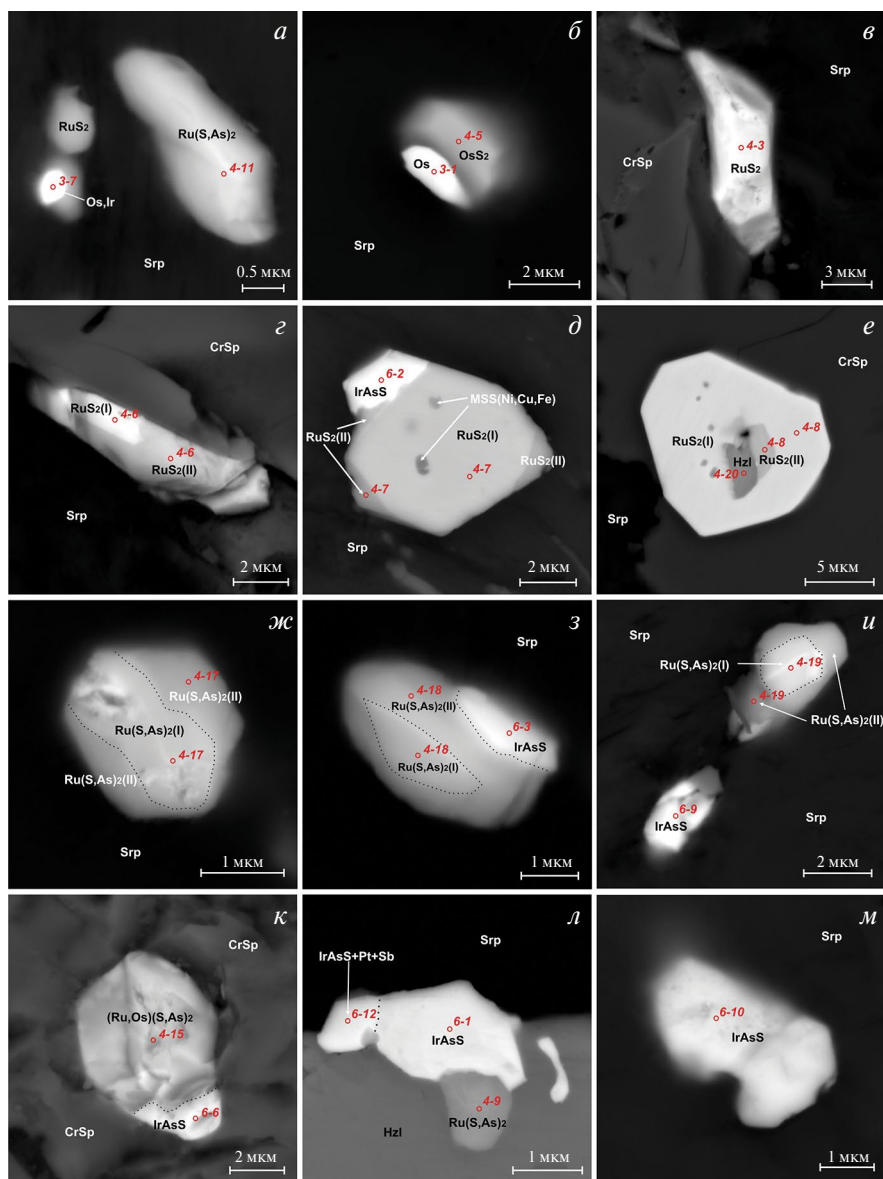


Рис. 4. Микрофотографии самородных элементов, сульфидов и сульфоарсенидов в изученных высокоглиноземистых хромитах северной части Войкаро-Сынынского массива (в режиме обратно-рассеянных электронов): *a* — ассоциация лаурита, As-содержащего лаурита (табл. 4, ан. 11) и Ir-содержащего осмия (табл. 3, ан. 7) в серпентиновой интерстиции; *б* — полифазное включение осмия (табл. 3, ан. 1) и эрлихманита (табл. 4, ан. 5) в серпентиновой интерстиции; *в* — гипидиоморфное зерно лаурита (табл. 4, ан. 3) на границе хромшпинелида и серпентинового агрегата; *г* — гипидиоморфное зональное зерно лаурита (табл. 4, ан. 6) на границе хромшпинелида и серпентинового агрегата; *д* — идиоморфное полифазное включение осмия (табл. 3, ан. 1) и ирарсита (табл. 6, ан. 2) в серпентиновой интерстиции; *е* — идиоморфное зональное зерно лаурита (табл. 4, ан. 8) с включением Ru—Os-содержащего хизлевудита (табл. 4, ан. 20) в краевой части зерна хромшпинелида; *ж* — зональный As-содержащий лаурит (табл. 4, ан. 17—19 соответственно) и ирарсит (табл. 6, ан. 3, 9) в силикатной интерстиции; *к* — гипидиоморфное полифазное включение мышьяк-содержащего лаурита (табл. 4, ан. 15) и ирарсита (табл. 6, ан. 6) в зерне хромшпинелида; *л* — полифазное включение As-содержащего лаурита (табл. 4, ан. 9), ирарсита (табл. 6, ан. 1) и Pt—Sb-содержащего ирарсита (табл. 6, ан. 12) на границе хизлевудита и серпентинового

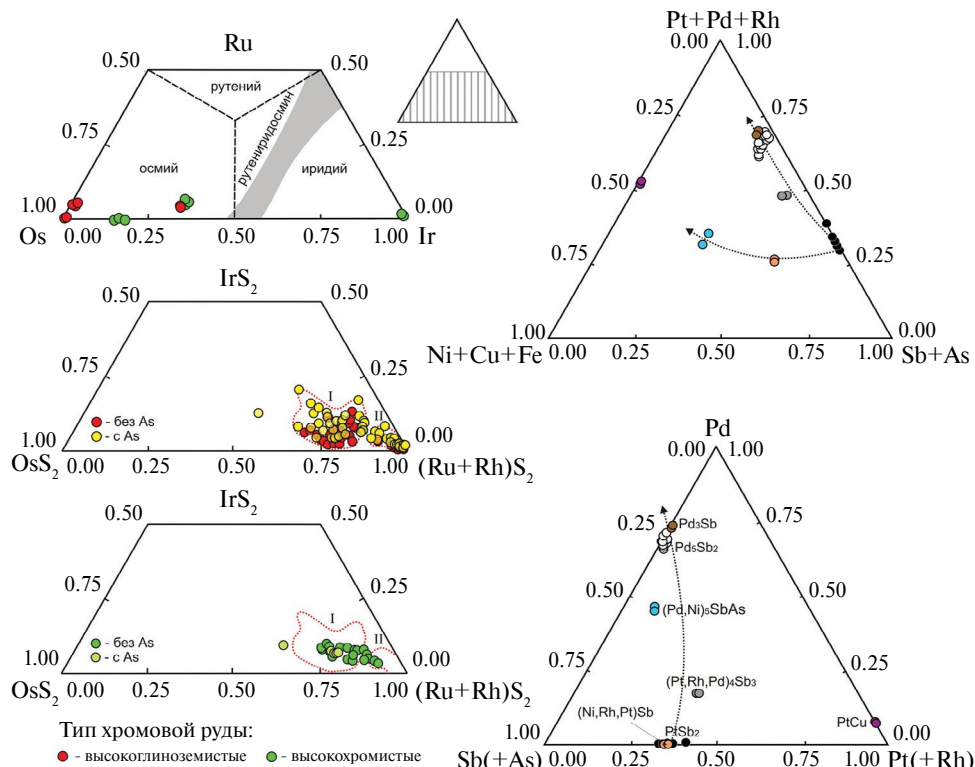


Рис. 5. Треугольные диаграммы для МПГ из хромититов Войкаро-Сыньинского массива: *a* — состав самородных осмия, иридия и рутения. Поле несмеси по (Harris, Cabri, 1991); *б*, *в* — состав минералов ряда лаурит—эрлихманит, в том числе их As-содержащих разновидностей. Выделенные области сульфидов соответствуют зональным зернам: I — центральная часть, II — краевая часть; *з*, *д* — состав интерметаллидов и антимонидов Pt и Pd в высокоглиноземистых хромититах рудопоявления № 118.

Fig. 5. Ternary diagrams for PGMs from chromitites of the Voykar-Synya massif: *a* — composition of native osmium, iridium and ruthenium. Immiscibility field according to (Harris, Cabri, 1991); *б*, *в* — composition of minerals of laurite—erlichmanite series, including arsenic-containing varieties. The highlighted areas of sulfides correspond to zonal grains: I — central part, II — marginal part; *з*, *д* — composition of intermetallics and antimonides of Pt and Pd in high-alumina chromitites of ore occurrence № 118.

агрегата; *м* — обособленное неправильное включение ирарсита (табл. 6, ан. 10) в серпентиновой интерстиции. Здесь и далее: CrSp — хромшпинелид; Hzl — хизлевудит; Srp — серпентин; RuS₂(I) — лаурит состава (Ru_{0.72–0.76}Os_{0.15–0.18}Ir_{0.03–0.07})S₂; RuS₂(II) — лаурит состава (Ru_{0.96–0.97}Os_{0.00–0.03}Ir_{0.01–0.02})S₂.

Fig. 4. Micrographs of native elements, sulfides and sulfarsenides in studied high-alumina chromitites of northern part of the Voikar-Synya massif (BSE mode): *a* — association of laurite, As-bearing laurite (Table 4, an. 11) and Ir-bearing osmium (Table 3, an. 7) in serpentine interstitium; *б* — polyphase inclusion of osmium (Table 3, an. 1) and erlichmanite (Table 4, an. 5) in serpentine interstitium; *в* — hypidiomorphic grain of laurite (Table 4, an. 3) at boundary of chromspinel and serpentine aggregate; *з* — hypidiomorphic zoned grain of laurite (Table 4, an. 6) at boundary of chromspinel and serpentine aggregate; *д* — euhedral polyphase inclusion of zonal laurite (Table 4, an. 7) and irarsite (Table 6, an. 2) in serpentine interstitium; *е* — euhedral zoned grain of laurite (Table 4, an. 8) with inclusion of Ru—Os-bearing heazlewoodite (Table 4, an. 20) in marginal part of chromspinel grain; *ж–и* — zonal As-bearing laurite (Table 4, an. 17–19, respectively) and irarsite (Table 6, an. 3, 9) in silicate interstitium; *к* — hypidiomorphic polyphase inclusion of arsenic-bearing laurite (Table 4, an. 15) and irarsite (Table 6, an. 6) in chromspinel grain; *л* — polyphase inclusion of As-bearing laurite (Table 4, an. 9), irarsite (Table 6, an. 1) and Pt—Sb-bearing irarsite (Table 6, an. 12) at boundary of heazlewoodite and serpentine aggregate; *м* — isolated irregular inclusion of irarsite (Table 6, an. 10) in serpentine interstitium. Hereinafter: CrSp — chromspinel; Hzl — heazlewoodite; Srp — serpentine; RuS₂(I) — laurite of composition (Ru_{0.72–0.76}Os_{0.15–0.18}Ir_{0.03–0.07})S₂; RuS₂(II) — laurite of composition (Ru_{0.96–0.97}Os_{0.00–0.03}Ir_{0.01–0.02})S₂.

Таблица 3. Химический состав минералов самородных ЭПГ (мас.%) из хромититов Войкар-Сынынского массива
Table 3. Chemical composition of minerals of native PGE (wt %) from chromitites of the Voykar-Synua massif

№ п/п	Образец	Ru	Os	Ir	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	Сумма	Формула
<i>Высокоглиноземистые хромититы</i>												
Самородный осмий												
1*	X-1507/19—360	н.о.	79.01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.12	0.36	н.о.	79.49	(Os _{0.98} Ni _{0.01} Fe _{0.01}) Σ 1.00
2*	X-1507/19—361	н.о.	78.85	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.06	0.49	н.о.	79.40	(Os _{0.98} Ni _{0.02}) Σ 1.00
3*	X-1507/21—150	2.23	76.63	1.22	н.о.	н.о.	н.о.	0.07	н.о.	н.о.	80.15	(Os _{0.93} Ru _{0.05} Ir _{0.02}) Σ 1.00
4*	X-1507/21—152	2.43	78.65	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.15	н.о.	н.о.	81.23	(Os _{0.94} Ru _{0.05} Fe _{0.01}) Σ 1.00
5	X-1507/21—164	3.00	95.86	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.10	н.о.	н.о.	98.95	(Os _{0.94} Ru _{0.06}) Σ 1.00
Ir-содержащий самородный осмий												
6	X-1507/19—275	н.о.	82.90	16.90	н.о.	н.о.	н.о.	0.32	н.о.	н.о.	100.12	(Os _{0.82} Ir _{0.17} Fe _{0.01}) Σ 1.00
7*	X-1507/19—276	н.о.	54.92	10.33	н.о.	н.о.	н.о.	0.22	н.о.	н.о.	65.47	(Os _{0.83} Ir _{0.16} Fe _{0.01}) Σ 1.00
8*	X-1507/21—155	1.77	49.13	25.18	н.о.	н.о.	н.о.	0.25	н.о.	н.о.	76.33	(Os _{0.63} Ir _{0.32} Ru _{0.04} Fe _{0.01}) Σ 1.00
Хонгшит (PtCu)												
9	X-1507/19—347	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	72.81	3.69	0.13	0.78	21.81	99.22	(Pt _{0.97} Fe _{0.01}) Σ 0.98 (Cu _{0.90} Pd _{0.09} Ni _{0.03}) Σ 1.02
10	X-1507/19—348	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	73.10	3.79	0.05	0.94	21.71	99.58	Pt _{0.98} (Cu _{0.89} Pd _{0.09} Ni _{0.04}) Σ 1.02
(Pd, Pt, Fe)												
11	X-1507/21—182	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	48.33	48.31	2.02	н.о.	0.22	98.88	(Pd _{0.62} Pt _{0.33} Fe _{0.05}) Σ 1.00
12	X-1507/21—183	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	46.09	48.49	2.96	н.о.	0.71	98.25	(Pd _{0.60} Pt _{0.31} Fe _{0.07} Cu _{0.02}) Σ 1.00
<i>Высокохромистые хромититы</i>												
Ir-содержащий самородный осмий												
13	X-1311/2—209	н.о.	85.13	14.57	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	99.70	(Os _{0.85} Ir _{0.15}) Σ 1.00
14*	X-1311/3—192	н.о.	31.85	6.93	н.о.	н.о.	н.о.	0.05	0.96	0.43	40.22	(Os _{0.74} Ir _{0.16} Ni _{0.07} Cu _{0.03}) Σ 1.00
15*	X-1311/3—193	н.о.	32.38	6.51	н.о.	н.о.	н.о.	1.96	0.59	0.11	41.55	(Os _{0.68} Ir _{0.14} Fe _{0.14} Ni _{0.04}) Σ 1.00
16*	X-1311/2—238	2.30	48.21	25.29	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	75.80	(Os _{0.62} Ir _{0.32} Ru _{0.06}) Σ 1.00
17*	X-1311/2—240	2.76	48.20	25.50	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	76.46	(Os _{0.61} Ir _{0.32} Ru _{0.07}) Σ 1.00
Самородный иридий												
18*	X-1311/1—146	н.о.	н.о.	53.92	1.17	н.о.	н.о.	0.80	1.89	0.42	58.20	(Ir _{0.82} Ni _{0.09} Fe _{0.04} Rh _{0.03} Cu _{0.02}) Σ 1.00
19*	X-1311/1—147	н.о.	н.о.	49.62	1.00	н.о.	н.о.	0.66	1.78	0.32	53.38	(Ir _{0.82} Ni _{0.10} Fe _{0.04} Rh _{0.03} Cu _{0.01}) Σ 1.00
Pt—Ir—Os—Fe (?)												
20*	X-1311/3—225	1.18	17.29	18.59	н.о.	32.25	н.о.	3.92	2.01	2.20	77.44	(Pt _{0.33} Ir _{0.19} Os _{0.18} Fe _{0.14} Ni _{0.07} Cu _{0.07} Ru _{0.02}) Σ 1.00
21*	X-1311/3—225(1)	1.13	17.54	21.00	н.о.	31.85	н.о.	3.78	2.00	2.12	79.42	(Pt _{0.32} Ir _{0.21} Os _{0.18} Fe _{0.13} Ni _{0.07} Cu _{0.07} Ru _{0.02}) Σ 1.00
22*	X-1311/3—228	1.29	20.66	28.11	н.о.	12.25	н.о.	0.91	0.55	0.59	64.36	(Ir _{0.40} Os _{0.30} Pt _{0.17} Fe _{0.04} Ru _{0.03} Ni _{0.03} Cu _{0.03}) Σ 1.00

Примечание. Пределы обнаружения составили, мас.%; Ru — 0.12, Os — 0.39, Ir — 0.36, Rh — 0.08, Pt — 0.20, Pd — 0.05, Ni — 0.06, Cu — 0.08.

Таблица 4. Химический состав сульфидов ЭПГ (мас. %) из высокоглиноземистых хромититов Войкаро-Сынынского массива
Table 4. Chemical composition of PGE sulfides (wt %) from high-alumina chromitites of the Voykar-Syuya massif

№ п/п	Образец	Ru	Os	Ir	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	S	As	Сумма	Формула
Дисульфиды лаурит (RuS ₂) — эрихманитового (OsS ₂) ряда														
Однородные зерна														
1	X-1507/19-272	43.54	14.46	5.62	н.о.	н.о.	н.о.	0.49	0.58	н.о.	34.81	н.о.	99.51	(Ru _{0.79} Os _{0.14} Ir _{0.05} Ni _{0.02} Fe _{0.02}) Σ 1.02S _{1.98}
2	ЯМ-1-58	39.99	18.64	4.58	н.о.	н.о.	н.о.	0.41	0.27	н.о.	35.01	н.о.	98.90	(Ru _{0.72} Os _{0.18} Ir _{0.04} Fe _{0.01} Ni _{0.01}) Σ 0.96S _{2.04}
3	X-1507/19-158	39.91	21.50	2.53	н.о.	н.о.	н.о.	0.30	0.49	н.о.	34.67	н.о.	99.40	(Ru _{0.73} Os _{0.21} Ir _{0.02} Ni _{0.02} Fe _{0.01}) Σ 0.99S _{2.01}
4	ЯМ-1-59	38.72	19.02	5.24	н.о.	н.о.	н.о.	0.40	0.36	н.о.	34.46	н.о.	98.20	(Ru _{0.71} Os _{0.19} Ir _{0.05} Fe _{0.01} Ni _{0.01}) Σ 0.97S _{2.03}
5*	X-1507/19-363	н.о.	54.58	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.20	1.41	н.о.	20.13	н.о.	76.32	(Os _{0.91} Ni _{1.08} Fe _{0.01}) Σ 1.00S _{2.00}
Зональные зерна														
6	X-1507/21-124 (Ц)	41.67	18.60	2.84	н.о.	н.о.	н.о.	0.39	0.58	н.о.	34.86	н.о.	98.94	(Ru _{0.76} Os _{0.18} Ir _{0.03} Ni _{0.02} Fe _{0.01}) Σ 1.00S _{2.00}
	X-1507/21-124 (К)	60.50	0.56	1.24	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.18	н.о.	37.12	н.о.	99.60	(Ru _{1.03} Ir _{0.01} Ni _{0.01}) Σ 1.05S _{1.95}
7	X-1507/19-188 (Ц)	39.68	16.04	7.09	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.62	0.99	35.17	н.о.	99.59	(Ru _{0.72} Os _{0.15} Ir _{0.07} Cu _{0.03} Ni _{0.02}) Σ 0.99S _{2.01}
	X-1507/19-188 (К)	56.66	3.38	1.75	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	37.60	н.о.	99.40	(Ru _{0.96} Os _{0.03} Ir _{0.01}) Σ 1.00S _{2.00}
	X-1507/21-118 (Ц)	57.34	2.82	1.68	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	37.37	н.о.	99.21	(Ru _{0.97} Os _{0.02} Ir _{0.02}) Σ 1.01S _{1.99}
8	X-1507/21-118 (К)	41.52	17.14	5.13	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.91	н.о.	98.69	(Ru _{0.75} Os _{0.17} Ir _{0.05}) Σ 0.97S _{2.03}
As-содержащие дисульфиды лаурит—эрихманитового ряда														
Однородные зерна														
9	X-1507/19-152	52.84	2.25	3.48	1.71	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.98	3.61	98.86	(Ru _{0.92} Ir _{0.03} Rh _{0.03} Os _{0.02}) Σ 1.00(S _{1.92} As _{0.08}) Σ 2.00
10	X-1507/19-155	57.44	н.о.	2.16	1.15	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	36.42	2.26	99.43	(Ru _{0.97} Ir _{0.02} Rh _{0.02}) Σ 1.01(S _{1.94} As _{0.05}) Σ 1.99
11	X-1507/19-291	39.23	11.67	11.65	н.о.	н.о.	н.о.	0.25	0.46	н.о.	33.15	3.31	99.73	(Ru _{0.72} Ir _{0.11} Os _{0.11} Ni _{0.02} Fe _{0.01}) Σ 0.97(S _{1.95} As _{0.08}) Σ 2.03
12	X-1507/19-294	39.41	5.75	16.78	н.о.	н.о.	н.о.	0.16	0.36	н.о.	32.54	4.36	99.36	(Ru _{0.73} Ir _{0.16} Os _{0.06} Ni _{0.01} Fe _{0.01}) Σ 0.97(S _{1.97} As _{0.11}) Σ 2.03
13	X-1507/19-317	37.19	21.25	8.57	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	30.51	1.93	99.45	(Ru _{0.75} Os _{0.23} Ir _{0.09}) Σ 1.07(S _{1.88} As _{0.05}) Σ 1.93
14	X-1507/19-329	31.95	19.28	14.82	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.40	н.о.	29.57	2.86	98.88	(Ru _{0.66} Os _{0.21} Ir _{0.16} Ni _{0.01}) Σ 1.04(S _{1.88} As _{0.08}) Σ 1.96
15	X-1507/20-92	35.49	21.48	9.26	1.24	н.о.	н.о.	н.о.	0.18	н.о.	31.05	1.48	100.17	(Ru _{0.71} Os _{0.23} Ir _{0.19} Rh _{0.02} Fe _{0.01}) Σ 1.07(S _{1.89} As _{0.04}) Σ 1.93
16	X-1507/21-153	38.91	18.07	4.19	3.05	н.о.	н.о.	0.08	0.24	н.о.	33.13	1.70	99.38	(Ru _{0.73} Os _{0.18} Ir _{0.04} Rh _{0.05} Ni _{0.01}) Σ 1.01(S _{1.95} As _{0.04}) Σ 1.99
Зональные зерна														
17	X-1507/21-175 (Ц)	42.29	12.46	9.25	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	1.30	н.о.	32.75	1.33	99.36	(Ru _{0.80} Os _{0.13} Ir _{0.09} Ni _{0.04}) Σ 1.06(S _{1.91} As _{0.03}) Σ 1.94
	X-1507/21-175 (К)	52.69	4.38	5.24	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.64	н.о.	35.33	1.19	99.48	(Ru _{0.93} Ir _{0.05} Os _{0.04} Ni _{0.02}) Σ 1.04(S _{1.93} As _{0.03}) Σ 1.96
18	X-1507/19-285 (Ц)	49.73	6.21	5.33	н.о.	н.о.	н.о.	0.31	0.51	н.о.	36.34	0.53	98.96	(Ru _{0.86} Os _{0.06} Ir _{0.05} Ni _{0.02} Fe _{0.01}) Σ 1.00(S _{1.98} As _{0.02}) Σ 2.00
	X-1507/19-285 (К)	58.19	1.07	1.99	н.о.	н.о.	н.о.	0.07	0.22	н.о.	37.04	1.17	99.74	(Ru _{0.98} Ir _{0.02} Os _{0.01}) Σ 1.01(S _{1.96} As _{0.03}) Σ 1.99
	X-1507/21-168 (Ц)	36.52	18.72	8.76	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.19	н.о.	32.26	2.33	98.78	(Ru _{0.70} Os _{0.19} Ir _{0.09} Ni _{0.01}) Σ 0.99(S _{1.95} As _{0.06}) Σ 2.01
19	X-1507/21-168 (К)	55.00	3.45	2.10	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.49	н.о.	37.27	0.34	98.64	(Ru _{0.93} Os _{0.03} Ir _{0.02} Ni _{0.01}) Σ 0.99(S _{2.00} As _{0.01}) Σ 2.01
Ru—Os-содержащий хизлеудит														
20	X-1507/21-120	1.75	0.39	н.о.	н.о.	н.о.	0.15	67.72	н.о.	25.38	н.о.	95.39		(Ni _{1.92} Ru _{0.04} Os _{0.01} Fe _{0.01}) Σ 2.98S _{2.02}

Примечание. Пределы обнаружения составили, мас. %: Ru — 0.18, Os — 0.25, Ir — 0.31, Rh — 0.09, Pt — 0.32, Pd — 0.08, Fe — 0.05, Ni — 0.05, Cu — 0.09, S — 0.07, As — 0.08.

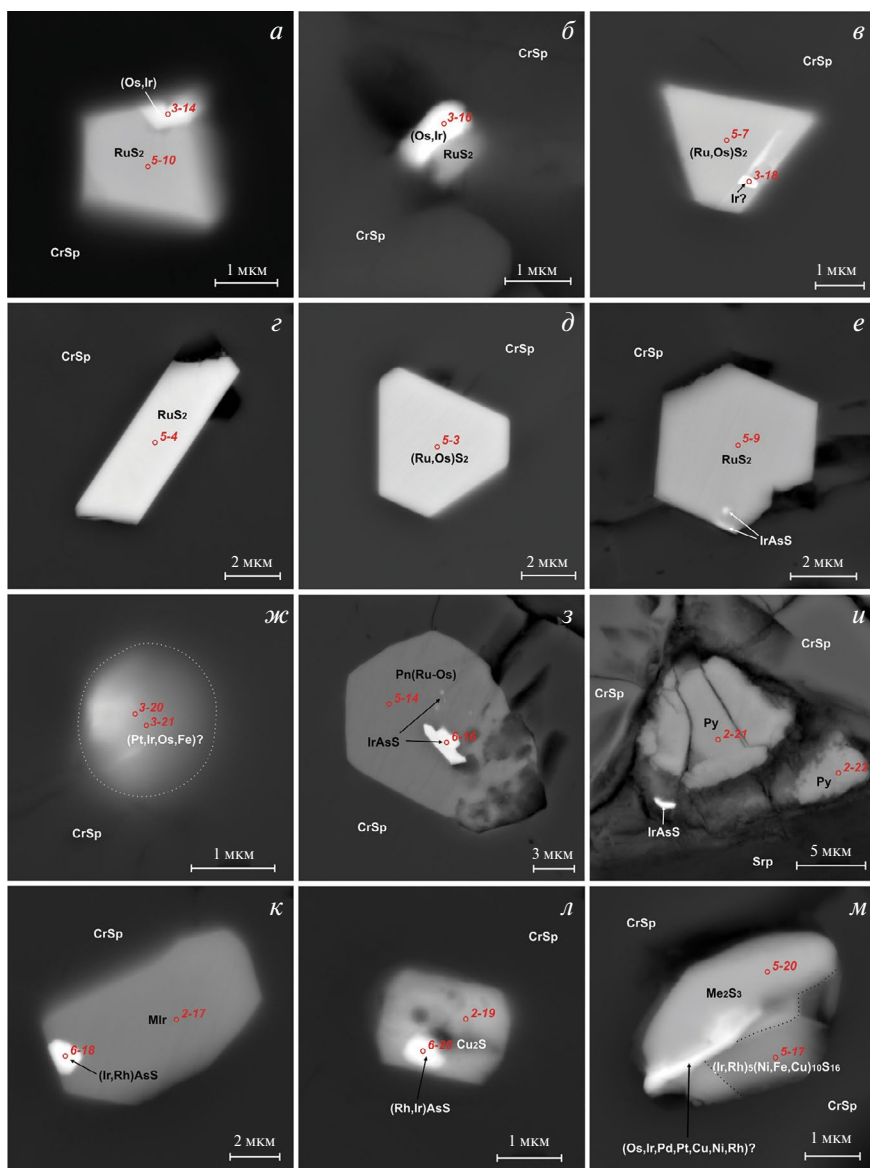


Рис. 6. Микрофотографии самородных элементов, сульфидов и сульфосолей в высокохромистых хромитах Пайтовского рудопоявления Войкаро-Сыньинского массива (в режиме обратно-рассеянных электронов): *a–e* — капсулированные в хромшпинелиде идиоморфные зерна лаурита (табл. 5, ан. 10, 7, 4, 3, 9 соответственно, за исключением *б*), в том числе с включением Ir-содержащего осмия (табл. 3, ан. 14, 16 соответственно), смородного иридия (табл. 3, ан. 18) и ирарсита; *ж* — наноагрегат смеси изоферроплатины и Os—Ir сплава (табл. 3, ан. 20—21) в зерне хромшпинелида; *з* — идиоморфное зерно Ru—Os-содержащего пентландита (табл. 5, ан. 14) с включением ирарсита (табл. 6, ан. 16); *и* — гипидиоморфное зерно пирита (табл. 2, ан. 21—22) с включением ирарсита на границе зерна хромшпинелида и серпентиновой интерстиции; *к* — идиоморфное зерно миллерита (табл. 2, ан. 17) с включением Rh-содержащего ирарсита (табл. 6, ан. 18); *л* — идиоморфное зерно халькозина (табл. 2, ан. 19) с включением холлингвортиита (табл. 6, ан. 20); *м* — полифазное зерно куваевита (табл. 5, ан. 17), сульфида ЭПГ с цветными металлами, близкого по стехиометрии формуле Me_2S_3 (табл. 5, ан. 20), и недиагностированной минеральной фазы. Mlr — миллерит; Py — пирит; Pn(Ru-Os) — Ru—Os-содержащий пентландит.

Fig. 6. Micrographs of native elements, sulfides and sulfoarsenides in high-chromium chromitites of the Paitovsky ore occurrence of the Voikar-Synya massif (BSE mode): *a–e* — euhedral laurite grains (Table 5, an. 10, 7, 4, 3, 9, in the absence of *b*), including Ir-containing osmium (Table 3, an. 14, 16, respectively), smoky iridium (Table 3, an. 18) and irarsite; *ж* — nanoaggregate of isoferrroplatinum and Os—Ir alloy (Table 3, an. 20–21) in a chromite spinel grain; *з* — idiomorphic Ru—Os-containing pentlandite grain (Table 5, an. 14) including irarsite (Table 6, an. 16); *и* — hypidiomorphic pyrite grain (Table 2, an. 21–22) including irarsite at the boundary of the chromite spinel grain and serpentine interstices; *к* — idiomorphic millerite grain (Table 2, an. 17) including Rh-containing irarsite (Table 6, an. 18); *л* — idiomorphic chalcocite grain (Table 2, an. 19) including hollingworthite (Table 6, an. 20); *м* — polyphase kuaevite grain (Table 5, an. 17), EPG sulfide with colored metals, close to the stoichiometry of the formula Me_2S_3 (Table 5, an. 20), and an undiagnosed mineral phase. Mlr — millerite; Py — pyrite; Pn(Ru-Os) — Ru—Os-containing pentlandite.

Сульфиды МПГ являются самой распространенной группой. Они представлены обычной для хромитовых руд ассоциацией дисульфидов ряда лаурит (RuS_2) — эрлихманит (OsS_2) и, реже, Ru-Os-содержащим пентландитом, куваевитом и сульфидом (Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh) $_2\text{S}_3$, очевидно, соответствующим ЭПГ-содержащему Mss (Толстых, 2004).

Минералы ряда лаурит—эрлихманит отмечены во всех структурно-вещественных типах, изученных хромититов. Отдельные их зерна достигают размеров до 8 мкм, часто характеризуются высокой степенью идиоморфизма. При этом, если в высокохромистых хромититах минералы всегда образуют идиоморфные, хорошо ограниченные четырех- и шестигранные зерна (рис. 6, а—е), то в высокоглиноземистых хромититах — встречаются как идиоморфные шестигранные, так и гипидиоморфные зерна (рис. 4, а—е). В высокохромистых хромититах дисульфиды выявлены исключительно в зернах хромшпинелидов, а в высокоглиноземистых хромититах, наоборот, преимущественно наблюдаются в серпентиновых интерстициях в ассоциации с As-содержащими дисульфидами и ирарситом, или в краевой части хромитовых зерен на границе с серпентиновым агрегатом. Внутри дисульфидов иногда наблюдаются микроскопические включения самородного осмия, ирарсита или хизлевудита в высокоглиноземистых хромититах (рис. 4, а, б, д, е) и включения Ir-содержащего самородного осмия, самородного иридия и ирарсита в высокохромистых хромититах (рис. 6, а—в, е).

Только в зернах лаурита из высокоглиноземистых хромититов часто отмечается зональность, обусловленная «облагораживанием» состава минерала от центра зерна к краю (возрастание рутениевого минала от $\text{Ru}_{0.72}$ до $\text{Ru}_{0.97}$) (табл. 4, ан. 6—7; рис. 4, г, д; рис. 5, б). В краевых зонах роста (угловых и ребровых) таких зерен нередко встречаются идиоморфные и гипидиоморфные включения ирарсита. В одном зерне в составе центральной зоны выявлены микроскопические каплевидные включения недиагностированного сульфида (Ni, Cu, Fe) (рис. 4, д).

Единожды в хромшпинелиде обнаружено зональное зерно с бедным осмием и иридием ядром и богатой этими элементами каймой ($\text{Os}_{0.02}$, $\text{Ir}_{0.02} \rightarrow \text{Os}_{0.17}$, $\text{Ir}_{0.05}$) (табл. 4, ан. 8). В обогащенной Os краевой зоне в прямом контакте с ядерной зоной (обедненной Os) такого зерна отмечено крупное включение Ru—Os-содержащего хизлевудита и, непосредственно в краевой зоне, его более мелкие микроскопические каплевидные включения (табл. 4, ан. 20; рис. 4, е).

По химическому составу выявленные однородные зерна дисульфидов соответствуют осмистому лауриту. Чистый эрлихманит отмечен только единожды в рудопроявлении № 118 (рис. 4, б). Лаурит из высокоглиноземистых хромититов характеризуется несколько большим содержанием осмия (14.5—21.5 мас.%) при меньших значениях иридия (2.5—5.6 мас.%) по сравнению с лауритом из высокохромистых хромититов (6.2—18.5 мас.% и 4.3—9.7 мас.%, соответственно) (табл. 4, 5).

Ru—Os-содержащий пентландит редок. Он изучен на примере нескольких зерен, обнаруженных в хромититах Пайтовского высокохромистого рудопроявления. Минерал характеризуется гипидиоморфной формой, имеет размер до 12 мкм и наблюдается

←
respectively, except for b) encapsulated in chromospinelide, including those with inclusion of Ir-bearing osmium (Table 3, an. 14, 16, respectively), native iridium (Table 3, an. 18) and irarsite; ж — nanoaggregate of mixture of isoferroplatinum and Os-Ir alloy (Table 3, an. 20—21) in chromospinel grain; з — euhedral grain of Ru—Os-bearing pentlandite (Table 5, an. 14) with inclusion of irarsite (Table 6, an. 16); и — hypidiomorphic grain of pyrite (Table 2, an. 21—22) with inclusion of irarsite at boundary of chromospinel grain and serpentine interstitium; к — euhedral grain of millerite (Table 2, an. 17) with inclusion of Rh-bearing irarsite (Table 6, an. 18); л — euhedral grain of chalcocite (Table 2, an. 19) with inclusion of hollingworthite (Table 6, an. 20); м — polyphase grain of kuvaevite (Table 5, an. 17), PGE sulfide with non-ferrous metals, close in stoichiometry to formula Me_2S_3 (Table 5, an. 20), and undiagnosed mineral phase. Mlr — millerite; Py — pyrite; Pn(Ru-Os) — Ru—Os-containing pentlandite.

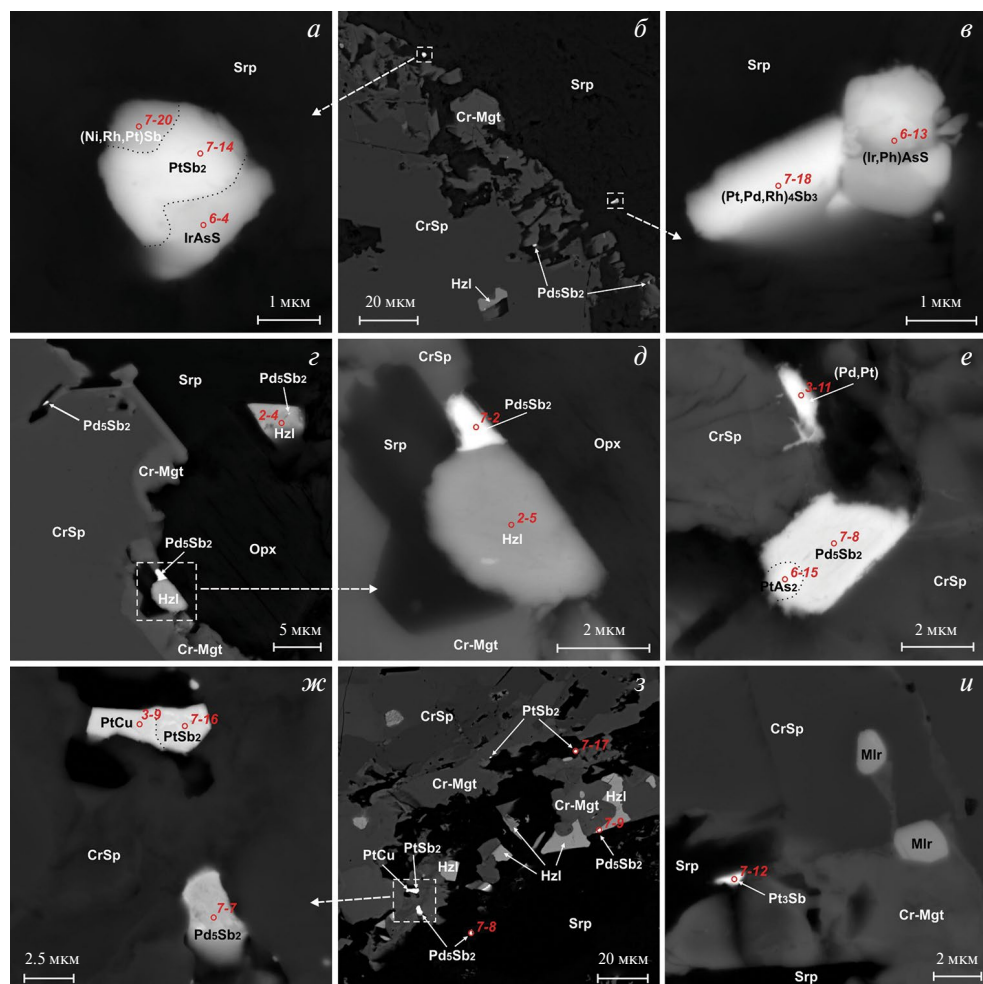


Рис. 7. Микрофотографии интерметаллидов и антимонидов Pt и Pd в высокоглиноземистых хромититах рудопроявления № 118 Войкаро-Сынынского массива (в режиме обратно-рассеянных электронов): *а* — полифазное включение геверсита (табл. 7, ан. 14), ирарсита (табл. 6, ан. 4) и unnamed фазы (Ni, Rh, Pt)Sb (табл. 7, ан. 20) в серпентиновой интерстиции; *б* — микровключения антимонидов Pt и Pd и ирарсита на границе преобразованной краевой зоны хромшпинелида и серпентинового агрегата; *в* — полифазное зерно генкинита (табл. 7, ан. 18) и Rh-содержащего ирарсита (табл. 6, ан. 13) в серпентиновой интерстиции; *г*, *д* — микровключения стибипалладинита (табл. 7, ан. 2) в ассоциации с хизлеудитом (табл. 2, ан. 4, 5) на границе преобразованной краевой зоны хромшпинелида и серпентинового агрегата; *е* — стибипалладинит (табл. 7, ан. 8) с включением сперилита (табл. 6, ан. 15) и высокотемпературный Fe-содержащий Pd—Pt твердый раствор (табл. 3, ан. 11) в трещинке зерна хромшпинелида, «залеченной» серпентином; *ж*, *з* — стибипалладинит (табл. 7, ан. 7—9), геверсит (табл. 7, ан. 16—17) и хонгшиит (табл. 3, ан. 9) в ассоциации с хизлеудитом (табл. 2, ан. 6—7) на границе преобразованной краевой зоны хромшпинелида и серпентинового агрегата; *и* — unnamed фаза Pd₃Sb (табл. 7, ан. 12) на границе преобразованной краевой зоны хромшпинелида и серпентинового агрегата. Cr-Mgt — хром-магнетит; Орх — ортопироксен.

Fig. 7. Microphotographs of intermetallides and antimonides of Pt and Pd in high-alumina chromitites of ore occurrence No. 118 of the Voykar-Synya massif (BSE mode): *a* — polyphase inclusion of geversite (Table 7, an. 14), irarsite (Table 6, an. 4) and unnamed phase (Ni, Rh, Pt)Sb (Table 7, an. 20) in serpentine interstitium; *б* — microinclusions of Pt and Pd antimonides and irarsite at boundary of transformed marginal zone of chromospinelide and serpentine aggregate; *в* — polyphase grains of genkinite (Table 7, an. 18) and Rh-bearing irarsite (Table 6, an. 13) in serpentine interstitium; *г*, *д* — microinclusions of stibiopalladinite (Table 7, an. 2) in association with hessite (Table 2, an. 4, 5) at boundary of transformed marginal zone of chromospinelide and serpentine aggregate; *е* — stibiopalladinite (Table 7, an. 8) with inclusion of sperillite (Table 6, an. 15) and high-temperature Fe-containing Pd—Pt solid solution (Table 3, an. 11) in crack of chromospinel grain, «healed» by serpentine; *ж*, *з* — stibiopalladinite (Table 7, an. 7—9), geversite (Table 7, an. 16—17) and hongshite (Table 3, an. 9) in association with hessite (Table 2, an. 6—7) at boundary of transformed marginal zone of chromospinelide and serpentine aggregate; *и* — unnamed phase Pd₃Sb (Table 7, an. 12) at boundary of transformed marginal zone of chromospinelide and serpentine aggregate. Cr-Mgt — chromomagnetite; Orh — orthopyroxene.

исключительно внутри зерен хромшпинелидов. В двух из трех изученных зерен отмечены включения ирарсита (рис. 6, з). Химический состав минерала отличается от стехиометрического повышенным содержанием никеля (до 38.6 мас.%), а также постоянным присутствием в катионной группе рутения и осмия (до 5.6 мас.% и до 2.5 мас.% соответственно) (табл. 5).

Куваевит и сложный сульфид Me_2S_3 выявлены только в хромититах Пайтовского рудопоявления. Они отмечаются в виде полифазных каплевидных включений размером до 6 мкм, заключенных в катаклазированных зернах хромшпинелида (рис. 7, м; табл. 5). Вместе с ними в таких полифазных зернах наблюдается металлическая фаза, диагностика которой не представляется возможной; качественно установлен только элементный состав этих зерен — (Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ni, Rh).

Расчитанная формула куваевита $(\text{Ir}, \text{Rh})_5(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu})_{10}\text{S}_{16}$ близка к составу более ранних находок этого минерала, а отклонение от идеальной формулы $\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$ обусловлено весьма ограниченным изоморфизмом элементов, входящих в разные структурные позиции: $(\text{Ir} + \text{Rh} + \text{Pt}) \Leftrightarrow (\text{Ni} + \text{Fe} + \text{Co} + \text{Cu})$, однако с неизменным сохранением теоретической суммы металлов: 15 атомов на формулу (табл. 5) (Барков и др., 2022).

Ранее куваевит, до его официального открытия и утверждения, уже был диагностирован Е. В. Аникиной в высокохромистых хромититах Войкаро-Сыньинского массива, как неназванный сульфид, близкий по стехиометрии к $(\text{Ni}, \text{Ir}, \text{Fe}, \text{Rh})\text{S}$ (Аникина, 1995). Однако сложные сульфиды Me_2S_3 , где в катионной группе одновременно присутствуют как тугоплавкие (Os—Ir—Ru), так и легкоплавкие (Rh, Pt и Pd) платиноиды, а также медь, никель и железо (табл. 5), очевидно, охарактеризованы авторами настоящей работы впервые.

Сульфоарсениды МПГ являются второй группой по распространенности после сульфидов. Наиболее обширно они развиты в высокоглиноземистых хромититах, значительно реже — в высокохромистых хромититах. Данная группа по результатам рентгеноспектрального анализа подразделяется на 2 типа соединений: As-содержащие дисульфиды и сульфоарсениды ирарсит—холлингвортитового ряда.

Первый тип соединений развит преимущественно в высокоглиноземистых хромититах, а в высокохромистых хромититах он изучен лишь на примере нескольких зерен (и в тех, где содержание As не превышает 0.5 мас.%). По главным компонентам и их количественным атомным соотношениям As-содержащие дисульфиды в целом идентичны дисульфидам лаурит—эрликманитового ряда. Однако основная их особенность заключается в том, что в лигандной группировке часть серы замещена мышьяком (содержание As до 4.4 мас.%) и, таким образом, эта группа является переходной к достаточно распространенным сульфоарсенидным фазам.

При этом, если в As-содержащем лаурите из высокоглиноземистых хромититов содержание мышьяка изменяется от 1.5 до 4.4 мас.%, то в подобном минерале из высокохромистых хромититов эти содержания имеют «следовый» характер, не превышая 0.4 мас.% (табл. 4, 5).

Отмечено, что, если As-содержащие дисульфиды из высокохромистых хромититов по химическому составу практически аналогичны ассоциирующим дисульфидам, то в высокоглиноземистых хромититах они характеризуются несколько большим

←

aggregate; e — stibiopalladinite (Table 7, an. 8) with inclusion of sperrylite (Table 6, an. 15) and high-temperature Fe-containing Pd-Pt solid solution (Table 3, an. 11) in crack in chromospinelite grain “healed” with serpentine; ж, з — stibiopalladinite (Table 7, an. 7–9), geversite (Table 7, an. 16–17) and hongshiite (Table 3, an. 9) in association with heazlewoodite (Table 2, an. 6–7) at boundary of transformed marginal zone of chromospinelite and serpentine aggregate; u — unnamed phase Pd_3Sb (Table 7, an. 12) at boundary of transformed marginal zone of chromospinelite and serpentine aggregate. Cr-Mgt — chromium magnetite; Opx — orthopyroxene.

Таблица 5. Химический состав сульфидов ЭПГ (мас. %) из высокохромистых хромититов Войкар-Сынынского массива
Table 5. Chemical composition of PGE sulfides (wt %) from high-chromium chromitites of the Voykar-Synua massif

№ п/п	Образец	Ru	Os	Ir	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	S	As	Сумма	Формула
Дисульфиды лаурит (RuS ₂) — эрлихманитового (OsS ₂) ряда														
Однородные зерна														
1	X-1311/3-205	50.16	6.15	4.25	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.41	1.05	37.36	н.о.	99.36	(Ru _{0.85} Os _{0.06} Ir _{0.04} Cu _{0.03} Ni _{0.01}) _{Σ0.99} S _{2.01}
2	X-1311/3-175	48.26	7.71	8.12	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.28	35.67	н.о.	100.04	(Ru _{0.86} Os _{0.07} Ir _{0.07} Cu _{0.01}) _{Σ1.01} S _{1.99}
3	X-1311/1-153	48.14	7.82	7.40	н.о.	н.о.	н.о.	0.04	н.о.	н.о.	36.47	н.о.	99.86	(Ru _{0.84} Os _{0.07} Ir _{0.07}) _{Σ0.98} S _{2.02}
4	X-1311/3-185	45.00	10.27	8.34	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	35.51	н.о.	99.12	(Ru _{0.80} Os _{0.10} Ir _{0.08}) _{Σ0.98} S _{2.02}
5	X-1311/1-162	44.06	13.86	5.52	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	35.53	н.о.	98.97	(Ru _{0.79} Os _{0.13} Ir _{0.05}) _{Σ0.97} S _{2.03}
6	X-1311/2-211	43.77	11.90	9.27	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.74	н.о.	99.67	(Ru _{0.80} Os _{0.11} Ir _{0.09}) _{Σ1.00} S _{2.00}
7	X-1311/1-144	41.52	14.08	8.90	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.92	н.о.	99.42	(Ru _{0.76} Os _{0.14} Ir _{0.09}) _{Σ0.99} S _{2.01}
8	X-1311/1-133	40.79	15.67	7.34	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.95	н.о.	98.75	(Ru _{0.75} Os _{0.13} Ir _{0.07}) _{Σ0.97} S _{2.03}
9	X-1311/2-200	38.25	16.92	9.74	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.35	н.о.	99.25	(Ru _{0.71} Os _{0.17} Ir _{0.09}) _{Σ0.97} S _{2.03}
10	X-1311/3-196	37.46	18.54	8.35	н.о.	н.о.	н.о.	1.25	н.о.	н.о.	32.79	н.о.	98.39	(Ru _{0.72} Os _{0.19} Ir _{0.08} Fe _{0.04}) _{Σ1.03} S _{1.97}
As-содержащие дисульфиды лаурит — эрлихманитового ряда														
Однородные зерна														
11	X-1311/1-156	40.90	16.71	7.54	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.55	0.32	100.02	(Ru _{0.75} Os _{0.16} Ir _{0.07}) _{Σ0.98} (S _{2.01} As _{0.01}) _{Σ2.02}
12	X-1311/1-157	40.28	17.07	7.41	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.40	0.23	99.39	(Ru _{0.74} Os _{0.17} Ir _{0.07}) _{Σ0.98} (S _{2.01} As _{0.01}) _{Σ2.02}
13	X-1311/1-158	39.81	17.28	7.69	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	34.21	0.38	99.37	(Ru _{0.74} Os _{0.17} Ir _{0.08}) _{Σ0.99} (S _{2.00} As _{0.01}) _{Σ2.01}
Ru-Os-содержащий пентландит														
14	X-1311/2-192	5.55	2.51	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	21.44	37.84	н.о.	31.45	н.о.	98.79	(Ni _{5.26} Fe _{3.13} Ru _{0.45} Os _{0.11}) _{Σ8.95} S _{8.05}
15	X-1311/2-193	5.54	2.37	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	21.27	38.11	н.о.	31.54	н.о.	98.84	(Ni _{5.28} Fe _{3.10} Ru _{0.45} Os _{0.10}) _{Σ8.93} S _{8.07}
16	X-1311/2-194	5.63	2.28	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	21.52	38.57	н.о.	31.86	н.о.	99.86	(Ni _{5.29} Fe _{3.10} Ru _{0.45} Os _{0.10}) _{Σ8.94} S _{8.06}
Куваевит (Ir, Rh) ₅ (Ni, Fe, Cu) ₁₀ S ₁₆														
17	X-1311/3-217	н.о.	н.о.	43.70	3.12	н.о.	н.о.	6.49	14.17	7.06	24.72	н.о.	99.26	(Ir _{4.72} Rh _{0.63}) _{Σ5.35} (Ni _{3.01} Fe _{2.41} Cu _{2.30}) _{Σ9.72} S _{15.93}
18	X-1311/3-218	н.о.	н.о.	42.89	2.88	н.о.	н.о.	6.35	13.73	8.51	25.17	н.о.	99.52	(Ir _{4.55} Rh _{0.57}) _{Σ5.12} (Ni _{4.77} Cu _{2.73} Fe _{2.32}) _{Σ9.82} S _{16.06}
Сульфиды ЭПГ с цветными металлами Me ₂ S ₃														
19	X-1311/3-219	10.20	38.54	9.27	0.54	н.о.	0.26	0.43	0.45	12.85	27.06	н.о.	99.61	(Os _{0.72} Cu _{0.72} Ru _{0.36} Ir _{0.17} Ni _{0.03} Fe _{0.02} Rh _{0.02} Pd _{0.01}) _{Σ2.05} S _{2.95}
20	X-1311/3-220	10.36	40.41	10.73	0.36	0.54	0.73	1.53	0.48	4.63	25.17	н.о.	99.74	(Os _{0.81} Ru _{0.39} Cu _{0.28} Ir _{0.21} Pr _{0.11} Fe _{0.03} Ni _{0.03} Rh _{0.01}) _{Σ1.98} S _{3.02}
21	X-1311/3-221	8.88	37.45	9.91	0.35	13.17	1.57	2.71	0.85	1.90	23.38	н.о.	100.16	(Os _{0.81} Ru _{0.36} Ir _{0.21} Fe _{0.20} Cu _{0.12} Pd _{0.06} Ni _{0.06} Rh _{0.01}) _{Σ2.11} S _{2.89}

Примечание. Пределы обнаружения аналитичны табл. 4.

«разбросом», обусловленным тенденцией к возрастанию в их составе содержания иридия (до 16.8 мас.%) с увеличением содержания мышьяка, а в отдельных зернах — появлением значимой примеси родия (до 3.1 мас.%) (рис. 5, б–в; табл. 4).

Подобно «чистому» лауриту, As-содержащий лаурит в высокохромистых хромититах наблюдается только в виде идиоморфных, хорошо ограненных включений в зернах хромшпинелидов. В высокоглиноземистых хромититах, наоборот, он преимущественно обнаруживается в виде самостоятельных гипидиоморфных зерен в серпентиновых интерстициях в ассоциации с зернами лаурита и ирарсита и только единичные зерна, находящиеся в непосредственной ассоциации с ирарситом, отмечаются в хромшпинелиде или хилевудите (рис. 4, ж–л). При этом в них также часто отмечается зональность, обусловленная «облагораживанием» состава минерала от центра зерна к краю (возрастание рутениевого минала от $Ru_{0.70}$ до $Ru_{0.98}$) (табл. 4, ан. 17–19; рис. 4, ж–и). Как и в «чистом» зональном лаурите, в краевых зонах роста (угловых и ребровых) таких зерен нередко встречаются гипидиоморфные включения ирарсита (рис. 4, з).

Ранее подобные As-содержащие дисульфиды были выделены и охарактеризованы в хромититах Кемпирсайского (Южный Урал), Алапаевского (Средний Урал), Верх-Нейвинского (Средний Урал), Харчерузского (Полярный Урал) и Агардагского (республика Тыва) ультрамафитовых массивов (Дистлер и др., 2003; Мурзин и др., 2023; Мурзин, Суставов, 2000; Юричев, 2022; Юричев и др., 2020; Yurichev et al., 2021).

Сульфоарсениды ирарсит–холлингвортитового ряда обнаружены как в высокоглиноземистых, так и в высокохромистых хромититах. В первых они распространены намного шире, но представлены ирарситом и переходной разновидностью — Rh-содержащим ирарситом (с содержанием Rh до 15.5 мас.%) (рис. 7, в; табл. 6). В высокохромистых хромититах, помимо ирарсита, в виде включения в халькозине также диагностирован холлингвортит, содержащий в своем составе примеси никеля (до 5.6 мас.%) и рутения (до 1.8 мас.%) (рис. 6, л; табл. 6). Отсутствие данных элементов в составах минерала–«буфера» (халькозина) и включающего его хромшпинелида, позволило авторам исключить версию «загрязнения» ими химических анализов изученного холлингвортита.

Ирарсит из высокоглиноземистых хромититов преимущественно наблюдается в «залеченных» серпентином интерстициях (нередко на самой границе с хромшпинелидом). Он отмечается как в виде сростков с геверситом и неназванной фазой (Ni, Rh, Pt)Sb, с генкинитом, с лауритом или его As-содержащей разновидностью, так и в виде самостоятельных зерен в ассоциации с зернами последних минералов. Иногда эта ассоциация дополняется хилевудитом (рис. 4, д, з–м; рис. 7, а–в). В химическом составе ирарсита постоянно диагностируются примеси родия (0.4–15.5 мас.%) и рутения (1.8–3.9 мас.%), реже — осмия (до 1.0 мас.%), платины (до 8.6 мас.%), палладия (до 1.0 мас.%), никеля (до 1.4 мас.%), железа (до 0.2 мас.%) и сурьмы (до 4.5 мас.%) (табл. 6). При этом наибольшие содержания платины и палладия отмечаются в сростках ирарсита с антимонидами Pt и Pd (рис. 7, а; табл. 6, ан. 4).

Ирарсит из высокохромистых хромититов обнаруживается в виде микроскопических (до 3 мкм) гипидиоморфных включений в лаурите, Ru–Os-содержащем пентландите, пирите и миллерите, которые, в свою очередь, в большинстве случаев, капсулированы в зерна хромшпинелидов (рис. 6, е, з–к). Химический состав такого ирарсита отличается от ирарсита из высокоглиноземистых хромититов полным отсутствием осмия, платины, палладия и сурьмы и более высокими содержаниями никеля (до 2.1 мас.%) и железа (до 6.1 мас.%) (табл. 6). При этом ирарсит из миллерита характеризуется повышенным содержанием родия (~7.8 мас.%) (рис. 6, к;

Таблица 6. Химический состав сульфоарсенидов и арсенидов ЭПГ (мас. %) из хромититов Войкаро-Сынинского массива
Table 6. Chemical composition of sulfoarsenides and arsenides of PGE (wt %) from chromitites of the Voykar-Sunya massif

№ п/п	Образец	Ru	Os	Ir	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	S	As	Sb	Сумма	Формула
Высокоглиноземистые хромититы														
Ирарсит (IrAsS)														
1	X-1507/19-150	3.04	н.о.	53.52	5.76	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	12.56	23.92	н.о.	98.80	(Ir _{0,78} Rh _{0,16} Ru _{0,08}) $\Sigma_{1,02}$ As _{0,90} S _{1,08}
2	X-1507/19-186	2.64	н.о.	61.50	0.36	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	12.32	22.49	н.о.	99.32	(Ir _{0,93} Ru _{0,07} Rh _{0,01}) $\Sigma_{1,01}$ As _{0,88} S _{1,11}
3	X-1507/19-211	2.34	н.о.	53.22	5.73	н.о.	н.о.	н.о.	0.28	13.08	24.97	н.о.	99.61	(Ir _{0,75} Rh _{0,15} Ru _{0,06} Ni _{0,01}) $\Sigma_{0,97}$ As _{0,93} S _{1,10}
4	X-1507/19-256	3.44	н.о.	43.27	3.15	8.55	0.98	н.о.	0.83	11.10	23.57	4.48	99.37	(Ir _{0,64} Pt _{0,12} Ru _{0,10} Rh _{0,09} Ni _{0,04} Pd _{0,02}) $\Sigma_{1,01}$ (As _{0,90} Sb _{0,10}) $\Sigma_{1,00}$ S _{0,99}
5	X-1507/19-259	3.14	н.о.	45.98	3.07	7.05	0.48	н.о.	1.41	11.74	24.47	2.58	99.93	(Ir _{0,67} Pt _{0,10} Ru _{0,09} Rh _{0,08} Ni _{0,06} Pd _{0,01}) $\Sigma_{1,01}$ (As _{0,92} Sb _{0,06}) $\Sigma_{0,98}$ S _{1,01}
6	X-1507/20-95	2.51	0.75	53.96	4.79	н.о.	н.о.	0.22	н.о.	12.31	24.23	н.о.	98.77	(Ir _{0,79} Rh _{0,13} Ru _{0,07} Os _{0,01} Fe _{0,01}) $\Sigma_{1,01}$ As _{0,91} S _{1,08}
7	X-1507/21-143	1.78	н.о.	57.93	1.00	0.99	н.о.	н.о.	0.49	11.27	25.85	н.о.	99.31	(Ir _{0,87} Ru _{0,05} Rh _{0,03} Pt _{0,02} Ni _{0,02}) $\Sigma_{0,99}$ As _{0,99} S _{1,02}
8	X-1507/21-161	3.91	0.91	57.56	1.94	н.о.	н.о.	н.о.	0.25	11.61	22.65	н.о.	98.82	(Ir _{0,90} Ru _{0,11} Rh _{0,05} Os _{0,01} Ni _{0,01}) $\Sigma_{1,08}$ As _{0,91} S _{1,01}
9	X-1507/21-163	3.53	н.о.	53.61	3.32	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	12.25	27.16	н.о.	99.87	(Ir _{0,75} Ru _{0,09} Rh _{0,09} Pt _{0,02} Ni _{0,01}) $\Sigma_{0,93}$ As _{0,98} S _{1,09}
10	ЯМ-1-64	2.00	н.о.	57.50	3.28	1.26	н.о.	н.о.	0.29	11.28	23.76	н.о.	99.36	(Ir _{0,89} Rh _{0,09} Ru _{0,08} Pt _{0,02} Ni _{0,01}) $\Sigma_{1,07}$ As _{0,95} S _{0,98}
11	X-1507/20-94	2.78	0.95	51.03	6.91	н.о.	н.о.	0.21	н.о.	13.11	23.94	н.о.	98.93	(Ir _{0,73} Rh _{0,18} Ru _{0,07} Os _{0,01} Fe _{0,01}) $\Sigma_{1,00}$ As _{0,88} S _{1,12}
12	X-1507/19-148	1.78	н.о.	50.16	7.78	1.80	н.о.	н.о.	н.о.	11.46	26.74	0.33	100.06	(Ir _{0,73} Rh _{0,21} Ru _{0,05} Pt _{0,02}) $\Sigma_{1,01}$ (As _{0,99} Sb _{0,01}) $\Sigma_{1,00}$ S _{0,99}
13*	X-1507/19-265	2.67	н.о.	36.03	9.70	1.68	н.о.	н.о.	0.34	10.79	21.71	н.о.	82.92	(Ir _{0,60} Rh _{0,30} Ru _{0,08} Pt _{0,03} Ni _{0,02}) $\Sigma_{1,03}$ As _{0,93} S _{1,04}
14*	X-1507/21-129	2.67	н.о.	32.46	13.04	1.46	н.о.	н.о.	0.18	11.00	22.48	н.о.	83.29	(Ir _{0,52} Rh _{0,39} Ru _{0,08} Pt _{0,02} Ni _{0,01}) $\Sigma_{1,02}$ As _{0,93} S _{1,05}
Сперрилит (PtAs ₂)														
15*	X-1507/21-179	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	57.07	н.о.	0.08	н.о.	н.о.	38.41	3.73	99.29	(Pt _{1,07} Fe _{0,01}) $\Sigma_{1,08}$ (As _{1,81} Sb _{0,11}) $\Sigma_{1,92}$
Высокохромистые хромититы														
Ирарсит (IrAsS)														
16	X-1311/2-189	1.66	н.о.	56.79	1.41	н.о.	н.о.	0.96	2.03	11.95	24.35	н.о.	99.15	(Ir _{0,85} Ni _{0,10} Ru _{0,04} Rh _{0,04} Fe _{0,05}) $\Sigma_{1,08}$ As _{0,93} S _{0,98}
17	X-1311/2-190	1.82	н.о.	54.47	2.21	н.о.	н.о.	0.98	2.13	12.68	24.61	н.о.	98.90	(Ir _{0,78} Ni _{0,10} Rh _{0,06} Ru _{0,05} Fe _{0,05}) $\Sigma_{1,04}$ As _{0,91} S _{1,05}
18	X-1311/2-214	1.82	н.о.	42.08	7.83	н.о.	н.о.	6.08	н.о.	14.36	26.52	н.о.	98.69	(Ir _{0,54} Fe _{0,27} Rh _{0,19} Ru _{0,04}) $\Sigma_{1,04}$ As _{0,88} S _{1,08}
Холлингвортит (RhAsS)														
19	X-1311/3-208	1.82	н.о.	26.91	17.63	н.о.	н.о.	н.о.	5.54	14.40	33.85	н.о.	100.14	(Rh _{0,38} Ir _{0,31} Ni _{0,21} Ru _{0,04}) $\Sigma_{0,94}$ As _{1,00} S _{1,06}
20*	X-1311/3-209	0.57	н.о.	8.08	5.18	н.о.	н.о.	н.о.	1.57	4.70	9.62	н.о.	29.72	(Rh _{0,37} Ir _{0,31} Ni _{0,20} Ru _{0,04}) $\Sigma_{0,92}$ As _{1,01} S _{1,07}

Примечание. Пределы обнаружения составили, мас. %: Ru — 0.10, Os — 0.25, Ir — 0.45, Rh — 0.09, Pt — 0.23, Pd — 0.05, Ni — 0.06, S — 0.07, As — 0.11, Sb — 0.07.

табл. 6, ан. 18). Холлингвортит, как отмечалось выше, наблюдается в виде микроскопических (до 1 мкм) гипидиоморфных включений в халькозине, заключенном в катаклазированном хромшпинелиде (рис. 6, *а*).

Арсениды МПГ крайне редки и диагностированы единожды на примере одного сростка сперрилита со стибиопалладинитом в высокоглиноземистом хромитите рудопроявления № 118 в трещинке зерна хромшпинелида (рис. 7, *е*). В химическом составе минерала отмечены примеси железа и сурьмы (табл. 6).

Антимониды МПГ обнаружены только в высокоглиноземистых хромититах рудопроявления № 118, где являются третьей группой по распространенности после сульфидов и сульфоарсенидов. Они наблюдаются в зонах трещиноватости или кавернозности, приуроченных к краевым железистым каймам преобразования зерен хромшпинелидов (рис. 7). По химическому составу среди них диагностируются стибиопалладинит, геверсит, генкинит и неназванные МПГ с формулами близкими к $(\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Rh})_5\text{AsSb}$, Pd_3Sb и $(\text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pt})\text{Sb}$ (рис. 5, *з, д*; табл. 7).

Стибиопалладинит является самым распространенным антимонидом. Он обнаруживается в виде обособленных неправильных включений размером до 4 мкм, часто в непосредственной ассоциации с хизлевудитом или внутри него (рис. 7). В химическом составе минерала постоянно отмечается примесь меди (1.2—4.8 мас.%) и непостоянные примеси платины (до 1.0 мас.%), родия (до 0.7 мас.%), никеля (до 0.6 мас.%) и ртути (до 1.6 мас.%) (табл. 7).

Геверсит образует как микроскопические (до 1.2 мкм) самостоятельные зерна, так и неправильные сростки с хонгшиитом или ирарситом и неназванной фазой состава $(\text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pt})\text{Sb}$. Размер последних включений достигает 5 мкм (рис. 7, *а–б, ж–з*). В химическом составе минерала иногда отмечаются примеси никеля (до 0.6 мас.%) и меди (до 0.8 мас.%) (табл. 7).

Генкинит крайне редкий минерал. Он изучен на примере нескольких находок, где формирует неправильные полифазные включения вместе с ирарситом (рис. 7, *в*). В его химическом составе постоянно отмечаются примеси никеля (2.3 мас.%) и меди (1.3 мас.%) (табл. 7).

Неназванная фаза Pd_3Sb наблюдается в виде самостоятельных неправильных включений размером до 1.5 мкм на границе серпентинового агрегата и хромшпинелида (рис. 7, *и*). В ее химическом составе постоянно отмечаются незначительные примеси никеля, меди и мышьяка (табл. 7). Ранее подобная минеральная фаза была диагностирована в Миасской россыпной зоне (Южный Урал) (Зайков и др., 2016).

Неназванная фаза $(\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Rh})_5\text{AsSb}$ (никелевый изомертиит?) редка, отмечена в виде неправильных микроскопических включений (размером до 1.2 мкм) в хизлевудите в серпентин-хлоритовой интерстиции. В ее химическом составе также постоянно диагностируется незначительная примесь меди, содержание которой не превышает 1 мас.% (табл. 7).

Неназванная фаза $(\text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pt})\text{Sb}$ изучена на примере единственного полифазного зерна с геверситом и ирарситом в силикатном цементе (рис. 7, *а*). Химический состав минерала оказался «стерильным» в отношении примесей других элементов (табл. 7).

Минеральные фазы $(\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Rh})_5\text{AsSb}$ и $(\text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pt})\text{Sb}$ ранее охарактеризованы в аллювиальных золото-платиноносных россыпях Верх-Нейвинского ультрамафитового массива (Средний Урал) (Варламов, Мурзин, 2014).

Таблица 7. Химический состав антимонидов ЭПГ (мас. %) из высокоглиноземистых хромититов Войкаро-Сыньинского массива

Table 7. Chemical composition of PGE antimonides (wt %) from high-alumina chromitites of the Voykar-Sunya massif

№ п/п	Образец	Ir	Rh	Pt	Pd	Fe	Ni	Cu	As	Sb	Hg	Сумма	Формула
Cu-стибиопалладит (Pd ₅ Sb ₂)													
1	X-1507/19-166	н.о.	0.58	1.05	60.66	н.о.	н.о.	4.82	н.о.	30.98	1.63	99.73	(Pd _{4.34} Cu _{0.58} Pt _{0.04} Rh _{0.04} Cu _{0.09}) Σ 5.00(Sb _{1.94} Hg _{0.06}) Σ 2.00
2*	X-1507/19-174	н.о.	0.28	0.62	34.89	н.о.	н.о.	3.13	н.о.	18.00	0.94	57.86	(Pd _{4.30} Cu _{0.64} Pt _{0.04} Rh _{0.04}) Σ 5.02(Sb _{1.92} Hg _{0.06}) Σ 1.98
3	X-1507/19-178	н.о.	н.о.	н.о.	64.40	н.о.	0.57	2.10	н.о.	31.89	н.о.	98.96	(Pd _{4.62} Cu _{0.25} Ni _{0.08}) Σ 4.95Sb _{2.05}
4*	X-1507/19-250	н.о.	0.65	0.86	57.52	н.о.	0.54	2.55	н.о.	29.05	н.о.	91.17	(Pd _{4.53} Cu _{0.33} Ni _{0.08} Rh _{0.05} Pt _{0.05}) Σ 5.03Sb _{1.97}
5	X-1507/19-340	н.о.	0.54	н.о.	66.34	н.о.	н.о.	1.15	н.о.	31.63	н.о.	99.65	(Pd _{4.80} Cu _{0.14} Rh _{0.04}) Σ 4.98Sb _{2.02}
6*	X-1507/19-346	н.о.	н.о.	н.о.	55.80	0.04	н.о.	2.96	н.о.	28.16	н.о.	86.96	(Pd _{4.53} Cu _{0.40}) Σ 4.93Sb _{2.07}
7	X-1507/19-353	н.о.	0.62	1.06	64.27	0.07	н.о.	1.41	н.о.	31.55	н.о.	98.97	(Pd _{4.66} Cu _{0.17} Rh _{0.05} Pt _{0.04} Fe _{0.01}) Σ 4.93Sb _{2.07}
8	X-1507/21-180	н.о.	0.52	н.о.	65.99	н.о.	н.о.	1.35	н.о.	31.21	н.о.	99.07	(Pd _{4.84} Cu _{0.16} Rh _{0.04}) Σ 5.04Sb _{1.96}
9	X-1507/21-181	н.о.	0.60	н.о.	66.52	н.о.	н.о.	1.27	н.о.	31.23	н.о.	99.62	(Pd _{4.87} Cu _{0.16} Rh _{0.04}) Σ 5.07Sb _{1.93}
Неизвестная фаза (Ni, Pd, Rh) ₂ AsSb (никелевый изомергит?)													
10	X-1507/21-141	н.о.	4.76	н.о.	35.85	н.о.	25.38	0.99	11.45	21.24	н.о.	99.67	(Ni _{2.64} Pd _{3.06} Rh _{0.28} Cu _{0.09}) Σ 5.07As _{0.94} Sb _{0.99}
11	X-1507/21-142	н.о.	4.61	н.о.	38.78	н.о.	23.75	0.75	11.69	21.52	н.о.	101.10	(Ni _{2.43} Pd _{3.19} Rh _{0.27} Cu _{0.07}) Σ 4.96As _{0.98} Sb _{1.06}
Неизвестная фаза Pd ₃ Sb													
12*	X-1507/19-376	н.о.	н.о.	н.о.	40.98	н.о.	0.93	0.53	0.18	16.61	н.о.	59.23	(Pd _{2.77} Ni _{0.12} Cu _{0.06}) Σ 2.95(Sb _{1.03} As _{0.02}) Σ 1.05
13*	X-1507/19-377	н.о.	н.о.	н.о.	41.36	н.о.	0.96	0.52	0.24	16.68	н.о.	59.76	(Pd _{2.77} Ni _{0.12} Cu _{0.06}) Σ 2.95(Sb _{1.03} As _{0.02}) Σ 1.05
Геверсит (PtSb ₂)													
14	X-1507/19-253	н.о.	н.о.	42.75	н.о.	н.о.	0.31	н.о.	н.о.	56.48	н.о.	99.54	(Pt _{0.95} Ni _{0.02}) Σ 0.97Sb _{2.03}
15	X-1507/19-254	н.о.	н.о.	42.66	н.о.	н.о.	0.55	0.46	н.о.	55.13	н.о.	98.80	(Pt _{0.96} Ni _{0.04} Cu _{0.03}) Σ 1.03Sb _{1.97}
16*	X-1507/19-341	н.о.	н.о.	37.69	н.о.	н.о.	н.о.	0.73	н.о.	47.04	н.о.	85.46	(Pt _{1.00} Cu _{0.06}) Σ 1.06Sb _{1.94}
17	X-1507/19-350	н.о.	н.о.	45.99	н.о.	0.29	0.17	н.о.	н.о.	53.69	н.о.	100.14	(Pt _{1.06} Fe _{0.02} Ni _{0.01}) Σ 1.09Sb _{1.91}
Генкинит ((Pt, Rh, Pd) ₃ Sb ₃)													
18	X-1507/19-260	н.о.	13.19	26.82	13.85	н.о.	2.34	1.34	н.о.	41.17	н.о.	98.72	(Pt _{1.22} Pd _{1.15} Rh _{1.13} Ni _{0.35} Cu _{0.19}) Σ 4.04Sb _{2.96}
19	X-1507/19-261	н.о.	13.44	26.69	13.81	н.о.	2.26	1.22	н.о.	41.14	н.о.	98.55	(Pt _{1.21} Rh _{1.16} Pd _{1.15} Ni _{0.34} Cu _{0.17}) Σ 4.03Sb _{2.97}
Неизвестная фаза (Ni, Rh, Pt)Sb													
20*	X-1507/19-255	н.о.	8.77	12.28	н.о.	н.о.	6.65	н.о.	н.о.	33.90	н.о.	61.60	(Ni _{0.41} Rh _{0.31} Pt _{0.23}) Σ 0.95Sb _{1.05}
21*	X-1507/19-258	н.о.	8.55	10.09	н.о.	н.о.	6.35	н.о.	н.о.	31.35	н.о.	56.34	(Ni _{0.42} Rh _{0.32} Pt _{0.20}) Σ 0.94Sb _{1.06}

Примечание. Пределы обнаружения составили, мас. %: Ir — 0.28, Rh — 0.08, Pt — 0.16, Pd — 0.14, Fe — 0.04, Ni — 0.07, Cu — 0.07, As — 0.09, Sb — 0.13, Hg — 0.03.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В разномасштабных хромитовых проявлениях в альпинотипных ультрамафитах различных регионов мира практически всегда присутствует акцессорная минерализация МПГ. Это доказывает существование определенных общих условий ее концентрирования и кристаллизации с хромшпинелидами. В настоящее время такая пространственная и генетическая связь является общепризнанной (Талхаммер, 1996; Zhou et al., 1996; Melcher et al., 1997, и др.).

Всесторонний обзор подиформных хромитов из различных офиолитовых комплексов мира показывает, что большинство из них относится к высокохромистым разновидностям (68 %) и, в меньшей степени, — к высокоглиноземистым (14 %). Некоторые альпинотипные ультрамафитовые массивы обнаруживают в своем составе как высокоглиноземистые, так и высокохромистые хромиты (18 %) (Zaccarini et al., 2022; Zaccarini et al., 2024). Распределение этих хромитов, в первую очередь, контролируется различными геодинамическими обстановками и стратиграфическим положением относительно переходной зоны мантия-кора. В настоящее время показано, что высокоглиноземистые хромиты связаны с тектоническими режимами растяжения (режим срединно-океанического хребта, MOR) и перидотитами, а высокохромистые хромиты образуются в условиях надсубдукционной зоны (SSZ). Существование высокоглиноземистых и высокохромистых хромитов в пределах одного и того же офиолитового комплекса объясняется их образованием в двух различных геодинамических обстановках во время перехода (регрессии) океанической литосферы от режима MOR к SSZ (Zaccarini et al., 2024; Zhou et al., 1998; Uysal et al., 2009). Подобный вывод хорошо согласуется с положением фигуративных точек состава изученных рудных хромшпинелидов на вынесенных геодинамических обстановках и полученным эволюционным трендом их изменения (рис. 3).

Таким образом, высокоглиноземистые хромиты относятся к наиболее ранним образованиям по сравнению с высокохромистыми разновидностями. Выявлено, что наряду с тугоплавкими платиноидами (Ir-группа: Os, Ir, Ru) они значительно обогащены платиноидами Pd группы (Rh, Pt, Pd). В свою очередь, высокохромистые хромиты преимущественно демонстрируют обогащение только платиноидами Ir-группы. Подобная особенность была ранее также отмечена в работах предшественников (Zaccarini et al., 2022; Zaccarini et al., 2024) и, очевидно, объясняется более низкой степенью частичного плавления мантийного источника высокоглиноземистых хромитов.

Более поздние высокохромистые хромиты, сформировавшиеся в надсубдукционной обстановке в процессе закрытия палеоокеана, в процессе высокотемпературного частичного плавления и пластического течения мантийного рестита, значительно «истощились» легкоподвижными платиноидами Pd группы за счет их выноса в составе выплавляемого базальтового расплава и сохранения в составе тугоплавкого рестита только платиноидов Ir-группы. В редких случаях в составе высокохромистых хромшпинелидов отмечаются реликтовые микроскопические включения Pt—Ir—Os—Fe состава, которые, вероятно, соответствуют наноагрегату смеси изоферроплатины (железистой платины?) и Os—Ir сплава, и полифазные каплевидные включения куаевита и сложного сульфида (Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh)₂S₃, отнесенного нами к ЭПГ-содержащему Mss (рис. 6, ж, м).

Такие выводы хорошо согласуются с гипотезой Г. Н. Савельевой о магматической кумулятивной природе «полосчатого» дунит-верлит-клинопироксенит-габбрового комплекса массива, сформировавшегося в результате фракционирования отделяемой от мантийного рестита базальтовой магмы (Савельева, 1987), и объясняет его

исключительное обогащение платиноидами Pt–Pd ассоциации, схожей с диагностированной нами в высокоглиноземистых хромититах.

Отмечено, что в высокоглиноземистых хромититах образование МПГ, вероятно, происходило синхронно с хромшпинелидом в силикатной матрице. Нередко наблюдается приуроченность МПГ к границам зерен хромшпинелидов. Однако внутри зерен хромшпинелидов, за исключением частных случаев, МПГ не обнаружены (рис. 4). В высокохромистых хромититах, наоборот, МПГ отмечаются преимущественно в виде включений в зернах хромшпинелидов. Такая особенность позволяет сделать предположение, что в этих хромититах МПГ кристаллизовались несколько раньше зерен высокохромистых хромшпинелидов и были захвачены последними в процессе их роста. Такое «закупоривание» зерен платиноидов в большинстве случаев изолировало их от последующих наложенных метаморфических преобразований.

В *высокоглиноземистых хромититах* к наиболее ранним мантийно-магматическим образованиям (первичной ассоциации) авторами отнесены осмий, Ir-содержащий осмий, дисульфиды лаурит–эрлихманитового ряда. При этом As-содержащий лаурит, ирарсит, формирующий сростки с лауритом, и высокотемпературный твердый раствор (Pd, Pt, Fe), вероятно, также являются магматическими образованиями, но вступающими в минералообразующий процесс на несколько более поздней стадии (табл. 8).

Зональность, выявленная нами как в «чистом», так и в As-содержащем лаурите, ранее также была охарактеризована в работах предшественников, где ее происхождение, преимущественно, интерпретируется, как первичное мантийно-магматическое (Барков, 2012; Gonzales-Jimenez et al., 2009; Garuti et al., 1999; Melcher et al., 1997). А. Ю. Барков считает, что такие зональные зерна кристаллизовались в качестве первичных фаз, в направлении «от центра к краю», из микрообъемов изолированного расплава в условиях закрытой системы (Barkov et al., 1999; Barkov et al., 2004). Исследования других авторов (Gonzales-Jimenez et al., 2009) выявили три типа зональности в лаурите: 1) зерна с бедным Os ядром и богатой Os каймой (нормальная зональность); 2) зерна с богатым Os ядром и бедной Os каймой (обратная зональность); 3) зерна, состоящие из сложного срастания богатого и бедного Os лаурита и эрлихманита (колебательная зональность). Такой набор зональностей (особенно происхождение осцилляторных зональных зерен) интерпретируется как результат быстрого изменения фугитивности серы $f(S_2)$ и кислорода $f(O_2)$ и, в меньшей степени, температуры расплава в открытой магматической среде до захвата МПГ хромитом. Последнее обстоятельство обусловлено невозможностью объяснить предполагаемую флуктуацию $f(S)$ в закрытой системе.

Наши результаты позволили обнаружить два типа лауритовой зональности: обратную зональность (преимущественно) и нормальную зональность. Нормальная зональность выявлена единожды в зерне лаурита, захваченного хромшпинелидом (рис. 4, e). В ядерной зоне такого зерна, как отмечалось выше, диагностирован Ru–Os-содержащий хизлевудит. Происхождение данного зонального зерна связывается нами с естественной эволюцией рудоформирующей системы, когда, по мере понижения температуры и увеличения $f(S_2)$, происходило прогрессивное увеличение содержания осмия в лаурите, по мере роста зерна «от центра к краю» в закрытой системе (захват данного МПГ хромитом предотвратил его дальнейший химический обмен с расплавом).

Формирование зерен с обратной зональностью (увеличение рутениевого минала от центра зерна к краю), вероятно, происходило в открытой системе, на что указывает их обнаружение исключительно в силикатных интерстициях. Их образование связывается с «неклассическим» изменением (уменьшением) $f(S_2)$ при сохранении или увеличении температуры расплава в результате сегрегации жидкой фазы из исходного силикатного расплава в процессе высокотемпературного частичного плавления

и пластического течения, сопровождаемого выносом серы (Gonzales-Jimenez et al., 2009; Matveev, Ballhaus, 2003). Уменьшение $f(S_2)$ приводило к «очищению» лаурита от осмия, так как для образования эрлихманита требуется большая активность S, чем для лаурита.

Присутствие микроскопических каплевидных включений сульфидов (Ni, Cu, Fe) (в основном Ru–Os-содержащего хизлевудита) в Os-обогащенной зоне в зональных зернах, как нормальной, так и обратной зональности, вероятно свидетельствует о локальном отделении и проявлении на этой стадии обогащенного ЭПГ моносульфидного твердого раствора (Mss). В связи с этим, авторы склонны относить такой Ru–Os-содержащий хизлевудит к первичной высокотемпературной модификации. Однако дальнейшее изменение физико-химических условий рудообразования, связанное с уменьшением $f(S_2)$, не позволило сульфидам основных металлов с ЭПГ реализоваться на данном этапе в виде самостоятельных значимых минеральных форм.

Ранее подобный Ru–Os-содержащий хизлевудит был выявлен и охарактеризован в хромититах Нуралинского лерцолитового массива (Южный Урал, Россия) и Os-содержащий хизлевудит — в хромититах Кемпирсайского ультрамафитового массива (Южный Урал, Казахстан) (Малич и др., 2016; Дистлер и др., 2003).

Обогащение высокоглиноземистых хромититов минералами Pt и Pd связывается с магматической гетерогенностью, на которую впоследствии были наложены два этапа метаморфогенного изменения: первый — серпентинизация, второй — последующие процессы со сменой восстановительных условий на окислительные, связанные с тектоническими перемещениями (Derbyshire et al., 2013) (табл. 8).

Первый этап изменения первичных Pt-содержащих фаз (по-видимому, высокотемпературного твердого раствора (Pd, Pt, Fe) и Pt–(Pd)-содержащего ирарсита) происходил на этапе ранней серпентинизации (регрессивный автометаморфизм) (Макеев, 1992; Макеев и др., 1999; Garuti, Zaccarini, 1997; Zaccarini et al., 2022). Этому этапу соответствовал процесс гидратации силикатов (в первую очередь, оливина) с развитием массовой петельчатой лизардитизации в интерстициях, растворением при участии глубинных восстановленных флюидов Pt-содержащих фаз и формированием сульфидов Ni и Fe (наблюдаемая вторичная модификация хизлевудита) и интерметаллических соединений типа Pt–Cu, (Pt, Cu, Fe, Ni), (Ir, Pd, Cu), (Pt, Pd, Cu) (Дамдинов, 2018). В этот этап, по нашему мнению, произошло формирование хонгшиита, ассоциирующего с хизлевудитом на границе зерен хромшпинелидов и серпентиновых интерстиций.

Второй этап изменения Pt-содержащих фаз связан с тектоническими перемещениями (обдукцией) и повышением $f(O_2)$ в процессе корово-метаморфогенно-метасоматического преобразования ультрамафитов и хромититов с участием коровых компонентов As, Sb, Sn во флюидной фазе (Дамдинов, 2018; Derbyshire et al., 2013). При смене восстановительных условий на окислительные происходило последовательное преобразование хромшпинелида с формированием сплошных хроммагнетитовых кайм (рис. 7). В данный этап произошло широкое формирование антимонидов Pt и Pd и локально — сперрилита.

Отмечено, что арсениды МПГ крайне редки для хромититов северной части Войкаро-Сынынского массива, диагностированы авторами на примере одного полифазного зерна сперрилита со стибиопалладинитом в высокоглиноземистом хромитите рудопроявления № 118 (рис. 7, е). Однако о находках последнего минерала также упоминалось ранее в работах Е. В. Аникиной (Аникина, 1995; Аникина и др., 1993). Авторы считают, что активность мышьяка на данном этапе не способствовала широкой кристаллизации сперрилита и других арсенидов, а больше носила локальный характер.

В *высохромистых хромититах* к первичным магматическим образованиям (первичной ассоциации) авторами отнесены Ir-содержащий самородный осмий, иридий, лаурит и его разновидность с незначительной примесью As, ирарсит и изоферроплатина (наноагрегат с Os—Ir сплавом). Ru-Os-содержащий пентландит, учитывая идиоморфный облик зерен и включение в зерна неизмененного хромшпинелида, вероятно, также является магматическим образованием, но вступившим в минералообразующий процесс на более поздней стадии (табл. 8). При этом, присутствие последнего, очевидно, указывает на насыщение рудообразующей среды серой с выделением ЭПГ-обогащенного Mss, подобно локальному проявлению Ru—Os-содержащего хизлевудита в высокоглиноземистых хромититах. Примечательно то, что диагностированный в этих же рудах первичный, по мнению авторов, миллерит с включением Rh-содержащего ирарсита, в своем химическом составе ЭПГ не обнаруживает.

Экспериментальные исследования растворимости ЭПГ в сульфидах показали, что последние обладают значительной «емкостью» по изоморфному накоплению большинства из платиноидов и контролируют основную их часть в верхней мантии (Малевский и др., 1977; Дистлер и др., 1988; Daltry, Wilson, 1997; Alard et al., 2000; Fonseca et al., 2012). Однако для принятия такого вывода о вхождении Ru и Os в виде изоморфной примеси в состав изученного пентландита, очевидно, необходимо проведение дополнительных детальных исследований с применением рентгеноструктурных методов анализа. Пока же данный вывод построен на факте выдержанного, узкого диапазона концентраций Ru и Os в пределах одного зерна и отсутствии каких-либо тонкодисперсных самостоятельных включений их минералов в таких зернах.

Ранее подобный Ru-содержащий пентландит был выявлен и охарактеризован в хромититах Нуралинского лерцолитового массива (Южный Урал, Россия) и хромититах Алапаевского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал, Россия) (Малич и др., 2016; Мурзин и др., 2023). Также Е. В. Аникиной для нескольких хромитопоявлений Войкаро-Сынынского массива приведены анализы пяти фаз Fe—Cu—Ni сульфидов с высокими (от 3 до 31 %) содержаниями Os, Ir и Rh (Аникина, 1995; Аникина и др., 1993).

Каплевидные полифазные включения куваевита и сложного сульфида (Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh)₂S₃, обнаруженные в зернах хромшпинелида, вероятно, также являются поздними образованиями первичной ассоциации МПГ (табл. 8), которые кристаллизовались из капель остаточного расплава, обогащенного, наряду с тугоплавкими ЭПГ (Os, Ir, Ru) и основными металлами (Ni, Cu, Fe), сравнительно низкотемпературными ЭПГ (Pt, Pd) и Rh. Последний, захваченный и «запечатанный» хромшпинелидом, в процессе остывания дифференцировался на куваевит, сложный сульфид Me₂S₃ и неидентифицированную металлическую фазу (Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ni, Rh). Такой вывод хорошо согласуется с ранее полученными результатами (Барков и др., 2022; Barkov et al, 2021), а также подтверждается: 1) каплевидной формой включений и совместным расположением куваевита и ЭПГ-содержащего Mss в хромшпинелиде, 2) экспериментальными данными: металлодефицитные твердые растворы Ni—Fe сульфидов, растворяющие значительные количества Ir и Rh, стабильны в диапазоне температур от >600 °C до <1000 °C (Makovicky et al., 1986).

Расчитанная формула куваевита (Ir, Rh)₅(Ni, Fe, Cu)₁₀S₁₆ близка к составу более ранних находок этого минерала, а отклонение от идеальной формулы Ir₅Ni₁₀S₁₆ обусловлено формированием серии твердых растворов с торривейзеритом Rh₅Ni₁₀S₁₆, таураитом Ir₅Fe₁₀S₁₆ и ферроторривейзеритом Rh₅Fe₁₀S₁₆, которым он изоструктурен (Барков и др., 2022).

Округлые включения холлингвортита в составе халькозина, обнаруженные в катаклазированных зернах хромшпинелида, отнесены авторами к вторичным, сформировавшимся по первичным сульфидам и сульфоарсенидам в процессе

Таблица 8. Минеральные ассоциации МПГ и последовательность их образования в высокоглиноземистых и высокохромистых хромититах Войкаро-Сыньинского массива**Table 8.** Mineral associations of PGMs and sequence of their formation in high-alumina and high-chromium chromitites of the Voikar-Synya massif

Тип руды	Выявленные МПГ	Количество изученных зерен	Мантийно-магматическая		Вторичная метаморфогенная	
			Ранняя	Поздняя	Ранняя	Поздняя
Высокоглиноземистые руды	Минералы самородных элементов:					
	1) Самородный осмий Os	5	+			
	2) Ir-содержащий осмий (Os, Ir)	3	+			
	3) Хонгшиит PtCu	2			+	
	4) Pd–Pt–Fe тв.р. (Pd, Pt, Fe)	2		+		
	Сульфиды:					
	5) Лаурит RuS ₂ :	24	+			
	однородные зерна	15				
	зональные зерна	9				
	6) Эрлихманит OsS ₂	2	+			
	Сульфоарсениды:					
	7) As-содержащий лаурит Ru(S, As) ₂ :	25		+		
	однородные зерна	17				
	зональные зерна	8				
	8) Ирарсит IrAsS	16		+		
Высокохромистые руды	Арсениды:					
	9) Сперрилит PtAs ₂	1				+
	Антимониды:					
	10) Стибиопалладинит Pd ₅ Sb ₂	12				+
	11) Геверсит PtSb ₂	5				+
	12) Генкинит (Pt, Rh, Pd) ₄ Sb ₃	2				+
	13) Никелевый изомертиит?	2				+
	(Pd, Ni, Rh) ₅ AsSb					
	14) Неназванная фаза Pd ₃ Sb	2				+
	15) Неназванная фаза (Ni, Rh, Pt)Sb	2				+
	Минералы самородных элементов:					
	1) Ir-содержащий осмий	6	+			
	2) Самородный иридий	2	+			
	Сульфиды:					
	3) Лаурит RuS ₂	22	+			
	4) Ru–Os-содержащий пентландит (Ni, Fe, Ru, Os) ₉ S ₈	3		+		
	5) Куваевит (Ir, Rh) ₅ (Ni, Fe, Cu) ₁₀ S ₁₆	2		+		
	6) ЭПГ-содерщий Mss (Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh) ₂ S ₃	3		+		
	Сульфоарсениды:					
	7) As-содержащий лаурит Ru(S, As) ₂	5		+		
	8) Ирарсит IrAsS	3		+		
	9) Холлингвортит RhAsS	2			+	

низкотемпературной петельчатой серпентинизации (регрессивного автометаморфизма) (табл. 8). На это указывает: 1) непосредственная ассоциация с низкотемпературным вторичным сульфидом (халькозином), 2) обнаружение в трещиноватых зернах хромшпинелида, «залеченных» агрегатом лизардита, 3) неправильная форма выделений, 4) значимое присутствие в химическом составе минерала никеля, возможно привнесенного из преобразуемого оливина.

Присутствие в высокохромистых хромититах самородного иридия, Ir-содержащего самородного осмия, куваевита, а также большее содержание иридиевого минерала в лаурите по сравнению с лауритом из высокоглиноземистых руд отражает общепризнанную тенденцию эволюции платинометальной рудоформирующей системы: от Os к Ir и Ru, далее к Ru—Pt(Fe) парагенезисам, следом к Pt(Fe)—Ir твердым растворам и их дальнейшему распаду.

ВЫВОДЫ

Минералогия МПГ из высокоглиноземистых и высокохромистых руд массива расширена с 10 ранее выделенных минеральных видов и разновидностей до 25. Впервые выявлены и охарактеризованы самородный осмий, Ir-содержащий самородный осмий, самородный иридий, хонгшиит, As-содержащий лаурит, Ru—Os-содержащие сульфиды (пентландит и хизлевудит), куваевит, неназванный сульфид ЭПГ с цветными металлами, близкий по стехиометрии формуле Me_2S_3 , металлический твердый раствор (Pd, Pt, Fe), стибиопалладинит, геверсит, генкинит, неназванные МПГ, близкие по составу стехиометрии (Pd, Ni, Rh)₅AsSb, Pd₃Sb и (Ni, Rh, Pt)Sb.

В рудопроявлениях Морковкинское и № 118, расположенных в северной части Войкаро-Сыньинского массива, акцессорная платинометальная минерализация охарактеризована впервые, что, несомненно, важно для дополнения и расширения ее видового разнообразия в исследуемом массиве в целом, а также для подтверждения ранее выявленных зависимостей состава МПГ и их парагенезисов от типа вмещающих хромититов.

Отмечено, что МПГ из высокоглиноземистых хромититов характеризуются более широким разнообразием (15 минеральных видов), чем МПГ из высокохромистых хромититов (9 минеральных видов). Минеральный набор МПГ хромититов высокохромистого типа характеризуется преимущественно Os—Ir—Ru специализацией. Платина и палладий выявлены в единичных находках в составе сложных сульфидов Me_2S_3 и наноагрегативных включений смеси изоферроплатины и Os—Ir сплава в хромшпинелиде. В хромититах высокоглиноземистого типа обнаружены МПГ как Os—Ir—Ru, так и Pt—Pd специализации. При этом последние диагностированы в виде 9 самостоятельных минеральных видов и разновидностей и представлены интерметаллидами, арсенидами и антимонидами. Подобная особенность распределения МПГ, очевидно, объясняется низкой степенью частичного плавления мантийного источника высокоглиноземистых хромититов. Более поздние высокохромистые хромититы в процессе высокотемпературного частичного плавления и пластического течения мантийного рестита значительно «истощились» легкоподвижными платиноидами Pd группы за счет их выноса в составе выплавляемого базальтового расплава.

В границах одного петрохимического (генетического) типа хромититов наборы МПГ отличаются по числу и видовому разнообразию в зависимости от структурно-текстурных особенностей хромититов. Так в высокоглиноземистых густовкрапленных и сплошных хромититах рудопроявления № 118 выявлено 15 минеральных видов, а в высокоглиноземистых нодулярных хромититах рудопроявления Морковкинское — 2 минеральных вида (лаурит и ирсит).

Диагностированные лаурит и As-содержащие лаурит из высокоглиноземистых (Морковкинское и № 118 рудопоявления) и высокохромистых (Пайтовское рудопоявление) хромититов близки ранее изученному лауриту из других рудопоявлений Войкаро-Сыньинского массива (Кершорское и Левопайерское высокоглиноземистые рудопоявления и Хойлинское высокохромистое рудопоявление) (Аникина, 1995; Аникина и др., 1993; Гурская и др., 2004). Однако изученный As-содержащий лаурит характеризуется более обширным полем распространения, обусловленным широкими вариациями отношений примесей осмия и рутения.

В процессе исследования получены новые данные о минералах благородных металлов в составе первичных и вторичных ассоциаций хромититов северной части Войкаро-Сыньинского массива. При этом вторичная ассоциация разделена на две подгруппы: раннюю, связанную развитием массовой петельчатой лизардитизации (регрессивный автометаморфизм) и позднюю, связанную с тектоническими перемещениями (обдукцией) и повышением $f(\text{O}_2)$ в процессе корово-метаморфогенно-метасоматического преобразования ультрамафитов и хромититов с участием коровых компонентов As, Sb, Sn во флюидной фазе.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю признательность ведущему научному сотруднику Института геологии и геохимии УрО РАН, к. г.-м. н. Н. В. Вахрушеву и научному сотруднику Института геологии и геохимии УрО РАН, к. г.-м. н. П. Б. Ширяеву за любезно предоставленные из личных минералогических коллекций образцы хромитовых руд Войкаро-Сыньинского массива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникина Е. В., Молошаг В. П., Алимов В. Ю. Минералы платиноидов в хромитах Войкаро-Сыньинского и Райизского массивов // Доклады РАН. **1993**. Т. 330. № 5. С. 613—616.

Аникина Е. В. Платиноиды в хромовых рудах Полярного Урала. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, **1995**. 40 с.

Барков А. Ю. Зональность, вариации состава, механизмы замещения элементов и ассоциации редких рудных минералов из мафит-ультрамафитовых комплексов. Автореф. дисс. ... докт. г.-м.н. Череповец, **2012**. 37 с.

Барков А. Ю., Толстых Н. Д., Мартин Р. Ф., Тамура Н., Ма Чи, Никифоров А. А. Куваевит ($\text{Ir}_5\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$) — новый минеральный вид, его ассоциации и особенности генезиса (россыпная зона р. Сисим, Восточный Саян) // Геология и геофизика. **2022**. Т. 63. № 12. С. 1653—1669.

Варламов Д. А., Мурзин В. В. Минералы платиноидов из россыпей Верх-Нейвинского гипербазитового массива (Средний Урал) — новые минеральные фазы и комплекс вторичных минералов / Федоровская научная сессия 2014. СПб.: Лема, **2014**. С. 89—91.

Вахрушева Н. В., Ширяев П. Б., Степанов А. Е., Богданова А. Р. Петрология и хромитоносность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, **2017**. 265 с.

Велинский В. В., Банников О. Л., Ковязин С. В. Состав минералов гипербазитов Западного Сангилена. Петрология гипербазитов и базитов Сибири, Дальнего Востока и Монголии. Новосибирск: Наука, **1980**. С. 54—74.

Викентьев И. В., Тюкова Е. Э., Мокрый В. Д., Иванова Ю. Н., Варламов Д. А., Шуйский А. С., Грознова Е. О., Соболев И. Д., Бортников Н. С. Платино-палладиевое рудопоявление Васильновское: новый тип благороднометалльной минерализации на Урале // Доклады РАН. Науки о Земле. **2023**. Т. 512. № 1. С. 39—49.

Гурская Л. И., Колбанцев Л. Р., Ляхницкая В. Д., Ляхницкий Ю. С., Смелова Л. В., Шахова С. Н. Платиноиды хромитоносных массивов Полярного Урала. СПб.: Изд-во СПб. картфабрики ВСЕГЕИ, **2004**. 306 с.

Дамдинов Б. Б. Типы благороднометалльного оруденения юго-восточной части Восточного Саяна: состав, условия формирования и генезис. Дисс. ... докт. г.-м.н. Улан-Удэ, **2018**. 480 с.

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

Дистлер В. В., Крячко В. В., Юдовская М. А. Условия образования оруденения платиновых металлов в хромитовых рудах Кемпирсайского рудного поля // Геология рудных месторождений. **2003**. Т. 45. № 1. С. 44—74.

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

Кузнецов С. К., Котельников В. Г., Онищенко С. А., Филиппов В. Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Войкаро-Сыньинского массива на Полярном Урале // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. **2004**. № 5. С. 2—4.

Кузнецов С. К., Онищенко С. А., Котельников В. Г., Филиппов В. Н. Медно-золото-палладиевая минерализация в ультрабазитах Полярного Урала // Доклады РАН. **2007**. Т. 414. № 1. С. 67—69.

Кузнецов С. К., Шайбеков Р. И., Гайкович М. М., Ковалевич Р. А., Вокуев М. В., Шевчук С. С. Минералогические особенности хромовых руд Лагортинско-Кершорской площади на Полярном Урале // Изв. Коми НЦ УрО РАН. **2013**. № 2. С. 73—82.

Лазько Е. Е., Дистлер В. В., Белоусов Г. Е. Платина и платиноиды в ультраосновных и основных породах Войкаро-Сыньинского офиолитового массива (Полярный Урал) // Доклады РАН. **1981**. Т. 258. № 2. С. 465—469.

Макеев А. Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, **1992**. 197 с.

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

Макеев А. Б., Брянчанинова Н. И., Крапля Е. А. Геолого-минералогическая модель эволюции платиноносных альпинотипных ультрабазитов Урала / Платина России. Т. IV. М.: Геоинформмарк, **1999**. С. 176—183.

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

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

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

Мурзин В. В., Суставов С. Г. Новые данные о минералогии ряда лаурит-эрликманит и их мышьяковистых разновидностей // Доклады РАН. **2000**. Т. 370. № 3. С. 380—382.

Никольская Н. Е., Казеннова А. Д., Николаев В. И. Типоморфизм рудообразующего хромшпинелида месторождений хромовых руд. М.: ВИМС, **2021**. 238 с.

Овечкин А. М. Минерально-сырьевая база черных металлов Полярного Урала. Перспективы изучения и освоения // Полярный Урал — новая минерально-сырьевая база России. Тюмень-Салехард, **1997**. С. 78—80.

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

Перевозчиков Б. В. Закономерность локализации хромитового оруденения в альпинотипных гипербазитах (на примере Урала) // Обзорная информация. Вып. 7. М.: АОЗТ «Геоинформмарк», **1995**. 46 с.

Перевозчиков Б. В. Двухстадийное формирование главных хромитоносных формаций офиолитовых ультрабазитов — отражение процессов верхней мантии // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 12. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, **2009**. С. 203—211.

Перевозчиков Б. В., Булыкин Л. Д., Попов И. И., Орфаницкий В. Л., Андреев М. И., Сначев В. И., Даниленко С. А., Черкасов В. Л., Ченцов А. М., Жарикова Л. Н., Ключко А. А. Реестр хромитопроявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала. Пермь: КамНИИКИГС, 2000. 474 с.

Пыстин А. М., Потапов И. Л., Пыстина Ю. И. Проявление малосульфидных золото-платинометаллических руд на Полярном Урале // ЗРМО. 2012. Т. 141. № 4. С. 60—73.

Савельева Г. Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре. М.: Наука, 1987. 246 с.

Талхаммер Т. В. Ассоциации минералов платиновой группы в массивных хромитовых рудах Кемпирсайского офиолитового комплекса (Южный Урал) как проявление мантийного метасоматоза // ЗВМО. 1996. Т. 125. № 1. С. 25—36.

Толстых Н. Д. Минеральные ассоциации платиноносных россыпей и генетические корреляции с их коренными источниками. Автореф. Дисс. ... докт. г.-м.н. Новосибирск, 2004. 33 с.

Шайбеков Р. И., Кузнецов С. К., Гайкович М. М., Шевчук С. С. Сульфидная и благороднометаллическая минерализация в хромовых рудах Латоргинско-Кершорской площади Войкаро-Сыньинского массива (Полярный Урал) // Литосфера. 2015. № 1. С. 75—85.

Щербаков С. А. Пластические деформации ультрабазитов офиолитовой ассоциации Урала. М.: Наука, 1990. 119 с.

Юричев А. Н. Минералы платиновой группы в хромититах Агардагского ультрамафитового массива (республика Тыва): новые данные // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 4. С. 56—69.

Юричев А. Н., Чернышов А. И., Корбовяк Е. В. Платиноносность хромититов Харчерузского ультрамафитового массива (Полярный Урал): новые данные // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 3. С. 38—53.

Platinum Group Minerals from Chromitites of Northern Part of the Voykar-Synya Massif (Polar Urals): New Data

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

Tomsk State University, Tomsk, Russia

**e-mail: juratur@yandex.ru*

In chromitites of northern part of the Voykar-Synya ultramafic massif, which is part of the Khadatskiy ophiolite belt of the Polar Urals, native osmium, Ir-containing native osmium, native iridium, hongshtite, As-containing laurite, Ru-Os-containing pentlandite, kuvaevite, unnamed PGE sulfide with non-ferrous metals, close in stoichiometry to formula Me_2S_3 ($Me = Os, Ru, Cu, Pt, Ir, Fe, Pd, Ni, Rh$), high-temperature metallic solid solution (Pd, Pt, Fe), stibiopalladinite, geversite, genkinite, unnamed PGM close in stoichiometry of formula $(Pd, Ni, Rh)_3AsSb$, Pd_3Sb and $(Ni, Rh, Pt)Sb$ were the first time discovered and characterized along with previously known platinum group minerals (PGMs). The set of PGMs of massif has been expanded from 10 to 25 mineral species and varieties. PGMs from high-alumina chromitites are characterized by wider variety than those from high-chromium chromitites (15 and 9 mineral species, respectively). PGMs of both Os—Ir—Ru and Pt—Pd specializations were found in high-alumina chromitites. High-chromium chromitites are characterized mainly by Os—Ir—Ru specialization. Such feature of PGMs distribution is explained by low degree of partial melting of mantle source of high-alumina chromitites, compared to high-chromium chromitites, which experienced high-temperature partial melting with removal of easily mobile Pd group of PGMs in composition of melted basaltic melt. New data have been obtained on noble metal minerals in the composition of primary and secondary chromitite assemblages.

Keywords: Polar Urals, ophiolites, Voykar-Synya massif, chromitites, platinum group minerals, chemical composition, genesis

REFERENCES

- Alard O., Griffin W. L., Lorand J. P., Jackson S., O'Reilly S. Y. Non-chondritic distribution of the highly siderophile elements in mantle sulphides. *Nature*. **2000**. Vol. 407. P. 891—894.
- Anikina E. V., Moloshag V. P., Alimov V. Yu. Platinoid minerals in chromites of the Voykar-Syninsky and Rai-Iz massifs. *Doklady Earth Sci.* **1993**. Vol. 330. N 5. P. 613—616 (*in Russian*).
- Anikina E. V. Platinoids in chromium ores of the Polar Urals. Syktyvkar: IG Komi Scientific Center Ural Branch RAS, **1995**. 40 p. (*in Russian*).
- Barkov A. Yu. Zoning, composition variations, mechanisms of element substitution and associations of rare ore minerals from mafic-ultramafic complexes. PhD thesis syn. Cherepovets, **2012**. 37 p. (*in Russian*).
- Barkov A. Y., Tolstykh N. D., Martin R. F., Tamura N., Ma Ch., Nikiforov A. A. Kuvaevite, $\text{Ir}_{0.5}\text{Ni}_{10}\text{S}_{16}$, a new mineral species, its associations and genetic features, from the Sisim river placer zone, Eastern Sayans. *Russian Geol. Geophys.* **2022**. Vol. 63. N 12. P. 1373—1387.
- Barkov A. Y., Tolstykh N. D., Tamura N., Martin R. F., McDonald A. M., Cabri L. J. Ferrotorreyweiserite, $\text{Rh}_5\text{Fe}_{10}\text{S}_{16}$, a new mineral species from the Sisim Placer Zone, Eastern Sayans, Russia, and the torreyweiserite—ferrotorreyweiserite series. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. Paper 1420.
- Barkov A. Y., Fleet M. E., Martin R. F., Alapieti T. T. Zoned sulfides and sulfarsenides of the platinum-group elements from the Penikat layered complex, Finland. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 515—537.
- Barkov A. Y., Thibault Y., Laajoki K. V. O., Melezhik V. A., Nilsson L. P. Zoning and substitutions in Co—Ni—(Fe)—PGE sulfarsenides from the Mount General'skaya layered intrusion, Arctic Russia. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. P. 127—142.
- Barnes S. J., Roeder P. L. The range of spinel compositions in terrestrial mafic and ultramafic rocks. *J. Petrol.* **2001**. Vol. 42. N 12. P. 2279—2302.
- Dalry V. D. C., Wilson A. H. Review of platinum-group mineralogy: compositions and elemental associations of the PG-minerals and unidentified PGE-phases. *Miner. Petrol.* **1997**. Vol. 60. P. 185—229.
- Damdinov B. B. Types of precious metal implements of the southeastern part of Eastern Sayan: composition, conditions of formation and genesis. PhD thesis. Ulan-Ude, **2018**. 480 p. (*in Russian*).
- Derbyshire E. J., O'Driscoll B., Lenaz D., Gertisser R. Compositionally heterogeneous podiform chromitite in the Shetland Ophiolite Complex (Scotland): implications for chromitite petrogenesis and late-stage alteration in the upper mantle portion of a supra-subduction zone ophiolite. *Lithos*. **2013**. Vol. 162—163. P. 279—300.
- Distler V. V., Kryachko V. V., Yudovskaya M. A. Formation conditions of platinum-group metals in chromite ores of the Kempirsai ore field. *Geol. Ore Deposits*. **2003**. Vol. 45. N 1. P. 37—65.
- Edwards R. L., Wasserburg G. J. The age emplacement of obducted oceanic crust in the Urals from Sm—Nd and Rb—Sr systematics. *Earth Planet. Sci. Letters*. **1985**. N 72. P. 389—404.
- Fonseca R. O. C., Laurenz V., Mallmann G., Luguet A., Hoehne N., Jochum K. P. New constraints on the genesis and long-term stability of Os-rich alloys in the Earth's mantle // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2012**. Vol. 87. P. 227—242.
- Garuti G., Zaccarini F. In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitites of the Vourinos Complex, Greece. *Canad. Miner.* **1997**. Vol. 35. P. 611—626.
- Garuti G., Zaccarini F., Moloshag V., Alimov V. Platinum-group minerals as indicators of sulfur fugacity in ophiolitic upper mantle: an example from chromitites of the Rai-Iz ultramafic complex, Polar Urals, Russia. *Canad. Miner.* **1999**. Vol. 37. P. 1099—1115.
- Ghazi J. M., Moazzen M., Rahghoshay M., Moghadam H. S. The geodynamic setting of the Nain ophiolites, Central Iran: evidence from chromian spinels in the chromitites and associated rocks. *Ophioliti*. **2011**. Vol. 36. N 1. P. 59—76.
- Gonzalez-Jimenez J. M., Gervilla F., Proenza J. A., Kerestedjian T., Auge T., Bailly L. Zoning of laurite (RuS_2)—erlichmanite (OsS_2): implications for the origin of PGM in ophiolite chromitites. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 419—432.

Gurskaya L. I., Smelova L. V., Kolbantsev L. R., Lyakhnitskaya V. D., Lyakhnitsky Yu. S., Shakhova S. N. Platinoids of chromite-bearing massifs of the Polar Urals. Saint Petersburg: VSEGEI, **2004**. 306 p. (in Russian).

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

Krivovichev V. G., Gulbin Yu. L. Recommendations for the calculation and presentation of mineral formulas based on chemical analysis data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 1. P. 114—124 (in Russian).

Kuznetsov S. K., Kotelnikov V. G., Onishchenko S. A., Filippov V. N. Copper-gold-palladium mineralization in ultrabasites of the Voykar-Synya massif in the Polar Urals. *Bull. Institute Geol. Komi Sci. Center Ural Branch RAS*. **2004**. N 5. P. 2—4 (in Russian).

Kuznetsov S. K., Onishchenko S. A., Kotelnikov V. G., Filippov V. N. Copper-gold-palladium mineralization in ultrabasites of the Polar Urals. *Doklady Earth Sci.* **2007**. Vol. 414. N 1. P. 67—69 (in Russian).

Kuznetsov S. K., Shaibekov R. I., Gaikovich M. M., Kovalevich R. A., Vokuev M. V., Shevchuk S. S. Mineralogical features of chromium ores of the Lagortinsko-Kershorskaya area in the Polar Urals. *Izv. Komi Sci. Center Ural Branch RAS*. **2013**. N 2. P. 73—82 (in Russian).

Lazko E. E., Distler V. V., Belousov G. E. Platinum and platinoides in ultrabasic and mafic rocks of the Voykar-Synya ophiolite massif (the Polar Urals). *Doklady Earth Sci.* **1981**. Vol. 258. N 2. P. 465—469 (in Russian).

Makeyev A. B. Mineralogy of alpine-type ultrabasites of the Urals. Saint Petersburg: Nauka, **1992**. 197 p. (in Russian).

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

Makeyev A. B., Brianchaninova N. I., Kraplya E. A. Geological and mineralogical model of evolution of platinum-bearing alpine-type ultrabasites of the Urals. In: *Platinum of Russia. Vol. IV*. Moscow: Geoinformmark, **1999**. P. 176—183 (in Russian).

Makovicky M., Makovicky E., Rose-Hansen J. Experimental studies on the solubility and distribution of platinum group elements in base metal sulfides in platinum deposits. In: *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. London: Institution of Mining and Metallurgy, **1986**. P. 415—425.

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

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

Matveev S., Ballhaus C. Role of water in the origin of podiform chromitite deposits. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **2002**. Vol. 203. P. 235—243.

Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T. V., Stumpf E. F. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in chromite. *J. Petrol.* **1997**. Vol. 38. P. 1419—1458.

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

Murzin V. V., Sustavov S. G. New data on minerals of the laurite-erlichmanite series and on their arsenic varieties. *Doklady Earth Sci.* **2000**. Vol. 370. N 3. P. 160—162.

Nikolskaya N. E., Kazennova A. D., Nikolaev V. I. Typomorphism of ore-forming chromospinelide of chrome ore deposits. Moscow: VIMS, **2021**. 238 p. (in Russian).

Ovechkin A. M. Mineral resource base of ferrous metals of the Polar Urals. Prospects for study and development. Polar Ural — new mineral resource base of Russia. Tyumen-Salekhard, **1997**. P. 78—80 (in Russian).

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

Perevozchikov B. V. Pattern of localization of chromite mineralization in alpine-type hyperbasites (on example of the Urals). Review information. Vol. 7. Moscow: Geoinformmark, **1995**. 46 p. (in Russian).

Perevozchikov B. V. Two-stage formation of the main chromite-bearing formations of ophiolitic ultrabasites — reflection of upper mantle processes. *Problems of mineralogy, petrography and metallogeny: Proc. Sci. Readings in memory of P. N. Chirvinsky*. Perm: Perm University Publishing House, **2009**. P. 203—211 (in Russian).

Perevozchikov B. V., Bulykin L. D., Popov I. I., Orfanitsky V. L., Andreev M. I., Snachev V. I., Danilenko S. A., Cherkasov V. L., Chentsov A. M., Zharikova L. N., Klochko A. A. Register of chromite occurrences in alpine-type ultrabasites of the Urals. Perm: KamNIIGKS, **2000**. 474 p.

Pystin A. M., Potapov I. L., Pystina Yu. I. Occurrence of low-sulfide gold-platinum metal ores in the Polar Urals. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2012**. Vol. 141. N 4. P. 60—73 (in Russian).

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

Savelyeva G. N. Gabbro-ultramafic complexes of ophiolites of the Urals and their analogues in modern oceanic crust. Moscow: Nauka, **1987**. 230 p. (in Russian).

Shaibekov R. I., Kuznetsov S. K., Gaikovich M. M., Shevchuk S. S. Sulfide and noble metal mineralization in chromium ores of the Latorginsko-Kershorskaya area of the Voykar-Synya massif (Polar Urals). *Lithosphere*. **2015**. N 1. P. 75—85 (in Russian).

Shcherbakov S. A. Plastic deformations of ultrabasites of ophiolite association of the Urals. Moscow: Nauka, **1990**. 119 p. (in Russian).

Talhammer T. V. Association of minerals of platinum group in massive chromite ores of Kempirsai ophiolite complex (Southern Urals) as manifestation of mantle metasomatism. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1996**. Vol. 125. N 1. P. 25—36 (in Russian).

Tolstykh N. D. Mineral associations of platinum-bearing placers and genetic correlations with their primary sources. PhD thesis syn. Novosibirsk, **2004**. 33 p. (in Russian).

Uysal I., Tarkian M., Sadiklar M. B., Zaccarini F., Meisel T., Garuti G., Heidrich S. Petrology of Al- and Cr-rich ophiolitic chromitites from the Mugla, SW Turkey: Implications from composition of chromite, solid inclusions of platinum-group mineral, silicate, and base-metal mineral, and Os-isotope geochemistry. *Contrib. Miner. Petrol.* **2009**. Vol. 158. P. 659—674.

Vakhrusheva N. V., Shiryayev P. B., Stepanov A. E., Bogdanova A. R. Petrology and chromite-bearing of the Rai-Iz ultramafic massif (Polar Urals). Ekaterinburg: IGG Ural Branch RAS, **2017**. 265 p. (in Russian).

Varlamov D. A., Murzin V. V. Platinoid minerals from placers of the Verkh-Neyvinsky hypermafic massif (Middle Urals) — new mineral phases and complex of secondary minerals. In: *Fedorov scientific session 2014*. Saint Petersburg: Lema, **2014**. P. 89—91 (in Russian).

Velinsky V. V., Bannikov O. L., Kovyazin S. V. Composition of minerals of Western Sangilen hyperbasites. *Petrology of hyperbasites and basites of Siberia, the Far East and Mongolia*. Novosibirsk: Nauka, **1980**. P. 54—74 (in Russian).

Vikentiev I. V., Tyukova E. E., Mokriy V. D., Ivanova Yu. N., Varlamov D. A., Shuisky A. S., Groznova E. O., Sobolev I. D., Bortnikov N. S. Platinum-palladium ore occurrence Vasilinovskoe: a new type of noble metal mineralization in the Urals. *Doklady Earth Sci.* **2023**. Vol. 512. N 1. P. 39—49 (in Russian).

Yurichev A. N. Platinum group minerals in chromitites of the Agardag ultramafic massif (Tuva Republic): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Part 151. N 4. P. 56—69 (in Russian).

Yurichev A. N., Chernyshov A. I., Korbovyak E. V. Platinum-bearing of chromitites in the Kharcheruz ultramafic massif (the Polar Urals): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 3. P. 38—53 (in Russian).

Yurichev A. N., Chernyshov A. I., Korbovyak E. V. New data on the platinum-bearing potential of chromitites in the Kharcheruz ultramafic massif, Polar Urals. *Geol. Ore Deposits*. **2021**. Vol. 63. N 7. P. 706—716.

Zaccarini F., Economou-Eliopoulos M., Kiseleva O., Garuti G., Tsikouras B., Pushkarev E., Idrus A. Platinum group elements (PGE) geochemistry and mineralogy of low economic potential (Rh-Pt-Pd)-Rich chromitites from ophiolite complexes. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. Paper 1565.

Zaccarini F., Economou-Eliopoulos M., Tsikouras B., Garuti G. Chromite composition and platinum-group elements distribution in Tethyan chromitites of the Mediterranean Basin: An overview. *Minerals*. **2024**. Vol. 14. Paper 744.

Zaikov V. V., Melekestseva I. Yu., Kotlyarov V. A., Zaikova E. V., Krainev Yu. D. Intergrowths of PGE minerals in the Miass placer zone (Southern Urals) and their primary sources. *Mineralogy*. **2016**. N 4. P. 31—47 (*in Russian*).

Zhou M.-F., Robinson P., Malpas J., Li Z. Podiform chromites in the Luobusa Ophiolite (Southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.* **1996**. Vol. 37. P. 3—21.

Zhou M.-F., Sun M., Keays R. R., Kerrich R. W. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: A case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1998**. Vol. 62. P. 677—688.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

МАНГАНИЛЬВАИТ ИЗ ДАЛЬНЕГОРСКА (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. Д. чл. Ю. Д. Гриценко^{1, 2, *}, М. Ф. Вигасина¹, Н. В. Зубкова¹,
Л. П. Огородова^{1, **}, Д. А. Ксенофонов¹, А. В. Дзубан³, С. К. Дедушенко⁴,
Л. В. Мельчакова¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
Воробьевы горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Воробьевы горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

⁴ НИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

Поступила в редакцию: 09.10.2024 г.

После доработки: 23.12.2024 г.

Принята к публикации: 27.01.2024 г.

Впервые проведено комплексное физико-химическое исследование манганильвайта (Первый Советский рудник, Дальнегорск, Приморский край) методами рентгеноструктурного, электронно-зондового и термогравиметрического анализов, ИК- и мессбауэровской спектроскопии. Химическая формула минерала $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04}^{2+}\text{Mg}_{0.01})(\text{Mn}_{0.65}^{2+}\text{Fe}_{0.35}^{2+})(\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{1.00}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$. Уточнена структура манганильвайта ($R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$). Минерал ромбический, пространственная группа *Pnam*, параметры элементарной ячейки: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³. Методом расплавной калориметрии растворения определена энтальпия образования манганильвайта $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ (-3778.8 ± 7.5 кДж/моль), рассчитаны значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 K) для ильвайта $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и манганильвайта идеализированного состава $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ (-3739.9 ± 8.7 и -3795.5 ± 7.2 кДж/моль соответственно), рассчитаны стандартные энтропии и энергии Гиббса образования из элементов исследованного дальнегорского манганильвайта, ильвайта и манганильвайта идеализированных составов.

Ключевые слова: манганильваит, ильваит, структурный анализ, ИК-спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, термогравиметрический анализ, микрокалориметрия Кальве, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, Дальнегорские месторождения
DOI: 10.31857/S0869605525010047, **EDN:** FSWEOT

ВВЕДЕНИЕ

Манганильваит — Mn-доминантный аналог ильвайта $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$, как самостоятельный минеральный вид был утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной Минералогической Ассоциации (ММА) в 2002 году (IMA 2002—016) на образцах с содержанием марганца 0.85—0.87

атомов на формулу (а. ф.) из скарнового месторождения Pb-Zn в Центральных Родопах (Болгария) (Vassileva et al., 2001). В работах (Bonev et al., 2005; Zotov et al., 2005) образцы «Мн-доминантного ильваита» из этого месторождения с высоким содержанием марганца ($\text{MnO} \sim 12\text{—}15 \text{ мас.}\%$), занимающего одну из кристаллографических позиций совместно с Fe^{2+} , были описаны авторами как манганильваит $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})(\text{Si}_2\text{O}_7) \text{O}(\text{OH})$. В списке минералов ММА манганильваит значится с формулой $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})$ (IMA list of minerals, 2021).

Ильваит $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ — островной диортосиликат железа и кальция, кристаллизующийся в ромбической (пр. гр. *Pbnm*) (Белов, Мокеева, 1954; Naga, Takéuchi, 1976) или моноклинной (пр. гр. *P2₁/a*) (Takéuchi et al., 1983) сингонии. Фазовый переход от моноклинной структуры к ромбической, по данным (Chose et al., 1984; Robie et al., 1988), происходит в интервале температур $\sim 60\text{—}80^\circ\text{C}$. По предположению (Ghose et al., 1984) температура превращения зависит от количества примесей. Основным мотивом как ромбической, так и моноклинной структуры ильваита являются сдвоенные колонки из реберносвязанных Fe^{2+}O_6 и Fe^{3+}O_6 октаэдров (*M1*), расположенные параллельно оси *c*. С октаэдрами *M1* по четырем ребрам связаны Fe^{2+}O_6 октаэдры (*M2*) большего размера, количество которых вдвое меньше. Атомы железа располагаются в двух октаэдрических позициях (*M1* и *M2*), причем позиция *M1* занята катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в соотношении 1: 1, а позиция *M2* полностью заселена катионами Fe^{2+} с примесью Mn^{2+} (Bonazzi, Bindi, 1999). Катионы Mn^{2+} предпочтительнее занимают позицию *M2*, но (с меньшей вероятностью) могут заселять позиции *M1* и *Ca*. В качестве примесей в ильваит могут входить Al, Mg, реже Ti. Координированные семью атомами кислорода катионы *Ca* и диортотруппы Si_2O_7 связывают между собой эти сложные колонки октаэдров. Моноклинная структура ильваита незначительно отличается от ромбической и характеризуется упорядочением катионных пар $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ в цепочках октаэдров *M1* (Takéuchi et al., 1983; Fehr et al., 2005); при этом октаэдрическая позиция *M1* расщепляется на две позиции *M11* и *M12*. Для моноклинной фазы характерно изменение угла β в диапазоне от $\sim 90.18^\circ - 90.3^\circ$ (Bunno, 1980; Fehr et al., 2005). В работе (Takéuchi et al., 1983) на основе анализа структурных параметров двух образцов моноклинного ильваита с разной степенью упорядоченности предсказано, что для полностью упорядоченного моноклинного ильваита угол β может достигать 90.45° .

Для ильваита характерно изоморфное замещение Fe^{2+} в позиции *M2* на Mn^{2+} . Высокое содержание марганца (около 15 мас.% MnO) отмечается для ильваита из скарнов грабена Осло (Норвегия) в работе (Larsen, Dahlgren, 2002) и свинцово-цинковых скарновых месторождений Болгарии (Bonev et al., 2005). В последней работе приведен обзор публикаций, посвященных находкам и исследованию обогащенных Mn образцов ильваита — с содержанием оксида марганца более 9 мас.%. Богатый марганцем ильваит обнаружен в Приморском крае (Дальнегорск, Россия) в андрадит-геденбергитовых скарнах, в Болгарии в геденбергит-везувиан-родонитовых скарнах, на Сардинии (Carrozzini, 1994; Bonazzi, Bindi, 2002). Ильваит является типичным минералом в скарнах, низкоградно-метаморфизованных богатых железом базит-гипербазитовых массивах и базальтах (Минералы, 1972; Спиридонов и др., 2001).

Изучению структуры и определению параметров элементарной ячейки ильваита посвящены работы, выполненные рентгенографическими методами (Takéuchi et al., 1983; Ghose et al., 1985; Finger, Hasen, 1987; Robie et al., 1988; Fehr et al., 2005; Makreski et al., 2007; Hirtopanu et al., 2022) и методом нейтронной дифракции (Ghose et al., 1984, 1990). В работе (Fehr et al., 2005) показано, что образцы ильваита (из различных месторождений мира) с общей формулой $\text{CaFe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{Si}_2\text{O}_8) \text{O}(\text{OH})$ независимо от количества марганца бывают как ромбическими (угол $\beta = 90^\circ$), так и моноклинными (с теоретически предсказанным углом β до 90.45°).

Результаты ИК- и КР-спектроскопического исследования ильваита приведены в работах (Makreski et al., 2007; Chukanov, 2014). Термическое поведение и структурные изменения ильваита при нагревании изучены в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Клемперт, Суровкин, 1966; Иванова и др., 1974; Robie et al., 1988; Bonazzi, Bindi, 1999; Bonazzi et al., 2001). Больше количество публикаций посвящено исследованию ильваита методом мессбауэровской спектроскопии (Gerard, Grandjean, 1971; Grandjean, Gerard, 1975; Nolet, 1978; Yamanaka, Takéuchi, 1979; Evans, Amthauer, 1980; Litterst, Amthauer, 1984; Xuemin et al., 1988; Carrozzini, 1994; Dotson, Evans, 1999), а также изучены Mn- и Al-содержащие синтетические аналоги ильваита (Cesena et al., 1995). В работе (Robie et al., 1988) на адиабатическом калориметре измерена теплоемкость ильваита в интервале 7—920 К, изучено термическое расширение и оценена энергия Гиббса образования из элементов. Изучению манганийльваита и обогащенного марганцем ильваита посвящено намного меньшее количество работ; главным образом, они представляют результаты структурных исследований (Yamanaka, Takéuchi, 1979; Carrozzini, 1994; Bonazzi, Bindi, 2002; Bonev et al. 2005; Fehr et al., 2005; Zotov et al., 2005), мессбауэровской (Yamanaka, Takéuchi, 1979; Zotov et al., 2005) и ИК-спектроскопии (Chukanov, 2014).

Результаты исследований химического состава и физических свойств дальнегорского ильваита были опубликованы ранее в работах Н. В. Белова и В. И. Мокевой (1954), Л. Н. Хетчикова (1956, 1960), Н. Н. Мозговой и Ю. С. Бородаева (1965), Л. Н. Хетчикова и соавторов (1999), а также в работе (Fehr et al., 2005). В большинстве работ описаны образцы ильваита, содержание MnO в которых варьирует в пределах 3—7 мас.%. Максимально высокое содержание марганца в дальнегорском ильваите (до 10—11 мас.% MnO) установлено в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Fehr et al., 2005). Следует отметить, что даже при высоком содержании марганца в ильваите авторы этих публикаций не называют минерал манганийльваитом или Mn-доминантным аналогом ильваита, именуя его просто ильваитом.

Целью настоящей работы явилось комплексное физико-химическое исследование дальнегорского манганийльваита и определение его термодинамических свойств (энтальпии и энергии Гиббса образования из элементов).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ И ИЛЬВАИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В НЕМ

На территории Дальнегорского рудного района известны пять скарново-полиметаллических месторождений — Верхнее, Первое Советское, Садовое, Николаевское и Партизанское (Хетчиков и др., 1999), которые характеризуются общими чертами геологического строения, истории формирования, минералогии, и в то же время различаются по некоторым, главным образом, текстурно-структурным особенностям. Большинство скарновых тел с полиметаллическим оруденением приурочено к глыбам или блокам триасовых известняков и зонам их контактов с алюмосиликатными породами. Отчетливо проявляется приуроченность скарновых тел к пересечениям контактов известняковых глыб разломами преимущественно северо-западного направления. Преобладающим нерудным минералом на месторождениях является геденбергит, но в рудных телах, залегающих среди силикатных пород, широко развиты аксинит и кварц. Андрадит в некоторых месторождениях распространен не менее, чем геденбергит, в некоторых рудных телах образует лишь небольшие гнезда. Преобладающими рудными минералами являются галенит и сфалерит. На месторождении Верхнее и Первое Советское встречаются участки, представленные ритмично-полосчатыми, концентрически-зональными агрегатами, состоящими из чередования зон геденбергита, ильваита и сульфидов (Хетчиков и др., 1999). Заметные скопления ильваита приурочены к крупным, прослеживающимся на большую глубину залежам,

локализованным вдоль контакта протяженных глыб известняков с алюмосиликатными породами. В мелких рудных телах, приуроченных к небольшим глыбам известняков, а также во всех скарновых телах или их участках, образованных замещением алюмосиликатных пород, ильваит не наблюдается.

На Дальнегорских полиметаллических месторождениях выделяют ильваит двух генераций. Ильваит первой генерации (I) входит в состав гранат-ильваитовых, геденбергит-гранат-ильваитовых агрегатов. Ильваит второй генерации (II) ассоциирует с кварцем и кальцитом, иногда со сфалеритом и галенитом, являясь более поздним минералом, чем сульфиды. На Первом Советском руднике ильваит II также встречен в виде тонких прожилков, секущих скарновые минералы и ранние сульфиды. Он наиболее обилен в местах, где эти прожилки пересекают ранние железосодержащие минералы — геденбергит, андрадит, пирротин и другие. По-видимому, за счет воздействия на эти минералы поздних растворов и происходило обогащение минералообразующих растворов железом, из которых кристаллизовался ильваит II. В этих участках пирротин часто замещается магнетитом, иногда — гематитом, что свидетельствует об увеличении фугитивности кислорода fO_2 . В открытых полостях ильваит II образует хорошо ограненные призматические кристаллы размером до нескольких сантиметров и друзы, нарастающие на сфалерит, галенит, кварц, ромбоэдрический кальцит (Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008).

Многочисленные исследования температурного режима скарновых полиметаллических месторождений Дальнегорского района, основанные на изучении газовой-жидких включений в геденбергите, флюорите и сфалерите, показали, что минеральные ассоциации с ильваитом I кристаллизовались в температурном интервале 350—450 °C (Кокорин, Кокорина, 1987; Ефимова и др., 1989; Хетчиков и др., 1999). Ильваит II кристаллизуется нередко совместно с кварцем и скаленоэдрическим кальцитом при более низкой температуре. Температура его кристаллизации, оцененная по результатам гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, составляет 200—280 °C (Хетчиков и др., 1999).

Нами изучен образец из Первого Советского рудника из научного фонда Минералогического музея имени А. Е. Ферсмана РАН (№ FN1175), который значился как ильваит. Это длиннопризматический кристалл черного цвета размерами 25×5×5 мм³ с зернами бесцветного кварца в основании, что позволяет отнести его к ильваиту второй генерации (II). Кристалл оформлен гранями призм {110}, {111} и {101} со штриховкой на гранях призмы {110}, параллельной удлинению кристалла.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минерала определен с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL Ltd., Япония) с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с энергодисперсионным спектрометром X—Max-50 (Oxford Instruments Ltd., GB) при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 10.05 ± 0.05 нА. В качестве стандартов использовались диопсид N1 (MgK α), Fe₃O₄ USNM (FeK α), Mn (MnK α), диопсид N1 (SiK α), волластонит (CaK α), микроклин 107 (KK α), альбит 105 (NaK α), ильменит (TiK α). Обработка данных была произведена в программе INCA (Oxford Instruments, v. 22).

Рентгеновское исследование монокристалла минерала выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCalibur S CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073$ Å) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программы CrysAlisPro (Rigaku Oxford Diffraction, 2022).

ЯГР-спектроскопическое исследование проведено на мессбауэровском спектрометре MS-1104Em (ЮФУ, Ростов-на-Дону) в режиме постоянного ускорения со стандартным мессбауэровским источником $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (АО «Ритверц», Санкт-Петербург) с активностью 0.1 ГБк. Для исследования использовался образец в виде смеси порошка манганийльваита с сахарной пудрой, помещенный в стандартную кювету. Моделирование спектра осуществлялось с применением российской компьютерной программы HappySloth (www.happysloth.ru). Изомерные сдвиги представлены относительно α -железа.

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

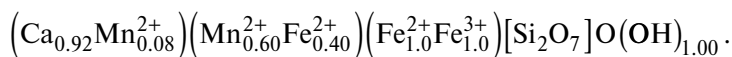
Термогравиметрический анализ проведен с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) в интервале от 25 до 1100 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в открытых тиглях из оксида алюминия в токе сухого синтетического воздуха $\{\text{O}_2 (20.9 \pm 0.5)\%, \text{N}_2 (79.1 \pm 0.5)\%; \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2 < 0.005\%\}$ со скоростью потока газа 30 мл/мин. Погрешность определения потери массы, полученная по разложению стандартного моногидрата оксалата кальция $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не превышала 0.5 %.

Термохимическое исследование. Энтальпия образования, изученного манганийльваита, была определена методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973 \text{ K}$ в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ на микрокалориметре Тиана-Кальве методом «сброса» на основании термохимического цикла, использованного нами ранее для определения энтальпии образования содержащих железо в степени окисления 2+ биотитов, аннита, шерла и вивианита (Огородова и др., 2005, 2009; Ogorodova et al., 2012, 2017). Измеряемая в ходе экспериментов по растворению величина ΔH включает приращение энтальпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры 973 K $[(H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}))]$, энтальпии его окисления $\Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ K})$ и растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$.

Термовесы TG 209 F1 установлены на химическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова; мессбауэровский спектрометр «MS1104Em» установлен на кафедре технологии материалов электроники НИТУ МИСИС; сканирующий электронный микроскоп JSM-6480LV установлен в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана РАН. Остальное использованное оборудование установлено на геологическом факультете МГУ имени М. В. Ломоносова. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Манганийльваит в изученном образце ромбический, параметры элементарной ячейки: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3) \text{ Å}$, $V = 669.76(6) \text{ Å}^3$. Структура уточнена в рамках пространственной группы $Pn\bar{a}m$ с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015) до заключительного значения $R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. В качестве исходной структурной модели были взяты данные (Bonazzi, Bindi, 2002), что обусловило использование нестандартной установки в пространственной группе $Pnma$ (№ 62). На основании полученных рентгеноструктурных данных, уточненных заселенностей позиций (Ca vs Mn и Mn vs Fe) и баланса зарядов упрощенная структурная формула изученного манганийльваита может быть записана в следующем виде:



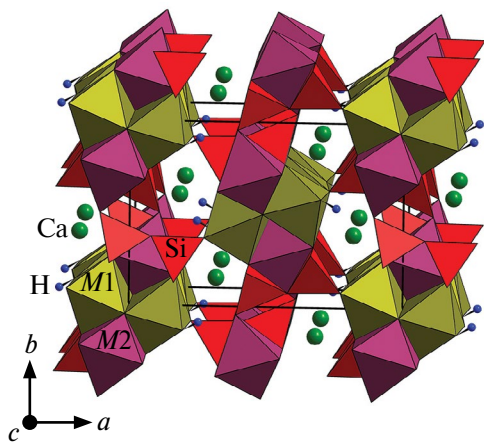


Рис. 1. Кристаллическая структура манганильваита. Показана элементарная ячейка.
Fig. 1. Crystal structure of mangnilvaite. The unit cell is outlined.

Кристаллическая структура манганильваита показана на рис. 1.

В табл. 1 приведены условия проведения рентгеноструктурного исследования и основные кристаллографические данные.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, условия эксперимента и параметры уточнения структуры манганильваита

Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of mangnilvaite

Формула	$(\text{Ca}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}^{2+})(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$
Формульная масса	409.45
Температура, К	293(2)
Излучение и длина волны, Å	MoKα; 0.71073
Сингония, пространственная группа, Z	Ромбическая, <i>Pnam</i> , 4
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 12.9895(7)$ $b = 8.8337(4)$ $c = 5.8370(3)$
V , Å ³	669.76(6)
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	7.479
F(000)	795
Поправка на поглощение	мультискан
$\Theta_{\text{мин}}/\text{макс}$, °	2.789 / 28.282
Интервалы сканирования	$-15 \leq h \leq 17, -11 \leq k \leq 11, -7 \leq l \leq 6$
Число наблюдаемых рефлексов	5309
Число независимых рефлексов	905 ($R_{\text{int}} = 0.0341$)
Число независимых рефлексов [$I > 2\sigma(I)$]	896
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	88

Таблица 1. Окончание

$R [I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0272, wR2^* = 0.0665$
R (по всем данным)	$R1 = 0.0276, wR2^* = 0.0668$
GoF	1.276
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	0.75 / -0.53

Примечание. $*w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0218P)^2 + 2.1164P]$; $P = \{[\max \text{ of } (0 \text{ or } F_o^2)] + 2F_c^2\}/3$.

Координаты атомов и параметры эквивалентных смещений атомов, заселенность позиций в структуре манганильвайта даны в табл. 2.

Таблица 2. Координаты и параметры эквивалентных смещений ($U_{eq}, \text{\AA}^2$) атомов и заселенность (s. o. f.) позиций в структуре манганильвайта

Table 2. Coordinates and equivalent displacement parameters ($U_{eq}, \text{\AA}^2$) of atoms and site occupancy factors (s. o. f.) in manganilvaite

Позиция	x	y	z	U_{eq}	s. o. f.
Ca	0.81287(6)	0.36961(10)	0.75	0.0084(3)	$\text{Ca}_{0.918(13)}\text{Mn}_{0.082(13)}$
M1	0.89017(3)	0.05017(5)	0.00627(7)	0.00732(18)	$\text{Fe}_{1.00}$
M2	0.93959(5)	0.73876(7)	0.25	0.0077(2)	$\text{Mn}_{0.60(7)}\text{Fe}_{0.40(7)}$
Si1	0.95843(9)	0.36688(13)	0.25	0.0052(2)	$\text{Si}_{1.00}$
Si2	0.67976(8)	0.22640(13)	0.25	0.0052(3)	$\text{Si}_{1.00}$
O1	0.0094(2)	0.0253(4)	0.75	0.0117(7)	$\text{O}_{1.00}$
O2	0.93613(15)	0.2711(2)	0.0158(4)	0.0076(4)	$\text{O}_{1.00}$
O3	0.7768(2)	0.1072(4)	0.25	0.0078(6)	$\text{O}_{1.00}$
O4	0.67168(15)	0.3290(2)	0.0188(4)	0.0078(4)	$\text{O}_{1.00}$
O5	0.5839(2)	0.1022(4)	0.25	0.0076(6)	$\text{O}_{1.00}$
O6	0.6039(2)	0.0211(4)	0.75	0.0110(6)	$\text{O}_{1.00}$
O7=OH	0.7978(2)	0.1102(4)	0.75	0.0073(6)	$\text{O}_{1.00}$
H	0.741(2)	0.063(6)	0.75	0.014(15)	$\text{H}_{1.00}$

В табл. 3 представлены межатомные расстояния в структуре исследованного образца. Полученные данные не противоречат результатам работы (Bonazzi, Bindi, 2002) для манганильвайта с содержанием 12.86 мас.% MnO (0.74 а. ф.).

Среднее расстояние $\langle \text{Ca} - \text{O} \rangle$ (2.403 Å) и уточнение заселенности позиции Ca (Ca vs Mn) показало, что лишь незначительная часть Mn (8 %) входит в эту позицию, что хорошо согласуется с данными (Bonazzi, Bindi, 2002; Zotov et al., 2005). Среднее расстояние $\langle M1 - \text{O} \rangle = 2.077 \text{ \AA}$ очень близко к ранее полученным данным (Bonazzi, Bindi, 2002 и ссылки в этой работе) и не предполагает вхождения в эту позицию катиона Mn^{2+} . Расчет соотношения $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ в этой позиции как 1 : 1 с учетом расстояний $\langle \text{Fe}^{2+} - \text{O} \rangle = 2.135 \text{ \AA}$ и $\langle \text{Fe}^{3+} - \text{O} \rangle = 2.025 \text{ \AA}$ (Ghose, 1969) дает очень близкое значение 2.080 Å. Среднее расстояние $\langle M2 - \text{O} \rangle$ имеет завышенное значение 2.205 Å по сравнению с ильвайтами с невысоким содержанием Mn и близко к среднему расстоянию в (2+4) искаженном M2-октаэдре с существенным замещением Fe^{2+} на Mn (Bonazzi, Bindi, 2002, Zotov et al., 2005).

Химический состав. На основании результатов электронно-зондового микроанализа (средние значения из 14 измерений) изученный манганильвайт имеет следующий химический состав, мас.% (с указанием среднеквадратичной ошибки и диапазона значений): $\text{Na}_2\text{O } 0.03 \pm 0.03$ (0—0.17); $\text{CaO } 12.93 \pm 0.21$ (12.42—13.50); $\text{FeO } 40.96 \pm 0.31$ (40.29—41.96);

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния (Å) в изученном манганильваите

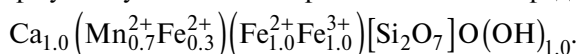
Table 3. Selected interatomic distances (Å) in the studied manganiilvaite

<i>M1</i> — <i>O7</i>	1.990(2)	<i>Ca</i> — <i>O7</i>	2.300(3)	
— <i>O2</i>	2.042(2)	— <i>O2</i>	2.393(2) × 2	
— <i>O1</i>	2.042(2)	— <i>O3</i>	2.400(3)	
— <i>O3</i>	2.109(2)	— <i>O4</i>	2.440(2) × 2	
— <i>O4</i>	2.117(2)	— <i>O5</i>	2.454(3)	
— <i>O1</i>	2.164(2)	< <i>Ca</i> — <i>O</i> >	2.403	
< <i>M1</i> — <i>O</i> >	2.077	<i>Si1</i> — <i>O6</i>	1.584(3)	
<i>M2</i> — <i>O6</i>	2.004(3)	— <i>O2</i>	1.633(2) × 2	
— <i>O1</i>	2.186(3)	— <i>O5</i>	1.652(3)	
— <i>O2</i>	2.241(2) × 2	< <i>Si1</i> — <i>O</i> >	1.626	
— <i>O4</i>	2.278(2) × 2	<i>Si2</i> — <i>O4</i>	1.629(2) × 2	
< <i>M2</i> — <i>O</i> >	2.205	— <i>O3</i>	1.642(3)	
		— <i>O5</i>	1.659(3)	
		< <i>Si2</i> — <i>O</i> >	1.640	
Н-связь				
<i>D</i> — <i>H</i> ... <i>A</i>	<i>d D</i> — <i>H</i> , Å	<i>d H</i> — <i>A</i> , Å	<i>d D</i> — <i>A</i> , Å	∠ <i>D</i> — <i>H</i> — <i>A</i> , °
OH— <i>H</i> ... <i>O6</i>	0.849(10)	1.82(2)	2.638(4)	163(6)

MnO 11.98 ± 0.37 (11.03—12.99); MgO 0.11 ± 0.04 (0—0.21); SiO₂ 29.41 ± 0.18 (29.08—29.95); TiO₂ 0.02 ± 0.02 (0—0.09); сумма: 95.44 мас.%. Количество H₂O, рассчитанное по данным рентгеноструктурного анализа (табл. 2), составляет 2.21 мас.%.

Эмпирическая формула манганильваита, рассчитанная на $Ca + Fe^{3+} + 2Fe^{2+} + 2Si = 6$ на формулу имеет вид $(Ca_{0.95}Mn_{0.04}^{2+}Mg_{0.01})(Mn_{0.65}^{2+}Fe_{0.35}^{2+})(Fe_{1.00}^{2+}Fe_{1.00}^{3+})[Si_2O_7]O(OH)_{1.00}$ и согласуется с полученной на основе рентгеноструктурного анализа. Расчет формулы произведен с учетом данных электронно-зондового анализа, рентгеноструктурного анализа по заселенности структурных позиций катионами кальция, марганца и железа, а также с учетом соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} в позиции M1 равным 1 : 1. Ошибка атомных формульных коэффициентов, оцененная на основании приведенных выше средне-квадратичных отклонений в значениях содержания оксидов, не превышает 0.02 а. ф.

Упрощенная формула изученного минерала может быть представлена в виде:



Все термодинамические константы, полученные в настоящей работе, рассчитаны с использованием этой формулы.

Для ильваита Дальнегорских месторождений характерна довольно широкая изменчивость состава, в наибольшей степени касающаяся соотношения Mn^{2+} и Fe^{2+} . Составы большого количества образцов дальнегорского ильваита приведены в работах (Takéuchi et al. 1983; Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008). Все исследователи отмечают значительное количество марганца, а также характерное увеличение содержания марганца от более ранних ассоциаций к более поздним. Ильваит I в ассоциации с геденберgitом, андрадитом, пирротинотом обычно содержит 3—5 мас.% MnO, ильваит II в ассоциации с кварцем и кальцитом — 7—9 мас.% MnO, а изредка до 11—12 мас.% MnO, что отвечает уже манганильваиту.

Согласно данным работ (Takéuchi et al. 1983; Хетчиков и др., 1999; Zotov et al., 2005; Симаненко, Раткин, 2008; Endo, 2017), ильваит и манганильваит образуют непрерывную серию твердых растворов. Содержание других компонентов, в первую очередь

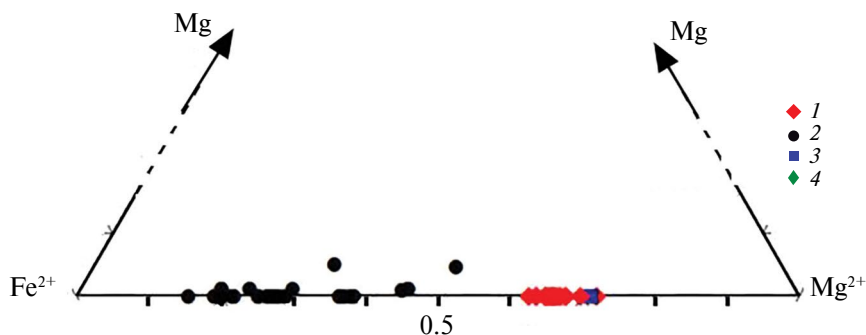


Рис. 2. Соотношение двухвалентных $M2$ -катионов в минералах серии ильваит — мангильваит из Дальнегорских месторождений: 1 — настоящее исследование; 2 — по данным (Хетчиков и др., 1999; Симаненко, Раткин, 2008); 3 — по данным RRUFF ID: R060474.2.

Fig. 2. $M2$ -site occupancy in minerals of the ilvaite — mangilvaite series from the Dalnegorsk deposits: 1 — present study; 2 — according to data (Khetchikov et al., 1999; Simanenko, Ratkin, 2008); 3 — according to RRUFF ID: R060474.2.

магния, не превышает 0.2 а. ф. (0.5 мас.% MgO) (Хетчиков и др., 1999). На рис. 2 представлены данные, полученные в настоящей работе, и результаты других авторов. По составу изученный в настоящей работе образец является промежуточным членом серии твердых растворов, а по содержанию Mn^{2+} в позиции $M2$ относится к минеральному виду мангильваиту.

ЯГР спектроскопия. Полученный ЯГР (мессбауэровский) спектр изученного образца при комнатной температуре (рис. 3, а) соответствует спектру мангильваита,

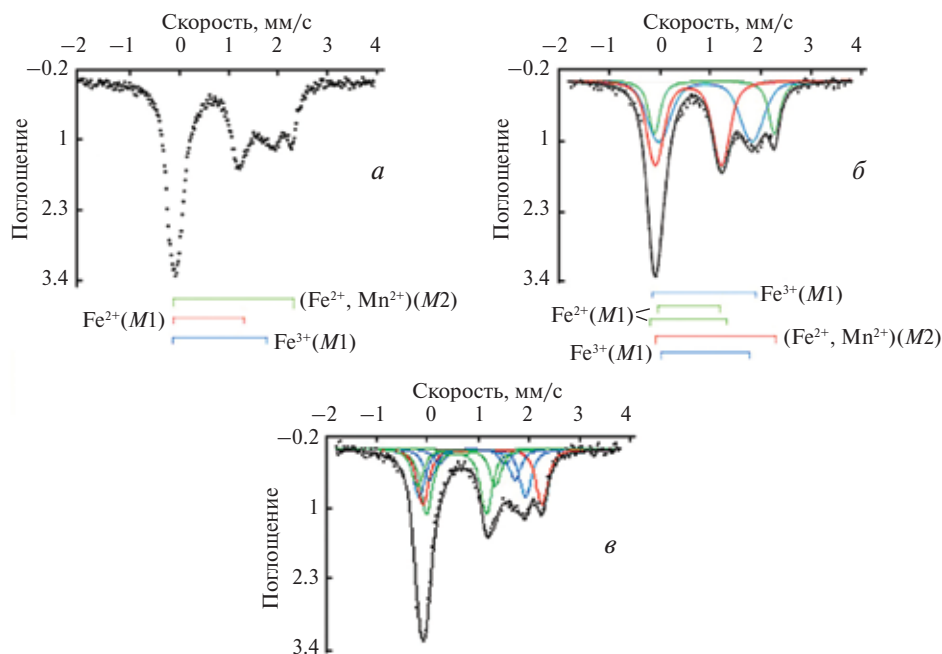


Рис. 3. Мессбауэровский спектр изученного образца мангильваита: (а) экспериментальный спектр при комнатной температуре, результаты математической обработки спектра по модели I (б) и по модели II (в).

Fig. 3. Mössbauer spectrum of mangilvaite: (a) experimental spectrum at room temperature, results of mathematical processing of the spectrum using model I (b) and model II (c).

представленному в работе (Zotov et al., 2005); в спектре зарегистрировано четыре выраженных максимума поглощения. Спектр может быть описан тремя симметричными дублетами (модель I, рис. 3, б), что дает значение критерия согласия Пирсона $\chi^2 = 1.7(1)$. Модель может быть улучшена, если три дублета заменить на три серии дублетов с равными изомерными сдвигами в каждой серии и равными ширинами всех линий на половине их высоты (модель II, рис. 3, в). Такая модель улучшает критерий согласия Пирсона: $\chi^2 = 1.2(1)$. Параметры обеих моделей представлены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры моделирования мессбауэровского спектра дальнегорского манганильвайта для моделей I и II

Table 4. Parameters for modeling the Mössbauer spectrum of Dalnegorsk manganilvaite for models I and II

Квадрупольные дублеты	Средняя длина связи $M-O$, Å	Изомерный сдвиг IS , мм/с		Квадрупольное расщепление QS , мм/с		Полная ширина линии на половине высоты Γ , мм/с		Относительная площадь A , %	
		1	2	1	2	1	2	1	2
$Fe^{3+}(M1)$	2.077	0.57(3)	0.57(1)	1.31(6)	1.19(3) 1.55(8) 0.3(2)	0.40	0.28	41	25 14 2
$Fe^{2+}(M1)$	2.077	0.91(3)	0.89(3)	1.85(7)	2.11(5) 1.7(1) 1.3(1)	0.56	0.28	40	19 12 6
$(Fe^{2+}, Mn^{2+})(M2)$	2.205	1.09(2)	1.09(2)	2.38(4)	2.36(4)	0.27	0.28	19	22

Полученные данные согласуются с результатами расчета кристаллохимической формулы по данным микрозондового анализа, а также с результатами определения заселенности позиций по данным структурного анализа, согласно которым катионы Fe^{2+} находятся в двух неэквивалентных кристаллографических позициях ($M1$ и $M2$), вместе с катионами Fe^{3+} они заселяют позицию $M1$ в соотношении 1 : 1, а позицию $M2$ они занимают совместно с катионами Mn^{2+} .

ИК-спектроскопия. Спектр инфракрасного поглощения изученного образца манганильвайта, полученный в настоящей работе (рис. 4, а), в спектральной области 400—1050 cm^{-1} согласуется со спектрами манганильвайта из Болгарии (Осиково, Центральные Родопы) (Bonev et al., 2005) и из России (Дальнегорск, Приморский край) (Chukanov, 2014; спектр № Sid1). Как отмечалось в работах (Мозгова, Бородаев, 1965; Bonev et al., 2005), посвященных исследованию образцов ильвайта с различным содержанием марганца, ИК-спектры ильвайта и манганильвайта практически совпадают.

Отнесение полос поглощения в спектре ильвайта может быть проведено по данным работы (Makreski et al., 2007). Валентные колебания диортогрупп Si_2O_7 проявляются широкой многокомпонентной полосой поглощения в диапазоне 800—1050 cm^{-1} : интенсивная компонента с максимумом при 1037 cm^{-1} и слабая полоса при 980 cm^{-1} приписываются асимметричным валентным колебаниям связей $Si-O$ с немостиковым кислородом в кремнекислородных тетраэдрах; малоинтенсивная компонента с максимумом при 955 cm^{-1} и интенсивная полоса при 901 cm^{-1} приписываются симметричным валентным колебаниям этих связей; узкую полосу средней интенсивности при 818 cm^{-1} относят к асимметричным валентным колебаниям связей $Si-O$,

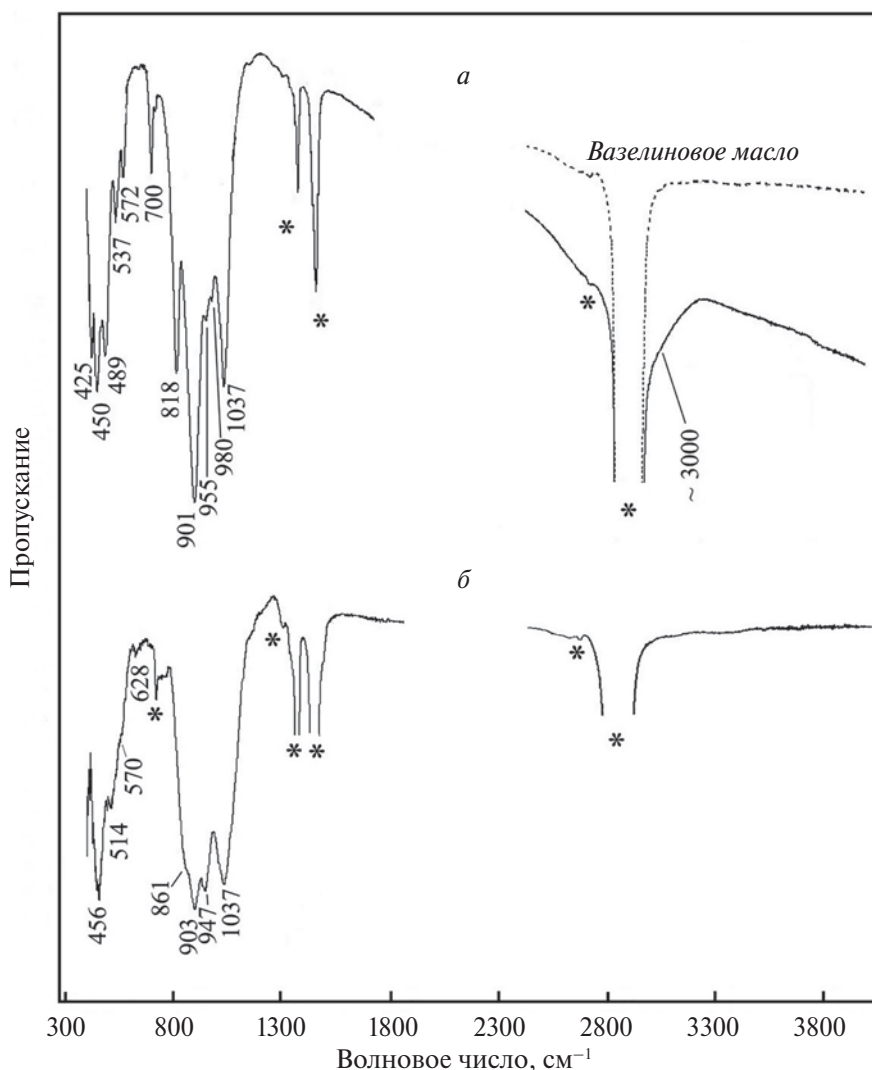


Рис. 4. Спектры инфракрасного поглощения изученного манганилваита (а) и продуктов его нагревания до 820 °С (б); * — область поглощения вазелинового масла.

Fig. 4. IR spectra of studied manganilvaite (a) and products of its heating to 820 °C (b); * — vaseline oil absorption region.

связывающих колонки Fe^{2+}O_6 -октаэдров; узкая линия при 700 см^{-1} приписывается асимметричным валентным колебаниям связей в цепочках $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, соединяющих сдвоенные тетраэдры через мостиковый кислород; две слабоинтенсивные полосы поглощения при 572 и 537 см^{-1} и полоса при 450 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям в этих цепочках $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$; полосы с максимумами поглощения при 489 и 425 см^{-1} относятся к трансляционным колебаниям ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} октаэдрах. В высокочастотной области $\sim 2700\text{—}3260\text{ см}^{-1}$ в спектре изученного в настоящей работе образца зарегистрирована широкая полоса, отвечающая валентным колебаниям гидроксильных групп.

Термогравиметрический анализ.

Термогравиметрическая кривая (ТГ) нагревания образца в потоке воздуха представлена на рис. 5.

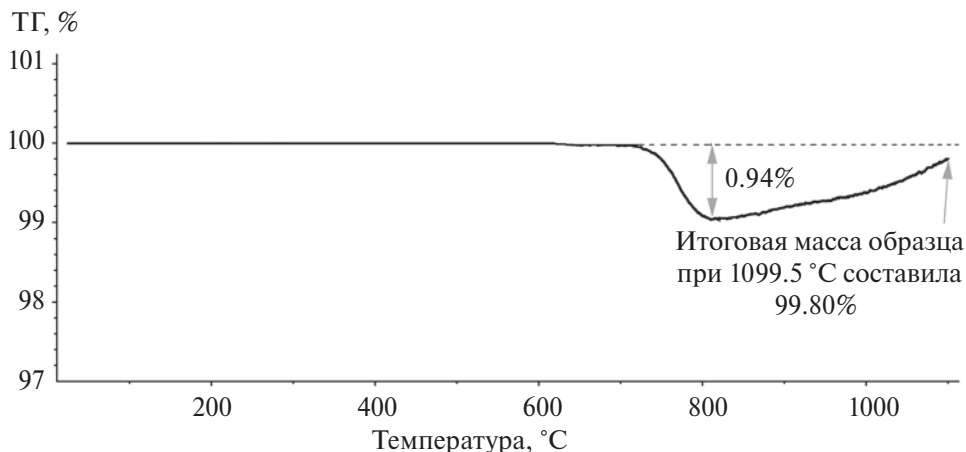


Рис. 5. Термогравиметрическая кривая нагревания изученного манганильваита.

Fig. 5. Thermogravimetric heating curve of the studied manganilvaite.

Минерал устойчив до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$, что подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования продукта его нагревания до этой температуры: полученный спектр полностью идентичен спектру исходного образца (рис. 4, а). В интервале температур $700\text{--}820^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы, составляющая 0.94%. Для фиксации изменений, произошедших в веществе к температуре 820°C , были проведены рентгенофазовый анализ (табл. 5) и ИК-спектроскопическое исследование (рис. 4, б) продукта нагревания до этой температуры. По рентгенограмме в полученном после нагревания веществе были диагностированы, в соответствии с базой данных JCPDS-ICDD (The International Centre for Diffraction Data, 2013), четыре кристаллические фазы: геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (карточка № 00-024-0204), гематит Fe_2O_3 (карточка № 01-073-0603), магнетит Fe_3O_4 (карточка № 01-089-0951) и якобит $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ (карточка № 01-089-3744), а также было зафиксировано наличие аморфной фазы.

Таблица 5. Данные порошковой рентгенографии продукта нагревания манганильваита до 820°C

Table 5. XRD data on manganilvaite heated up to 820°C

d , Å	I , %	Отнесение *
6.54	143	Hd
4.87	34	Mag, Jcb
4.75	41	Hd
4.49	28	
3.679	30	Hem
3.263	84	Hd

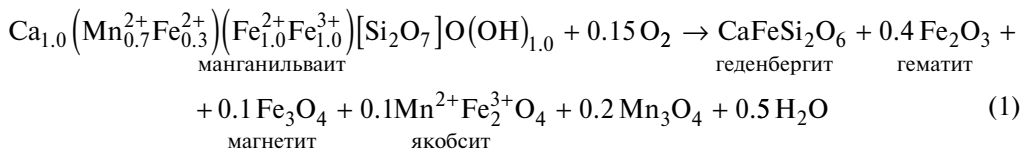
Таблица 5. Окончание

$d, \text{\AA}$	$I, \%$	Отнесение *
3.015	764	Hd, Mag
2.982	182	Mag, Jcb
2.921	103	Hd
2.703	44	Hem
2.595	241	Hd
2.548	1000	Hd, Mag, Jcb
2.437	18	Mag, Jcb
2.335	29	
2.243	65	Hd
2.1501	97	Hd
2.109	113	Hd, Mag, Jcb
2.035	78	
1.878	25	
1.764	34	Hd
1.724	20	Mag, Jcb
1.690	65	Hd
1.639	134	Hem, Hd, Mag
1.625	116	Hd, Mag, Jcb
1.543	25	
1.520	24	
1.491	192	Jcb
1.441	40	Mag
1.422	43	Mag, Jcb
1.345	127	Mag

Примечание. * Hd — геденбергит, Mag — магнетит, Jcb — якобит, Hem — гематит.

В ИК-спектре продукта прокаливания при 820 °С полностью отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп, что подтверждает полное дегидроксилирование исходного минерала. Спектр вещества в области ниже 1100 см⁻¹ также претерпел изменения по сравнению со спектром манганильвайта, связанные с разрушением структуры минерала: в спектре отсутствуют полосы поглощения при 537 и 700 см⁻¹, приписываемые деформационным и валентным колебаниям цепочек Si—O—Si, связывающих кремнекислородные тетраэдры через мостиковый кислородный атом; кроме того не зарегистрирована полоса поглощения с максимумом при 818 см⁻¹, относящаяся к асимметричным валентным колебаниям связей Si—O, связывающих колонки Fe²⁺O₆-октаэдров. Также в спектре были зарегистрированы полосы поглощения, которые могут быть отнесены к спектрам ИК-поглощения кристаллических фаз, диагностированных рентгенофазовым методом — геденбергита CaFeSi₂O₆ (903, 861, 628, 514, 459 см⁻¹), гематита Fe₂O₃ (456 см⁻¹) и магнетита Fe₃O₄ (570 см⁻¹). Полученные данные согласуются с результатами работы (Мозгова, Бородаев, 1976), в которой отмечается, что порошковая дифрактограмма прокаленного до 900 °С образца ильвайта близка к дифрактограмме геденбергита.

Таким образом, на основании проведенных исследований возможная схема реакции разложения манганильвайта при нагревании до температуры 820 °С может быть записана следующим образом:



Присутствие кристаллической фазы гаусманнита Mn_3O_4 не было зафиксировано на порошковой дифрактограмме; по-видимому, состав Mn_3O_4 имеет зарегистрированная аморфная фаза.

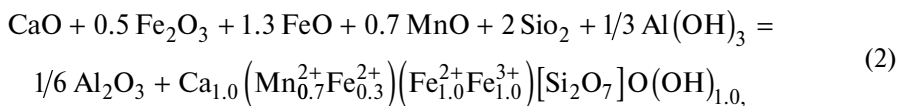
Зарегистрированное на термогравиметрической кривой уменьшение массы образца (0.94 %) представляет собой сумму уменьшения массы за счет дегидроксилирования ильваита и увеличения массы за счет его окисления. Рассчитанное по реакциям (1) и (2) количество присоединившегося кислорода составляет 1.18 % от массы исходного образца. Таким образом, количество выделившейся воды получилось равным 2.12 %, что согласуется с теоретическим содержанием воды в манганильваите ~ 2.2 %.

При нагревании выше 820 °C происходит дальнейшее окисление Fe^{2+} и образование новой фазы. На рентгенограмме образца, нагретого до 1000 °C зарегистрированы линии, соответствующие андрадиту $\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{3+} [\text{SiO}_4]_3$.

Термохимическое исследование

В результате термохимического исследования на микрокалориметре Кальве для изученного манганильваита состава $\text{Ca}_{1.0} \left(\text{Mn}_{0.7}^{2+} \text{Fe}_{0.3}^{2+} \right) \left(\text{Fe}_{1.0}^{2+} \text{Fe}_{1.0}^{3+} \right) [\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})_{1.0}$ получено среднее из 7 экспериментов по растворению значение величины $[H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ K}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})]$, равное $577.5 \pm 13.1 \text{ Дж/г} = 235.7 \pm \pm 5.4 \text{ кДж/моль}$ ($M = 408.16 \text{ г/моль}$), погрешность определена с вероятностью 95 %.

На основании полученных данных была рассчитана по реакции (2) и уравнениям (3) и (4) энтальпия образования из элементов изученного манганильваита.



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{р-ции}(3)} H^0(298.15 \text{ K}) = \Delta H \text{CaO} + 0.5 \Delta H \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.3 \Delta H \text{FeO} + \\ + 0.7 \Delta H \text{MnO} + 2 \Delta H \text{SiO}_2 + 1/3 \Delta H \text{Al}(\text{OH})_3 - 1/6 \Delta H \text{Al}_2\text{O}_3 - \\ - \Delta H \text{Ca}_{1.0} \left(\text{Mn}_{0.7}^{2+} \text{Fe}_{0.3}^{2+} \right) \left(\text{Fe}_{1.0}^{2+} \text{Fe}_{1.0}^{3+} \right) [\text{Si}_2\text{O}_7] \text{O}(\text{OH})_{1.0}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(298.15 \text{ K})_{\text{изуч. манганильваит}} = \Delta_{\text{р-ции}(3)} H^0(298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{CaO} + 0.5 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Fe}_2\text{O}_3 + \\ + 1.3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{FeO} + 0.7 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{MnO} + \\ + 2 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{SiO}_2 + 1/3 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}(\text{OH})_3 - \\ - 1/6 \Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) \text{Al}_2\text{O}_3, \end{aligned} \quad (4)$$

где ΔH — термохимические данные для компонентов реакции (3), $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ — справочные данные для составляющих манганильваит оксидов и гидроксида алюминия (табл. 6).

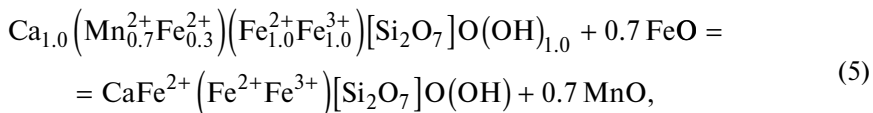
Таблица 6. Термохимические данные (кДж/моль), использованные в расчетах энтальпии образования ильваита и манганильваита**Table 6.** Thermochemical data (kJ/mol) used in calculations of enthalpy of formation of ilvaite and manganilvaite

Компонент	ΔH	$-\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})^*$
CaO(к.)	$-21.78 \pm 0.29^{2*}$	635.1 ± 0.9
FeO(к.)	$-60.5 \pm 2.4^{3*}$	272.0 ± 2.1
MnO(манганозит)	$43.1 \pm 0.8^{4*}$	385.2 ± 0.5
Al ₂ O ₃ (корунд)	$107.38 \pm 0.59^{5*}$	1675.7 ± 1.3
SiO ₂ (кварц)	$39.43 \pm 0.21^{6*}$	910.7 ± 1.0
Fe ₂ O ₃ (гематит)	$171.6 \pm 1.9^{7*}$	826.2 ± 1.3
Al(OH) ₃ (гипсцит)	$172.6 \pm 1.9^{8*}$	1293.1 ± 1.2

Примечание.* Справочные данные (Robie, Hemingway, 1995); ^{2*,5*,6*,7*} рассчитано с использованием справочных данных по [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] (Robie, Hemingway, 1995) и экспериментальных данных по растворению $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ K})$: ^{2*} (Киселева и др., 1979); ^{5*} (Ogorodova et al., 2003), ^{6*} (Киселева и др., 1979), ^{7*} (Киселева, 1976); ^{3*} рассчитано в (Огородова и др., 2005) с использованием данных по приращению энтальпии [$H^0(973 \text{ K}) - H^0(298.15 \text{ K})$] FeO(к.) и энтальпиям образования FeO(к.) и Fe₂O₃(гематит) при 973 K (Robie, Hemingway, 1995), а также энтальпии растворения Fe₂O₃(гематит) при 973 K (Киселева, 1976); ^{4*} по данным (Frisch, Navrotsky, 1996); ^{8*} по данным (Огородова и др., 2011).

По реакциям и уравнениям, аналогичным (2), (3) и (4), были рассчитаны значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ для крайних членов серии ильваит — манганильваит идеализированных составов $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и $\text{Ca}(\text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ соответственно. Необходимые для расчета значения функции ΔH для ильваита и манганильваита теоретических составов получены пересчетом экспериментальных данных по растворению природного образца на молекулярные массы ильваита и манганильваита ($M = 408.79$ и 407.89 г/моль соответственно). Полученные значения $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ приведены в табл. 7.

Значения стандартной энтропии изученного манганильваита и манганильваита идеализированного состава (табл. 7) были оценены с использованием величины $S^0(298.15 \text{ K}) = 292.3 \pm 0.6$ Дж/(моль·К), полученной по результатам измерения низкотемпературной теплоемкости природного ильваита (Robie et al., 1988) и рекомендованной в справочном издании (Robie, Hemingway, 1995) для ильваита идеализированного состава. Расчет выполнен по аддитивной схеме (реакция (6)) при допущении ΔS^0 реакции, равной нулю, с использованием предложенного в (Holland, 1989) метода оценки энтропий силикатов с помощью значений энтропийных вкладов оксидов ($S-V$) с учетом координации соответствующих катионов в структуре минерала, например, для изученного минерала по реакции (5).



$$\begin{aligned} S^0(298.15 \text{ K})_{\text{изуч. манганильваит}} = \\ = S^0(298.15 \text{ K})_{\text{ильваит}} + 0.7(S-V)^{[6]} \text{MnO} - 0.7(S-V)^{[6]} \text{FeO}, \end{aligned} \quad (6)$$

где в квадратных скобках приведены координационные числа катионов в структуре ильваита и манганильваита, значения ($S-V$) для оксидов заимствованы из (Holland, 1989). Величины $\Delta_f S^0(298.15 \text{ K})$ минералов (табл. 7) были рассчитаны с использованием

значений $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов, входящих в их состав (Robie, Hemingway, 1995). Значение $\Delta_r G^0(298.15 \text{ K})$, вычисленные с учетом полученных данных по энтропии и энтальпии образования, приведены в табл. 7. Полученная в настоящей работе величина энергии Гиббса образования ильваита из элементов (-3484.1 ± 8.7 кДж/моль) отличается от рассчитанной в (Robie et al., 1988) величины (-3437 кДж/моль), которая рассматривается самими авторами этой работы в качестве «первого приближения» для $\Delta_r G^0(298.15 \text{ K})$, будучи рассчитанной на основании «предварительного экспериментального изучения» равновесия ильваита с геденбергитом и магнетитом, по данным (Gustafson, 1974).

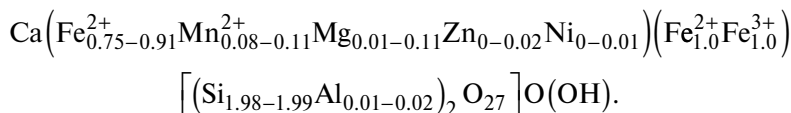
Таблица 7. Термодинамические свойства манганильваита и ильваита, полученные в настоящей работе*

Table 7. Thermodynamic properties of manganilvaite and ilvaite obtained in this work

Минерал	$-\Delta_r H^0$ (298.15 K) ^{2*} , кДж/моль	S^0 (298.15 K), Дж/(моль·K)	$-\Delta_r S^0$ (298.15 K) ^{3*} , Дж/(моль·K)	$-\Delta_r G^0$ (298.15 K) ^{4*} , кДж/моль
Манганильваит изученный				
$\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$				
Манганильваит идеализированного состава	3746.3 ± 7.3	$294.1 \pm 1.2^{5*}$	859.7 ± 1.2	3490.0 ± 7.3
$\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	3749.0 ± 6.8	$294.9 \pm 1.6^{5*}$	860.3 ± 1.6	3492.5 ± 6.8
Ильваит идеализированного состава				
$\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	3739.9 ± 8.7	$292.3 \pm 0.6^{6*}$	858.0 ± 0.7	3484.1 ± 8.7

Примечание. * Погрешности всех термодинамических величин рассчитаны методом накопления ошибок; ^{2*} получено в настоящей работе методом калориметрии растворения; ^{3*} рассчитано с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ элементов (Robie, Hemingway, 1995); ^{4*} рассчитано по формуле $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$; ^{5*} оценено в настоящей работе с использованием данных по $S^0(298.15 \text{ K})$ ильваита (Robie et al., 1988); ^{6*} по данным (Robie et al., 1988).

Полученные в настоящей работе результаты изучения манганильваита имеют большое значение для генетической интерпретации условий минералообразования в связи с широкой распространенностью минералов группы ильваита в природе. Ильваит, в том числе Mn-содержащий, является распространенным породообразующим минералом полиметаллических месторождений и боросиликатных скарнов Дальнегогорского района и Центральных Родоп в Болгарии (Белов, Мокеева, 1954; Хетчиков, 1956, 1960; Мозгова, Бородаев, 1965; Хетчиков и др., 1999; Vassileva et al., 2001; Bonev et al., 2005; Zotov et al., 2005). Кроме того, ильваит — типичный минерал базальтовых покровов и базит-гипербазитовых массивов, метаморфизованных в условиях цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фаций. Он находится здесь в миндалинах в сростании с железистым пумпеллиитом, джуглодитом, халцедоном с индукционными поверхностями совместного роста на границе с этими минералами (Спиридонов, Гриценко, 2009). Типичный состав такого ильваита:



Ильваит позднего зарождения, который образует идиоморфные кристаллы в центре миндалины, в большей степени обогащен марганцем: $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.74}^{2+}\text{Mn}_{0.21}^{2+}\text{Mg}_{0.04}\text{Ni}_{0.01})\left(\text{Fe}_{0.99}^{3+}\text{Al}_{0.01}\right)\left[\left(\text{Si}_{1.99}\text{Al}_{0.01}\right)_2\text{O}_7\right]\text{O}(\text{OH})$. Метаморфоген-но-гидротермальные ассоциации минералов платиновой группы, такие как высокоцит, звягинцевит, нильсенит,

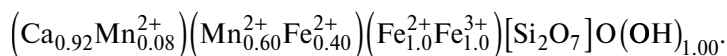
также образуют сростания с ильваитом, пиритом, полидимитом, миллеритом, гизингеритом, бабингтонитом, грюнеритом, пренитом и др. (Спиридонов, 2021).

Таким образом, представленные в настоящей работе термодинамические характеристики минералов серии ильваит—манганильваит могут быть использованы для моделирования и оценки параметров минералообразования в различных геологических обстановках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детально охарактеризован манганильваит из Первого Советского рудника (Дальнегорск, Приморский край) методами рентгеноструктурного, электронно-зондового и термогравиметрического анализов, инфракрасной и мессбауэровской спектроскопии.

На основании результатов рентгеноструктурного анализа уточнена заселенность позиций (Ca vs Mn и Mn vs Fe) в рамках пространственной группы *Pnam* (ромбическая сингония) до заключительного значения $R = 0.0272$ для 896 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ и определена кристаллохимическая формула изученного манганильваита:



Получены параметры элементарной ячейки манганильваита: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³.

Методом расплавной калориметрии растворения впервые определена энтальпия образования из элементов манганильваита упрощенного состава $\text{Ca}_{1.0}\left(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+}\right)\left(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+}\right)\left[\text{Si}_2\text{O}_7\right]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ (-3778.8 ± 7.5 кДж/моль) и рассчитаны величины термодинамических констант ильваита $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ и манганильваита идеализированного состава $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$: $D_f H^0(298.15 \text{ K}) = -3739.9 \pm 8.7$ кДж/моль и -3795.5 ± 7.2 кДж/моль; $D_f G^0(298.15 \text{ K}) = -3484.1 \pm 8.7$ кДж/моль и -3539.0 ± 7.2 кДж/моль соответственно.

Благодарность. Авторы выражают благодарность И. В. Пекову за конструктивную критику, ценные замечания и советы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белов Н. В., Мокеева В. И. Кристаллическая структура ильваита // Тр. Института кристаллографии АН СССР. **1954.** № 9. С. 89—102.

Ефимова М. И., Гусев М. С., Василенко Г. П. Рудообразующая среда по включениям в минералах. М.: Наука, **1989.** 381 с.

Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград: Недра, **1974.** 400 с.

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

Киселева И. А., Огородова Л. П., Топор Н. Д., Чигарева О. Г. Термохимическое исследование системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ // Геохимия. **1979.** № 12. С. 1811—1825.

Клемперт С. Я., Суровкин В. М. Вопросы минералогии, геохимии и технологии минерального сырья. Вып. 7. Ташкент: из-во «ФАН» Уз. ССР, **1966.** 232 с.

Кокорин А. М., Кокорина Д. К. Об условиях образования рудных месторождений Дальнего-горского района (по данным изучения газово-жидких включений в минералах) / Новые данные по минералогии Дальнего Востока. Владивосток, **1987**. С. 102—117.

Минералы. Т. III. Вып I. Силикаты с одиночными и двойными кремнекислородными тетраэдрами / Ред. акад. Ф. В. Чухров. М.: Наука, **1972**. 883 с.

Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С. О некоторых физических свойствах ильваита // Тр. Мин. музея АН СССР. Вып. 16. **1965**. С. 114—140.

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

Огородова Л. П., Киселева И. А., Мельчакова Л. В., Шурига Т. Н. Энтальпия образования природных аннита и биотита // Геохимия. **2009**. № 1. С. 109—112.

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

Симаненко Л. Ф., Раткин В. В. Партизанское скарново-полиметаллическое месторождение. Геология, минералогия, генезис. М.: Наука, **2008**. 158 с.

Спиридонов Э. М. Голотип высококита — метаморфогенно-гидротермальный высококит (Pd, Ni)S из месторождения Норильск-1. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. **2021**. № 2. С. 79—86.

Спиридонов Э. М., Гриценко Ю. Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в Норильском рудном поле. М.: Научный мир, **2009**. 218 с.

Спиридонов Э. М., Ладыгин В. М., Степанов В. К. Пумпеллиит, эпидот, хлорит, корренсит, селадонит, куммингтонит, титанит, грюнерит, ильваит, сульфиды меди, самородная медь — индикаторы низкоградного метаморфизма базальтоидов трапповой формации СЗ Сибирской платформы. В кн.: Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях. М.: ИГЕМ РАН, **2001**. С. 153—155.

Хетчиков Л. И. О ильваите скарново-полиметаллических месторождений // Минер. сб. Львовск. мин. общ. **1956**. Т. 10. С. 298—304.

Хетчиков Л. И. Материалы по геологии, полезным ископаемым и минералогии южной части Дальнего Востока. М.: Издательство АН СССР, **1960**. 168 с.

Хетчиков Л. И., Раткин В. В., Малахов В. В. Ильваит скарново-полиметаллических месторождений Дальнегогорского рудного района (Приморье) // Тихоокеанская Геология. **1999**. Т. 18. № 2. С. 102—111.

Manganilvaite from Dalnegorsk (Primorsky Krai, Russia): Crystal Structure, Thermal Transformation and Thermodynamic Data

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

^aGeological faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^bFersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia

^cChemical faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

^dNUST MISIS, Moscow, Russia

*e-mail: ygritsenko@rambler.ru

**e-mail: logor48@mail.ru

For the first time, a comprehensive physicochemical study of manganilvaite (Pervyi Sovetskiy Mine, Dalnegorsk, Primorsky Krai) was carried out using single-crystal X-ray diffraction, electron probe and thermogravimetric analyses, IR- and Mössbauer spectroscopy. The structure of manganilvaite was refined ($R = 0.0272$ for 896 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$). The mineral has the composition $(\text{Ca}_{0.95}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.01})(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}^{2+})(\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{1.00}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.00}$.

Manganilvaite is orthorhombic, space group *Pnam*, unit cell parameters are: $a = 12.9895(7)$, $b = 8.8337(4)$, $c = 5.8370(3)$ Å, $V = 669.76(6)$ Å³. The enthalpy of formation of manganilvaite $\text{Ca}_{1.0}(\text{Mn}_{0.7}^{2+}\text{Fe}_{0.3}^{2+})(\text{Fe}_{1.0}^{2+}\text{Fe}_{1.0}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})_{1.0}$ ($-3778.8 \pm \pm 7.5$ kJ/mol) was determined by melt solution calorimetry; the $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K})$ values for ilvaite $\text{CaFe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ and manganilvaite of idealized composition $\text{CaMn}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$ were calculated (-3739.9 ± 8.7 and $-3795.5 \pm \pm 7.2$ kJ/mol, respectively), and the standard entropies and Gibbs energies of formation of manganilvaite from Dalnegorsk, ilvaite and manganilvaite of idealized composition from the elements were calculated.

Keywords: manganilvaite, ilvaite, single-crystal X-ray diffraction, IR-spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, thermogravimetric analysis, Calvet microcalorimetry, enthalpy, entropy, Gibbs energy, Dalnegorsk deposits

REFERENCES

- Belov N. V., Mokeeva V. I. Crystal structure of ilvaite. *Proc. Institute of Crystallography USSR Acad. Sci.* **1954**. N 9. P. 89—102 (in Russian).
- Bonazzi P., Bindi L. Structural adjustments induced by heat treatment in ilvaite. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 1604—1612.
- Bonazzi P., Bindi L. Structural properties and heat-induced oxidation-dehydration of manganilvaite from Perda Niedda mine, Sardinia, Italy. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 845—852.
- Bonazzi P., Bindi L., Olmi F. Reflectance variations in heat-treated ilvaite. *Miner. Petrol.* **2001**. Vol. 72. P. 249—251.
- Boney I. K., Vassileva R. D., Zotov N., Kouzmanov K. Manganilvaite, $\text{CaFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, a new mineral of the ilvaite group from Pb-Zn scarn deposits in the Rhodope Mountains, Bulgaria. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1027—1042.
- Bunno M. X-ray studies of the relation between formation condition and ordering states in adularia and ilvaite. *Thesis*, University of Tokyo (1980) (quoted from Takéuchi Y., Haga N. X-ray study on polymorphism of ilvaite, $\text{H}\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. *Z. Krist.* **1983**. Vol. 163. P. 267—283).
- Carrozzini B. Crystal structure refinements of ilvaite: new relationships between chemical composition and crystallographic parameters. *Eur. J. Miner.* **1994**. Vol. 6. P. 465—479.
- Cesena M., Schepke M., de Melo M. A. C., Litterst F. J., Amthauer G. Mössbauer studies of Mn- and Al-doped synthetic ilvaite. *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**. Vol. 140—144. P. 1889—1890.
- Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: extended library. Dordrecht: Springer Verlag GmbH, **2014**. 1726 p.
- Dotson C. R., Evans B. J. The effects of chemical composition on electron delocalization and magnetic ordering in ilvaite, $\text{Ca}[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$. *J. Appl. Phys.* **1999**. Vol. 85. N 8. P. 5234—5236.
- Efimova M. I., Gusev M. S., Vasilenko G. P. Ore-forming environment for inclusions in minerals. Moscow: Nauka, **1989**. 381 p. (in Russian).
- Endo S. Ilvaite-manganilvaite series minerals in jasper and iron-manganese ore from Northern Chichibu belt, central Shikoku, Japan. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2017**. Vol. 112. P. 166—174.
- Evans B. J., Amthauer G. The electronic structure of ilvaite and the pressure and temperature dependence of its ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum. *J. Phys. Chem. Solids*. **1980**. Vol. 41. P. 985—1001.
- Fehr K. T., Schneider J., Hochleitner R. Structure and physical property relations of Mn ilvaite. Part 1: Compositional, structural and Mössbauer data. *Phys. Chem. Miner.* **2005**. Vol. 32. P. 388—399.
- Finger L. W., Hazen R. M. Crystal structure of monoclinic ilvaite and the nature of the monoclinic—orthorhombic transition at high pressure. *Z. Krist.* **1987**. Vol. 179. P. 415—430.
- Fritsch S., Navrotsky A. Thermodynamic properties of manganese oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**. Vol. 79. N 7. P. 1761—1768.
- Gerard A., Grandjean F. Observation by Mössbauer effect of an electron hopping process in ilvaite. *Solid State Commun.* **1971**. Vol. 9. P. 1845—1849.

Ghose S. Crystal chemistry of iron. In: *Handbook of Geochemistry*, II-3, 26A-10. Berlin: Springer-Verlag, **1969**.

Ghose S., Hewat A. W., Marezio M. A neutron powder diffraction study of the crystal and magnetic structures of ilvaite from 305 K to 5 K — a mixed-valence iron silicate with an electronic transition. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 11. P. 67—74.

Ghose S., Sen Gupta P. K., Schlemper E. O. Electron ordering in ilvaite, a mixed-valence iron silicate: crystal structure refinement at 138 K. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 1248—1252.

Ghose S., Hewat A. W., Pinkney M. A powder neutron diffraction study of magnetic phase transitions and spin frustration in ilvaite, a mixed-valence iron silicate showing a semiconductor-insulator transition. *Solid State Commun.* **1990**. Vol. 74. N 5. P. 413—418.

Grandjean F., Gerard A. Analysis by Mössbauer spectroscopy of the electronic hopping process in ilvaite. *Solid State Commun.* **1975**. Vol. 16. P. 553—556.

Gustafson W. The stability of andradite, hedenbergite, and related minerals in the system Ca—Fe—Si—O—H. *J. Petrol.* **1974**. Vol. 15. P. 455—496.

Haga N., Takéuchi Y. A neutron diffraction study of ilvaite. *Z. Krist.* **1976**. Vol. 144. P. 161—174.

Hirtopanu P., Dumitraş D.-G., Marincea S., Călin N. Inesite, hubeite, ruizite, apophyllite, and manganoan ilvaite from Cavnic, Eastern Carpathians, Romania. *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* **2022**. Vol. 17. N 2. P. 387—400.

Holland T. J. B. Dependence of entropy on volume for silicate and oxide minerals: A review and a predictive model. *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. P. 5—13.

Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. Thermal analysis of minerals and rocks. Leningrad: Nedra, **1974**. 400 p. (in Russian).

Khetchikov L. I. On ilvaite of skarn-polymetallic deposits. *Miner. Misc. Lvov Min. Soc.* **1956**. Vol. 10. P. 298—304 (in Russian).

Khetchikov L. I. Materials on geology, useful minerals and mineralogy of the southern part of the Far East. Moscow: USSR Acad. Sci., **1965**. P. 114—140 (in Russian).

Khetchikov L. I. Materials on geology, useful minerals and mineralogy of the southern part of the Far East. Moscow: USSR Acad. Sci., **1960**. 168 p. (in Russian).

Khetchikov L. I., Ratkin V. V., Malakhov V. V. Ilvaite of skarn-polymetallic deposits of the Dalnegorsk ore region (Primorye). *Pacific Geol.* **1999**. Vol. 18. N 2. P. 102—111 (in Russian).

Kiseleva I. A. Thermodynamic properties and stability of pyrope. *Geokhimiya*. **1976**. N 6. P. 845—854 (in Russian).

Kiseleva I. A., Ogorodova L. P., Topor N. D., Chigareva O. G. Thermochemical study of the CaO—MgO—SiO₂ system. *Geochem. Int.* **1979**. N 12. P. 1811—1825.

Klempert S. Ya., Surovkin V. M. Issues of mineralogy, geochemistry and technology of mineral raw materials. Iss. 7. Tashkent: FAN, **1966**. 232 p.

Kokorin A. M., Kokorina D. K. On the conditions of formation of ore deposits in the Dalnegorsk region (based on the study of gas-liquid inclusions in minerals). In: *New data on the mineralogy of the Far East*. Vladivostok, **1987**. P. 102—117 (in Russian).

Larsen A. O., Dahlgren S. Ilvaite from the Oslo Graben, Norway. *N. Jb. Miner. Mh.* **2002**. N 4. P. 169—181.

Litterst F. J., Amthauer G. Electron delocalization in ilvaite, a reinterpretation of its ⁵⁷Fe Mössbauer spectrum. *Phys. Chem. Miner.* **1984**. Vol. 10. P. 250—255.

Makreski P., Jovanovski G., Kaitner B., Gajović A., Biljan T. Minerals from Macedonia XVIII. Vibrational spectra of some sorosilicates. *Vib. Spectrosc.* **2007**. Vol. 44. P. 162—170.

Minerals. Vol. III. Issue I. Silicates with single and double silicon-oxygen tetrahedral. Ed. by Acad. Chukhrov F. V. Moscow: Nauka, **1972**. 883 p.

Mozgova N. N., Borodaev Yu. S. On some physical properties of ilvaite. *Proc. Miner. Museum USSR AS*. Issue 16. **1965**. P. 114—140 (in Russian).

Nolet D. A. Electron delocalization observed in the Mössbauer spectrum of ilvaite. *Solid State Commun.* **1978**. Vol. 28. P. 719—722.

- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Belitsky I. A. Thermochemical study of natural pollucite. *Thermochim. Acta*. **2003**. Vol. 403. P. 251—256.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V. Thermodynamic properties of biotite. *Rus. J. Phys. Chem.* **2005**. N 9. P. 1569—1572.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Shuriga T. N. Enthalpy of formation of natural annite and biotite. *Geochem. Int.* **2009**. N 1. P. 105—108.
- Ogorodova L. P., Kiseleva I. A., Melchakova L. V., Vigasina M. F., Spiridonov E. M. Calorimetric determination of the enthalpy of formation of pyrophyllite. *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**. N 9. P. 1492—1494.
- Ogorodova L. P., Melchakova L. V., Kiseleva I. A., Peretyazhko I. S. Thermodynamics of natural tourmalines — dravite and schorl. *Thermochim. Acta*. **2012**. Vol. 539. P. 1—5.
- Ogorodova L., Vigasina M., Melchakova L., Rusakov V., Kosova D., Ksenofontov D., Bryzgalov I. Enthalpy of formation of natural hydrous iron phosphate: vivianite. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**. Vol. 110. P. 193—200.
- Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1995**. N 2131. 461 p.
- Robie R. A., Evans H. T., Hemingway B. S. Thermophysical properties of ilvaite $\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7\text{O}(\text{OH})$; heat capacity from 7 to 920 K and thermal expansion between 298 and 856 K. *Phys. Chem. Miner.* **1988**. Vol. 15. P. 390—397.
- Sheldrick G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3—8.
- Simanenko L. F., Ratkin V. V. Partizanskoe skarn-polymetallic deposit. Geology, mineralogy, genesis. Moscow: Nauka, **2008**. 158 p. (in Russian).
- Spiridonov E. M. Holotype of vysotskite — metamorphogenic-hydrothermal vysotskite (Pd, Ni)S from the Norilsk-1 deposit. *Moscow University Geol. Bull.* **2021**. N 2. P. 79—86 (in Russian).
- Spiridonov E. M., Gritsenko Yu. D. Epigenetic low-grade metamorphism and Co-Ni-Sb-As mineralization in the Norilsk ore field. Moscow: Nauchniy mir, **2009**. 218 p. (in Russian).
- Spiridonov E. M., Ladygin V. M., Stepanov V. K. Pumpellyite, epidote, chlorite, corrensite, celadonite, cummingtonite, titanite, grunerite, ilvaite, copper sulfides, native copper — indicators of low-grade metamorphism of basaltoids of the trap formation of the north-west Siberian platform. In: *Traditional and new directions in mineral research*. Moscow: IGEM RAS, **2001**. P. 153—155 (in Russian).
- Takéuchi Y., Haga N., Bunno M. X-ray study on polymorphism of ilvaite, $\text{H}\text{CaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$. *Z. Krist.* **1983**. Vol. 163. P. 267—283.
- Xuemin K., Ghose S., Dunlap B. D. Phase transitions in ilvaite, a mixed-valence iron silicate I. A ^{57}Fe Mössbauer study of magnetic order and spin frustration. *Phys. Chem. Miner.* **1988**. Vol. 16. P. 55—60.
- Vassileva R. D., Bonev I. K., Zotov N. High Mn ilvaite from the skarn Pb-Zn deposits in the Central Rhodopes. In: *Proc. of the joint Sixth Biennial SGA-SEG. Mineral Deposits at the Beginning of 21st century*. Krakov, Poland. 26—29 August 2001. Netherlands, Lisse: Swets & Zeitlinger, **2001**. P. 925—928.
- Yamanaka T., Takéuchi Y. Mössbauer spectra and magnetic features of ilvaite. *Phys. Chem. Miner.* **1979**. Vol. 4. P. 149—159.
- Zotov N., Kockelmann W., Jacobsen S. D., Mitov I., Paneva D., Vassileva R. D., Bonev K. Structure and cation order in manganilvaite: A combined x-ray-diffraction, neutron-diffraction and Mössbauer study. *Canad. Miner.* **2005**. Vol. 43. P. 1043—1053.

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ РОЗОВОГО S₄-СОДЕРЖАЩЕГО ГАЮИНА ИЗ МАЛО-БЫСТРИНСКОГО ЛАЗУРИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2025 г. Д. чл. А. Н. Сапожников¹, д. чл. В. Л. Таусон¹, С. В. Липко^{1, *},
Б. С. Данилов², д. чл. Н. В. Чуканов³

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

²Институт земной коры СО РАН, ул. Лермонтова, 128, Иркутск, 664033 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семёнова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: slipko@yandex.ru

Поступила в редакцию: 08.10.2024 г.

После доработки: 13.12.2024 г.

Принята к публикации: 18.12.2024 г.

Методами микрозондового анализа, синхронного термического анализа, высокотемпературной рентгенографии и комбинационного рассеяния света изучены термические превращения поделочного розового гаюина из Мало-Быстринского лазуритового месторождения Прибайкалья, содержащего в качестве хромофора молекулы S₄. Предложена схема трансформаций молекулы S₄ с образованием синего хромофора – анион-радикала S₃^{•–}. Намечена верхняя температурная граница существования минералов группы содалита с молекулами S₄ (около 400 °С).

Ключевые слова: гаюин, полисульфидные группы, хромофоры, условия образования, Мало-Быстринское месторождение лазурита

DOI: 10.31857/S0869605525010057, **EDN:** FSXTOR

ВВЕДЕНИЕ

В разнообразии самоцветного сырья, которым богата Восточная Сибирь, особое место занимает лазурит Прибайкалья. Как ювелирно-поделочный камень, своей популярностью он обязан характерной глубокой синей окраске, достаточно редкой в минеральном мире. Известные с середины XIX века лазуритовые месторождения Прибайкалья дали значительные количества первоклассного поделочного камня.

Лазурит является составной частью лазуритсодержащих пород, где находится в парагенезисе с диопсидом, кальцитом, флогопитом, форстеритом и другими минералами. Форма выделений лазурита в породе зависит главным образом от количества кальцита. Для пород, не содержащих или почти не содержащих кальцита, характерны сплошные мелкозернистые, подчас скрытокристаллические массы. В породах с существенным содержанием кальцита и кальцифирах лазурит обычно присутствует в виде отдельных плохо ограненных кристаллов или их агрегатов.

Лазурит, кубический минерал группы содалита, содержит в своем составе сульфатную и сульфидную серу. Идеализированная формула лазурита Na₇Ca[Al₆Si₆O₂₄](SO₄)S₃^{•–}·H₂O

характеризуется соотношением $(\text{SO}_4)^{2-} : \text{S}_3^{\cdot-} = 1 : 1$ (Сапожников и др., 2021). Анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$ определяет его ярко-синюю (лазоревою) окраску, по которой минерал получил свое название.

Кроме собственно лазурита, в декоративных разновидностях метасоматических пород из лазуритовых месторождений Прибайкалья присутствуют другие минералы группы содалита (гаюин, владимировановит, слюдянкаит, содалит), цвет которых (голубой до густо-синего, зеленый, сиреневый или розовый) определяется различными комбинациями полисульфидных групп, присутствующих в содалитовых полостях — $\text{S}_3^{\cdot-}$ (синий хромофор), $\text{S}_2^{\cdot-}$ и S_6 (желтые хромофоры) и S_4 (красный хромофор) (Chukanov et al., 2020a, b, 2022a, b; Sapozhnikov et al., 2023; Bolotina et al., 2024). При нагревании на воздухе синий лазурит приобретает стойкую, более яркую окраску, а разноокрашенные разновидности окрашиваются в синие тона.

Температурный интервал формирования лазурита и лазуритовых пород был оценен в 545—600 °С (Воробьев, Матонин, 1980) и 500—600 °С (Иванов, Сапожников, 1985). Аполазуритовые флогопитоносные метасоматиты обнаруживают существенно более низкие температуры образования, 465—505 °С. Вместе с тем, лазурит частично устойчив и в эту стадию минералообразования и изредка перекристаллизовывается на фронте замещения.

Несоразмерная и соразмерная модуляции структуры, установленные в лазурите, возникают при перекристаллизации ранних его генераций. Образование новых модуляций или изменение характеристик уже существующих происходит согласно изменившимся физико-химическим параметрам среды (Иванов, Сапожников, 1985; Сапожников и др., 1993).

Если верхняя граница формирования лазурита и других минералов группы содалита из лазуритовых кальцифиоров при 600 °С не вызывает сомнения, то нижняя, по нашему мнению, требует уточнения. Причиной является существование в лазуритовых месторождениях минералов группы содалита, содержащих молекулы S_4 и S_6 , цвет которых, соответственно розовый и зеленый, после прокаливании на воздухе до 400 °С становится синим.

Проблема термической стабильности полисульфидных групп имеет также отношение к производству пигментов на основе природного лазурита с заданной крупностью зерна и определенной цветовой гаммой, условиям облагораживания сырья низкого качества. Хотя искусственный аналог лазурита — ультрамарин — существенно потеснил на рынке природный минерал, он не получен в форме достаточно крупных зерен (кристаллов), так что ряд применений за лазуритом еще остается (например, в художественных промыслах — картины из натуральных цветных камней). Определенные перспективы существуют и вследствие применения подхода к получению инновационных материалов с помощью природоподобных технологий. Например, недорогие материалы на основе близкой к лазуриту системы хлор-содалит — сульфид-содалит с развитой фотолюминесценцией, содержащие полисульфид-анион S_4^{2-} и ион-радикал $\text{S}_2^{\cdot-}$, представляют интерес для целей даун-конверсии как фосфоры в осветительных устройствах (фотодиоды) (Ruivo et al., 2018). Кроме того, особенности состава и электронных состояний частиц, заселяющих структурные полости, могут являться дополнительными к структурным характеристикам критериями происхождения материала, что важно для археологии, истории искусства, реставрации древних торговых путей (Vacci et al., 2009; Lo Giudice et al., 2017).

Сульфидсодержащие минералы группы содалита чутко реагируют на термическое воздействие изменением параметра ячейки, окраски и оптических свойств. Оптически анизотропные не кубические члены этой группы — владимировановит, уточненная общая формула которого $(\text{Na}_{6.0-6.4}^+ \text{Ca}_{2.1-1.7}^{2+})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}_3^{\cdot-}, \text{S}_4)_{1.7-1.9}(\text{CO}_2)_{0-0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Bolotina et al., 2024), и слюдянкаит, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sapozhnikov et al.,

2023) — после отжига на воздухе при 600 °С становятся изотропными и кубическими. Цель настоящей работы состояла в исследовании термического поведения гаюина, содержащего внекаркасные молекулы S_4 , частично замещающие сульфатные группы.

ОБРАЗЕЦ

Образец для исследования найден на Мало-Быстринском лазуритовом месторождении в Слюдянском районе Иркутской области России. Выделен из лазуритовых кальцифиров — крупнозернистых массивных пород, состоящих преимущественно из кальцита, с подчиненными диопсидом и лазуритом, и незначительными включениями пирита и флогопита. Лазурит образует отдельные ксеноморфные зерна размером до 2 мм в поперечнике и агрегаты таких зерен. Минерал розово-сиреневого цвета, оптически изотропный, в отдельных зернах отмечена слабая анизотропия. Характеризуется трехмерной несоразмерно модулированной кристаллической структурой.

МЕТОДЫ

Анализ химического состава

Химический состав изученного образца был получен и опубликован нами ранее (Chukanov et al., 2020a). Электронно-зондовые анализы проводились при напряжении 15 кВ и токе 10—15 нА. Для уменьшения теплового воздействия на образец измерения проводились при расфокусированном зонде диаметром 10 мкм, продолжительность счета импульсов составляла 20 с. Для определения содержания в структуре изученного образца внекаркасных молекул CO_2 был использован основанный на ИК-спектроскопии метод, описанный в работе (Chukanov et al., 2020b).

Комбинационное рассеяние света

Спектры КР неориентированных зерен получены на конфокальной рамановской спектроскопической системе WITec alpha300R (WITec GmbH, Ulm, Germany) с использованием лазера Nd : YAG 532 нм с удвоенной частотой, при комнатной температуре. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния в интервале 100—4000 cm^{-1} с использованием дифракционной решетки с 1800 шт/мм. Выходная мощность лазерного луча составляла 15 мВт. Обратно рассеянный рамановский сигнал был получен при помощи Zeiss 50x/NA 0.75 объектива UNTS300 спектрометра, оборудованного охлаждаемой посредством эффекта Пельтье фронтально освещенной CCD камерой. Накопление сигнала в спектральном интервале осуществлялось в интервале от 10 до 30 с при усреднении по 5 экспозициям. Диаметр фокальной точки на образце составлял 0.5—1 мкм. В качестве стандарта использовали кристаллический кремний. Спектры усредняли по 8—10 зернам.

Изучены образцы исходного образца и отожженного на воздухе при $T \leq 400$ °С в течение 24 ч. Отжиг выполнен в печи шахтного типа в алундовых тиглях, отклонение температуры от заданной составляло не более 3°.

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Поликристаллический образец S_4 -содержащего гаюина был исследован методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе синхронного термического анализа STA 449 Jupiter. Исследования проводили в воздушной среде (расход воздуха 70 мл/мин) в корундовых тиглях для дифференциальной сканирующей калориметрии. Образец нагревали от 40 до 1450 °С со скоростью 5 град/мин. Для контроля качественного и количественного состава

газовых продуктов термолiza применяли квадрупольный масс-спектрометр Aelos. Масса навески составила 16.6 мг.

Высокотемпературная рентгенография

Съемка проведена на воздухе с использованием дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного зеркалом Гебеля и высокотемпературной камерой НТК 16, при следующих условиях: $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, излучение $\text{CuK}\alpha$. Исследование выполнено в диапазоне температур 50—800 °С, шаги по температуре и скорость нагрева составили 50 °С и 5°/мин соответственно. Запись рентгенограммы проводили в диапазоне углов 2θ 76—78° с шагом 0.01° и экспозицией 1 с. Расчет параметра базовой ячейки выполнен по $K\alpha_1$ линии (721). После каждого шага нагревания, выдержке 5 мин при заданной температуре, образец охлаждали до 50 °С и снимали. Затем температуру поднимали до следующего заданного значения, охлаждали до 50 °С, снимали и так продолжали эксперимент до 800 °С. В итоге, получили температурную зависимость параметра базовой ячейки в точках после прокаливании минерала. Образец растирали в агатовой ступке и закрепляли на платиновой подложке с помощью спирта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Результаты анализа химического состава и формульные коэффициенты для атомов в расчете на $(\text{Si} + \text{Al}) = 12$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав S_4 -содержащего гаюина

Table 1. Chemical composition of S_4 -bearing haüyne

Компоненты и их содержания (мас.%)										
SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2	SO_4	S_4	Cl	—O=(S, Cl)	Сумма
32.49	26.86	7.81	17.61	0.25	0.62	13.78	0.06	0.17	−0.04	99.61
Формульные коэффициенты										
Si	Al	Ca	Na	K	C	$\text{S}_{\text{сульфат}}$	$\text{S}_{\text{сульфид}}$	Cl	—	—
6.08	5.92	1.57	6.39	0.06	0.15	1.81	0.12	0.05	—	—

Примечание: Сульфатная и сульфидная [в составе S_4 , согласно данным работы (Chukanov et al., 2020a)] сера разделена согласно условию баланса зарядов в формуле.

Согласно полученным ранее данным с использованием методов КР-спектроскопии и спектроскопии поглощения в видимой и ближних ИК- и УФ-областях, сульфидная сера в изученном в настоящей работе сиреневом гаюине находится в форме нейтрального тетрамера (Chukanov et al., 2020a). С учетом этого факта, электронейтральная формула, соответствующая полученному химическому составу, следующая:

$$(\text{Na}_{6.39}\text{Ca}_{1.57}\text{K}_{0.06})_{8.01}(\text{Si}_{6.08}\text{Al}_{5.92})_{12.00}(\text{SO}_4)_{1.81}(\text{S}_4)_{0.03}^{0}(\text{CO}_2)_{0.15}^{0}\text{Cl}_{0.05}.$$

По содержанию кальция и сульфат-аниона этот минерал близок к гаюину, идеальная формула которого $(\text{Na}_6\text{Ca}_2)(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2$.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

КР-спектры чувствительны к присутствию хромофорных полисульфидных групп в минералах группы содалита (Chukanov et al., 2020a, b). После отжига розово-сиреневого гаюина при 400 °С цвет большинства его зерен изменился на синий (рис. 1).



Рис. 1. Зерна исходного розово-сиреневого S_4 -содержащего гаюина с примазками белого кальцита (верхний ряд) и отожженного на воздухе при 400 °С (нижний ряд).

Fig. 1. Grains of initial pinkish-lilac S_4 -bearing haüyne with white patches of calcite (upper level) and these annealed in the air at 400 °C (lower level).

Спектры комбинационного рассеяния света исходного и отожженного образцов представлены на рис. 2.

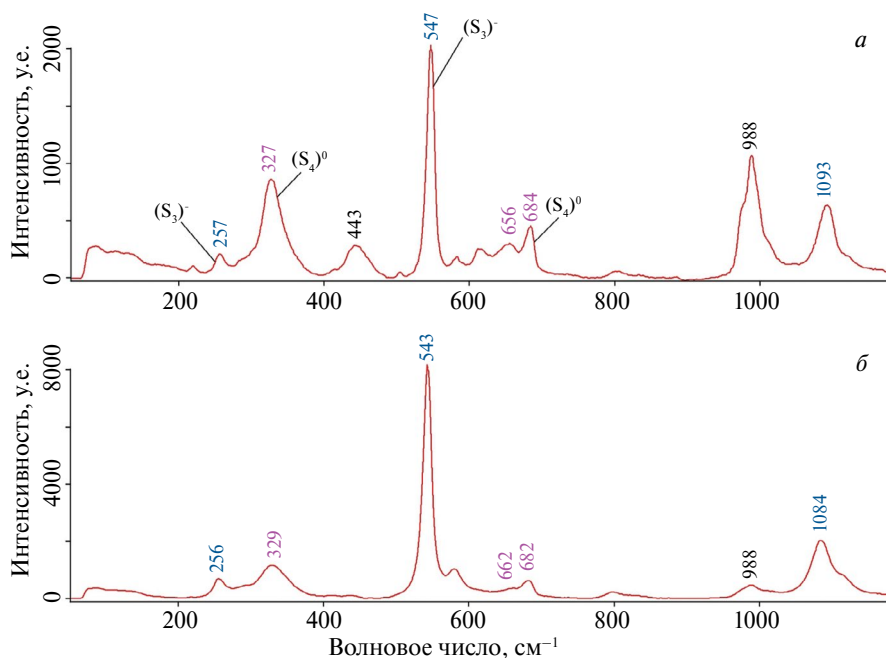


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света исходного розово-сиреневого гаюина (а) и отожженного на воздухе при 400 °С (б).

Fig. 2. Raman spectra of initial pinkish-lilac haüyne (a) and this annealed in the air at 400 °C (b).

Особенностью этих спектров является наличие полос при 327—329 и 682—684 см^{-1} , соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям цепочечной молекулы цис- S_4 (Rejmak, 2020), являющейся красным хромофором. Анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$ — синий хромофор — характеризуется серией характерных полос в диапазонах 245—265, 543—550 и 1080—1090 см^{-1} , которые довольно интенсивны даже при низких содержаниях $\text{S}_3^{\cdot-}$ порядка 0.001 группы на формулу (Chukanov et al., 2020; Ostroumov et al., 2002; Ledé et al., 2007). Одновременное присутствие в минерале этих хромофоров является причиной его розово-сиреневой окраски. Отнесение слабых полос в диапазоне 585—620 см^{-1} неоднозначно. Возможно, присутствие этих полос в КР-спектре связано с небольшой примесью анион-радикалов $\text{S}_2^{\cdot-}$.

Отношение интенсивности полосы при 543 см^{-1} к интенсивности полосы при 329 см^{-1} существенно увеличивается в прокаленном минерале (рис. 2, б), что позволяет сделать вывод о росте содержания анион-радикалов $\text{S}_3^{\cdot-}$ при отжиге за счет разложения молекулы S_4 , которое происходит около 400 $^{\circ}\text{C}$.

Результаты термического анализа приведены на рис. 3. В интервале температур 40—400 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается селективное выделение из образца воды, кислорода и углекислого газа (массовые числа 18, 32 и 44 соответственно).

На кривой ТГ наблюдаются потери массы в интервале температур 280—400 $^{\circ}\text{C}$, связанные с выделением H_2O и CO_2 , а также потери в интервале 580—720 $^{\circ}\text{C}$, которые можно объяснить декарбонатизацией примесного кальцита и выходом CO_2 (рис. 3). После 500 $^{\circ}\text{C}$ вода выделяется в следовом количестве практически во всем температурном диапазоне.

В интервале 1083—1089 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект с пиком при 1086 $^{\circ}\text{C}$, потеря массы образцом составляет 0.11 %. В интервале 1133—1326 $^{\circ}\text{C}$

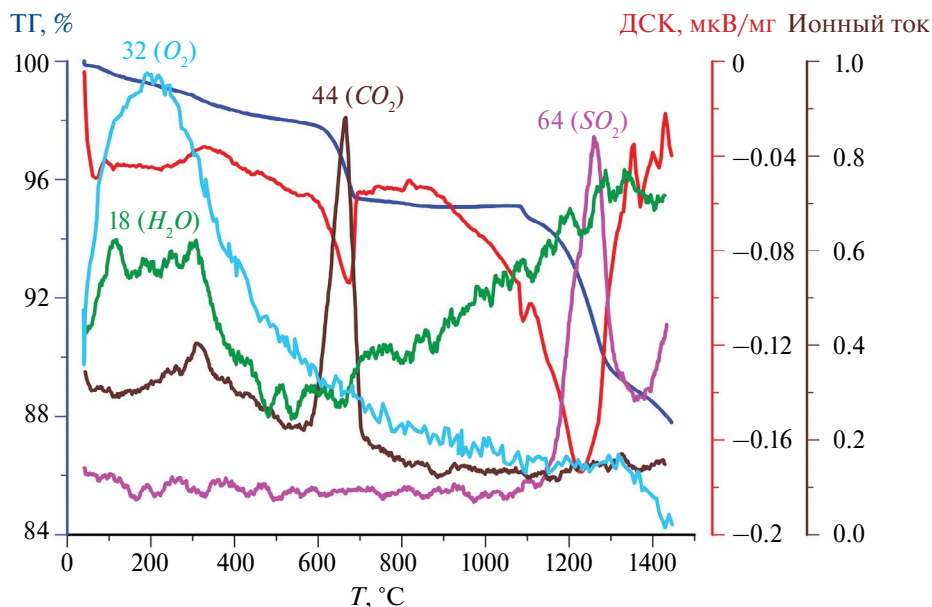


Рис. 3. Кривые потери веса (ТГ), тепловых эффектов (ДСК) и масс-спектры газов, выделяющихся при термоллизе.

Fig. 3. Curves of weight loss (TG), thermal effects (DSC) and mass spectra of gases released under thermolysis.

наблюдается эндотермический эффект с пиком при 1233 °С, потеря массы составляет 5.25 %. В обоих случаях наблюдается выделение SO_2 (массовое число 64).

Отмечается поглощение образцом кислорода из воздуха, которое наблюдается вплоть до разрушения структуры минерала. Кислород, в частности, расходуется на окисление сульфидной серы, что сопровождается ростом массы образца (рис. 3). Рост начинается с 800 °С и заканчивается при 1086 °С — температуре первого селективного выделения SO_2 , которое происходит после разрушения новообразованных оксидных форм исходной сульфидной серы. Второе, более интенсивное выделение SO_2 с максимумом при 1233 °С, связано с разрушением структуры минерала, сопровождающимся разложением сульфатных анионов.

Высокотемпературная рентгенография.

В интервале 200—550 °С зафиксировано небольшое необратимое увеличение параметра базовой ячейки минерала от 9.073 до 9.076 Å после ступенчатого прокаливании до 350 °С. Условия режима «нагревание-охлаждение-съемка образца» приведены выше, результаты съемки представлены на рис. 4.

Сопоставление результатов высокотемпературной рентгенографии и термогравиметрии позволяет предположить, что именно выход воды в интервале 200—400 °С приводит к необратимому увеличению параметра ячейки. Наличие такой воды в соединении с содалитовым каркасом установлено в работе (Felsche et al., 1986) с помощью рентгеноструктурного анализа. По данным этих исследователей, кристаллическая

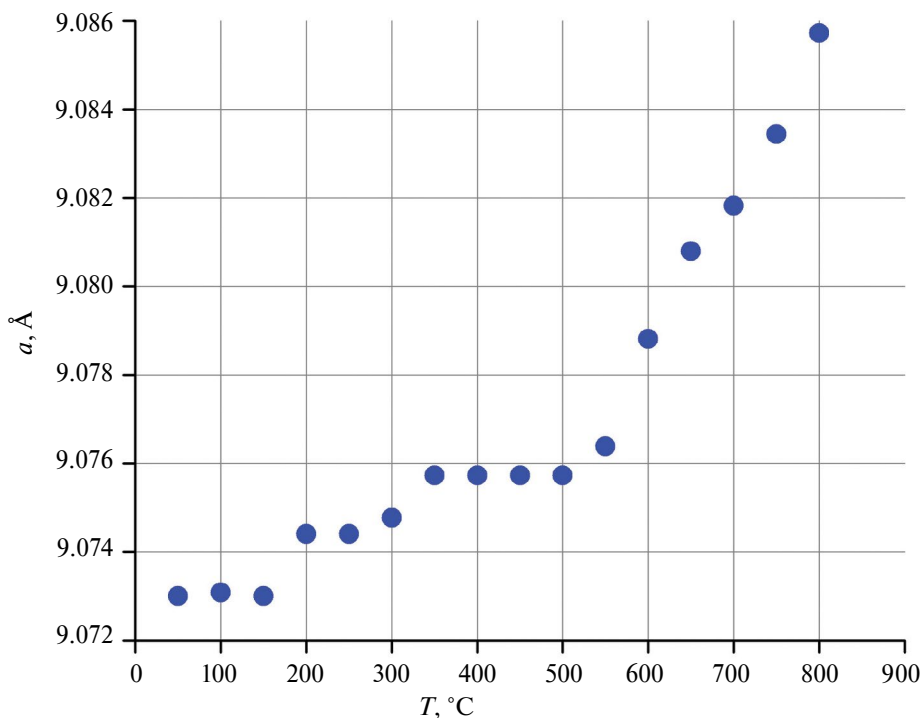


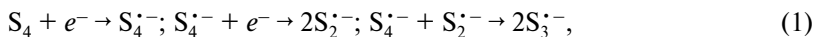
Рис. 4. Температурная зависимость параметра ячейки при съемке образца в режиме «нагревание-охлаждение».

Fig. 4. Temperature dependence of the unit cell edge under sample recording in “heating-cooling” regime.

структура $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в значительной степени определяется водородными связями между внекаркасными кислородами гидратной воды (донорами) и каркасными кислородами (акцепторами). Схема водородных связей разрушается в ходе двухстадийной реакции дегидратации при 400—500 К. Водородные связи являются причиной отрицательного давления на окружающий каркас. При освобождении воды водородные связи и, следовательно, отрицательное давление исчезают, сопровождаясь ослаблением каркаса, его расширением и увеличением параметра ячейки.

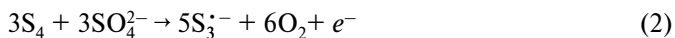
В нашем случае этот механизм может относиться только к скачку параметра a при 200 °С (473 К), тогда как последующее расширение связано с накоплением крупных полисульфидных групп $\text{S}_3^{\cdot-}$.

Моделирование в рамках теории функционала плотности (DFT) показало, что анион-радикалы $\text{S}_n^{\cdot-}$ ($n = 2-6$) более устойчивы по сравнению с соответствующими частицами в других зарядовых состояниях — S_n^0 и S_n^{2-} (Fedyeva et al., 2024). Трансформация тетрасульфидной серы может проходить по следующей схеме:



где e^- — электрон.

Источником электронов может служить реакция $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2e^-$. С другой стороны, как видно из КР-спектров (рис. 2), при отжиге S_4 -содержащего гаюина уменьшаются относительные интенсивности не только молекул S_4 , но и анионов SO_4^{2-} . Кроме того, масс-спектроскопический анализ показывает, что при температурах ниже 500 °С имеет место интенсивное выделение кислорода. Эти два факта позволяют предположить существование второго канала превращения нейтральных тетрасульфидных групп:



Эта реакция может служить альтернативным источником электронов, необходимых для реализации превращений S_4 по каналу (1) без участия SO_4^{2-} . Дополнительной причиной уменьшения интенсивности полосы SO_4^{2-} при 988 cm^{-1} может быть уменьшение поляризуемости сульфатного аниона в результате выхода из минерала части воды с разрывом водородной связи $\text{HOH} \cdots \text{OSO}_3$. Выход воды при температурах выше 600 °С (рис. 3) может быть связан с разложением ионов H_3O^+ , а потеря массы ниже 600 °С — не только с частичной дегидратацией и выходом входящего в структуру диоксида углерода, но также с выделением кислорода в канале (2), что подтверждает рис. 3. Если сделанное выше предположение о присутствии в исходном минерале и продукте его прокаливании при 400 °С анион-радикалов $\text{S}_2^{\cdot-}$ справедливо, то увеличение параметра a при температурах выше 500 °С может быть связано с реакцией $3\text{S}_2^{\cdot-} \rightarrow 2\text{S}_3^{\cdot-} + e^-$ (Chukanov et al., 2022a, b; Fedyeva et al., 2024).

Отметим, что слюдянкаит и изученный в настоящей работе розовый гаюин являются генетически близкими минералами, так как содержат нейтральные полисульфидные группы, которые разрушаются при относительно низких температурах и переходят в анион-радикал $\text{S}_3^{\cdot-}$, определяющий синюю окраску продуктов отжига. Изучение термических превращений слюдянкаита с применением комплекса спектроскопических методов (Chulanov et al., 2022a) показало, что в этом минерале, как и в S_4 -содержащем гаюине, трансформации S-содержащих групп с образованием анион-радикала $\text{S}_3^{\cdot-}$, протекают по параллельным каналам — с участием сульфатных анионов и без их участия.

ВЫВОДЫ

1. Отжиг на воздухе в интервале 200—400 °С S_4 -содержащего гаюина приводит к существенным структурно-химическим изменениям, таким как выход химически связанной с каркасом воды и превращение нейтральной сульфидной серы в его структуре в заряженную.
2. Поведение изученного минерала при отжиге позволяет утверждать, что данная его генерация, сингенетичная с флогопитом, низкотемпературная и не прогревалась в природе выше 400 °С.
3. При $T \geq \sim 400$ °С происходит трансформация молекулярного розового хромофора S_4 в более устойчивый к температуре анион-радикал $S_3^{\cdot-}$, являющийся синим хромофором.

Использовались оборудование ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН, а также прибор синхронного термического анализа в ИСЭ СО РАН (Иркутск).

Источники финансирования. Настоящее исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-27-00114; <https://rscf.ru/project/24-27-00114>. Интерпретация КР-спектров и (частично) механизмов термических превращений произведена в соответствии с темой Государственного задания, регистрационный номер 124013100858-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Воробьев Е. И., Матонин В. Н. Новые данные по геологии и генезису лазуритовых месторождений Прибайкалья / Железomagнезиальный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1980. С. 140—157.

Иванов В. Г., Сапожников А. Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.

Сапожников А. Н., Иванов В. Г., Левицкий В. И., Пискунова Л. Ф. Структурно-минералогические особенности лазурита Юго-Западного Памира // ЗРМО. 1993. Т. 122. Вып. 1. С. 36—45.

Сапожников А. Н., Чуканов Н. В., Шендрик Р. Ю., Вигасина М. Ф., Таусон В. Л., Липко С. В., Белаковский Д. И., Левицкий В. И., Суворова Л. Ф., Иванова Л. А. Лазурит: подтверждение статуса минерального вида с формулой $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)S_3^{\cdot-} \cdot H_2O$ и новые данные // ЗРМО. 2021. Т. 150. № 4. С. 92—102.

On the Temperature Conditions of Formation of Pink S_4 -Containing Häüyne from the Malo-Bystrinsky Lazurite Deposit (East Siberia, Russia)

A. N. Sapozhnikov^a, V. L. Tauson^a, S. V. Lipko^a, B. S. Danilov^b, N. V. Chukanov^c

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

^bInstitute of Earth's Crust Siberian Branch RAS, Irkutsk, Russia

^cFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

Thermal transformations of ornamental pink häüyne from the Malo-Bystrinskoye lazurite deposit in the Baikal region containing S_4 molecules as a chromophore were studied using electron microprobe analysis, synchronous thermal analysis, high-temperature X-ray diffraction and Raman scattering methods. A scheme of transformations of the S_4 molecule with the formation of a blue chromophore, the $S_3^{\cdot-}$ radical anion, was proposed.

The upper temperature limit of the existence of sodalite group minerals with S_4 molecules (about 400 °C) was established.

Keywords: haiýne, polysulfide groups, chromophores, formation conditions, Malo-Bystrinskoe lazurite deposit

REFERENCES

- Bacci M., Cucci C., Del Federico E., Ienco A., Jerschow A., Newmand J. M., Picollo M. An integrated spectroscopic approach for the identification of what distinguishes Afghan lapis lazuli from others. *Vibrat. Spectr.* **2009**. Vol. 49. P. 80—83.
- Bolotina N. B., Chukanov N. V., Sapozhnikov A. N., Zubkova N. V., Pekov I. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F., Bulakh M. O., Yapaskurt V. O., Ksenofontov D. A. Vladimirivanovite revised: General crystal chemistry and isomorphous substitutions of extra-framework species. *Minerals*. **2024**. Vol. 14. Paper 883. <https://doi.org/10.3390/min14090883>
- Chukanov N. V., Sapozhnikov A. N., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Steudel R. Spectroscopic and crystal-chemical features of sodalite-group minerals from gem lazurite deposits. *Minerals*. **2020a**. Vol. 10. Paper 1042. <https://doi.org/10.3390/min10111042>
- Chukanov N. V., Vigasina M. F., Zubkova N. V., Pekov I. V., Schäfer C., Kasatkin A. V., Yapaskurt V. O. New aspects of the application of infrared and Raman spectroscopy to the characterization of extraframework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **2020b**. Vol. 10. Paper 363. <https://doi.org/10.3390/min10040363>
- Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Pekov I. V., Sapozhnikov A. N., Shcherbakov V. D., Varlamov D. A. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. **2022a**. Vol. 12. Paper 887. <https://doi.org/10.3390/min12070887>
- Chukanov N. V., Shchipalkina N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Varlamov D. A., Shcherbakov V. D., Sapozhnikov A. N., Kasatkin A. V., Zubkova N. V., Pekov I. V. Isomorphism and mutual transformations of S-bearing components in feldspathoids with microporous structures. *Minerals*. **2022b**. Vol. 12. Paper 1456. <https://doi.org/10.3390/min12111456>
- Ivanov V. G., Sapozhnikov A. N. Lazurites of the USSR. Novosibirsk: Nauka, **1985**. 173 p. (in Russian).
- Fedyeva M., Lepeshkin S., Chukanov N. V., Oganov A. R. Mutual transformations of polysulfide chromophore species in sodalite-group minerals: A DFT study on S_6 decomposition. *ChemPhysChem*. **2024**. Vol. 25. N 20. e202400532. <https://doi.org/10.1002/cphc.202400532>
- Felsche J., Luger S., Baerlocher Ch. Crystal structures of the hydro-sodalite $Na_6[AlSiO_4]_6 \cdot 8H_2O$ and of the anhydrous sodalite $Na_6[AlSiO_4]_6$. *Zeolites*. **1986**. Vol. 6. P. 367—372.
- Ledé B., Demortier A., Gobeltz-Hauteceur H., Lelieur J.-P., Picquenard E., Duhayo C. Observation of the ν_3 Raman band of S_3 —inserted into sodalite cages. *J. Raman Spectr.* **2007**. Vol. 38. P. 1461—1468.
- Lo Giudice A., Angelici D., Re A., Gariani G., Borghi A., Calusi S. et al. Protocol for lapis lazuli provenance determination: evidence for an Afghan origin of the stones used for ancient carved artefacts kept at the Egyptian Museum of Florence (Italy). *Archeol. Anthropol. Sci.* **2017**. Vol. 9. P. 637—651. <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0430-0>
- Ostroumov E., Fritsch E., Faulques E., Chauvet O. Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir. Tajikistan. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 885—893. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.40.3.885> (in French).
- Rejmak P. Computational refinement of the puzzling red tetrasulfur chromophore in ultramarine pigments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**. Vol. 39. P. 22684—22698. <https://doi.org/10.1039/DOCP03019H>
- Ruivo A. C., Coutino-Gonzalez E., Santos M., Baekelant W., Fron E., Roeffaers M. B.J., Pina F., Hofkens J., Laia C. A. T. Highly photoluminescent sulfide clusters confined in zeolites. *J. Phys. Chem. C*. **2018**. Vol. 122. P. 14761—14770. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01247>

Sapozhnikov A. N., Ivanov V. G., Levitskii V. I., Piskunova L. F. Structural-mineralogical features of lazurites of South-Western Pamir. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. Vol. 122. P. 36—45 (in Russian).

Sapozhnikov A. N., Tauson V. L., Lipko S. V., Shendrik R. Yu., Levitskii V. I., Suvorova L. F., Chukanov N. V., Vigasina M. F. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)^-\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 226—234.

Sapozhnikov A. N., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Vigasina M. F., Tauson V. L., Lipko S. V., Belakovskiy D. I., Levitskii V. I., Suvorova L. F., Ivanova L. A. Lazurite: Validation as a mineral species with the formula $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)\text{S}_3^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ and new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021**. Vol. 150. N4. P. 92—102. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2022**. Vol. 64. N 7. P. 470—475. <https://doi.org/10.1134/S1075701522070078>)

Sapozhnikov A. N., Bolotina N. B., Chukanov N. V., Shendrik R. Yu., Kaneva E. V., Vigasina M. F., Ivanova L. A., Tauson V. L., Lipko S. V. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. P. 1805—1817. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8598>

Vorob'ev E. I., Matonin V. N. New data on geology and genesis of lazurite deposits in Baikal region. In: *Ferrous-magnesium metasomatism and ore formation*. Moscow: Nauka, **1980**. P. 140—157 (in Russian).

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

НАТАЛИЯМАЛИКИТ TI И ЕГО КУБИЧЕСКАЯ ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ С ВУЛКАНА КОРЯКСКИЙ, КАМЧАТКА

© 2025 г. Д. чл. Е. С. Житова^{1,*}, д. чл. Л. П. Аникин¹, В. В. Шиловских²,
д. чл. А. А. Золотарев мл.²

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
бул. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

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

*e-mail: zhitova_es@mail.ru

Поступила в редакцию: 25.10.2024 г.

После доработки: 16.12.2024 г.

Принята к публикации: 18.12.2024 г.

В продуктах фумарольной деятельности, образовавшихся во время извержения вулкана Корякский 2008—2009 гг. на Камчатке, обнаружен редкий собственный минерал таллия и иода — наталиямаликит TI. Рентгенодифракционное исследование наталиямаликита подтвердило, что он кристаллизуется в ромбической сингонии: пространственная группа Smm , $a = 4.5856(2) / 4.5846(2)$, $b = 12.9318(6) / 12.9275(4)$, $c = 5.2551(2) / 5.2534(6)$ Å, $V = 311.63(2) / 311.35(6)$ Å³ (для двух изученных зерен). В одном из зерен наряду с наталиямаликитом и тридимитом обнаружена кубическая фаза со структурным типом CsCl ($Pm-3m$) и параметром элементарной ячейки $a = 4.215$ Å. Наиболее вероятно, что она отвечает кубическому полиморфу TI, имеющему синтетический аналог ($Pm-3m$, $a = 4.205$ — 4.210 Å), и изоструктурному лафоссаниту TiCl ($Pm-3m$, $a = 3.876$ Å). Существование такой фазы в природе предполагалось ранее по находкам кристаллов TI кубического габитуса на вулканах Авачинский и Мутновский (Камчатка). Срастание двух полиморфов состава TI, один из которых ромбический (наталиямаликит), а второй кубический, может быть вызвано изменением температуры кристаллизации. Во всех известных случаях образование наталиямаликита связано с вулканическими газами с высоким содержанием глубоинной компоненты.

Ключевые слова: наталиямаликит, таллий, иод, вулкан, фумарола, извержение, иодид, Корякский вулкан, Камчатка

DOI: 10.31857/S0869605525010063, **EDN:** FTBPOH

ВВЕДЕНИЕ

Природные иодиды весьма малочисленны. Они представлены семью минералами, в которых единственным анионом выступает I[−], а катионами — Ag, Cu, Hg и TI⁺. Образуются в природе иодиды главным образом в зоне окисления рудных месторождений и в результате вулканической активности. Только вулканическое происхождение среди иодидов известно для наталиямаликита TI, описанного в качестве нового минерального вида в эксгальационных отложениях фумарол вулкана Авачинский (Камчатка) (Okrugin et al., 2017). Первое краткое описание эксгальационного TI (Zelenski, Bortnikova, 2005) относится к возгонам, кристаллизовавшимся в трубках,

установленных для фумаролы Активного кратера вулкана Мутновский на Камчатке, однако малый размер кристаллов не позволил тогда провести их полноценное изучение. Уже после описания наталиямаликита как самостоятельного минерального вида иодид таллия был отмечен в сублиматных аэрозолях Трещинного Толбачинского извержения 2012—2013 гг. (Камчатка), где также подробно не описывался (Zelenski et al., 2020). Этот минерал не только очень редкий, но и встречается он в микроколичествах: на вулкане Авачинский наталиямаликит описан в виде микроагрегатов размером до 50 микрон (большинство кристаллов имеет размер менее 10 мк), на Толбачике это выпоты, а на вулкане Мутновский он был встречен в кубических кристаллах размером до 5 мк.

Сублиматы вулканических фумарол — отдельный генетический тип таллиевой минерализации; ее появление связано с повышенным содержанием данного элемента в вулканических газах (Okrugin et al., 2017). Среди простых галогенидов таллия также известен лафоссаит $Tl(Cl, Br)$, описанный в фумарольных отложениях вулканов Везувий и Вулькано (Италия) (Roberts et al., 2006). Несмотря на химическую близость лафоссаита и наталиямаликита, эти минералы отличаются кристаллографическими характеристиками. Так, лафоссаит кубический ($Pm-3m$, $a = 3.876 \text{ \AA}$) и кристаллизуется в структурном типе $CsCl$, в то время как наталиямаликит относится к структурному типу CsI и кристаллизуется в ромбической сингонии ($Cmcm$). Стоит отметить, что структурное исследование наталиямаликита проводилось только один раз, для образцов с вулкана Авачинский (при описании нового минерального вида) и базировалось на данных монокристалльной рентгеновской дифракции микрофрагмента при температуре 100 К и данных дифракции обратно-рассеянных электронов. Первый метод показал ромбическую сингонию, в то время как вторым методом были получены данные как с ромбических, так и с кубических кристаллов (Okrugin et al., 2017).

В настоящей работе впервые описан наталиямаликит из фумарол вулкана Корякский (Камчатка), возникших в период его активизации в 2008—2009 гг. Мы приводим и структурную характеристику этого минерала.

МЕСТО НАХОДКИ И ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Вулкан Корякский (или Корякская сопка) относится к действующим. Он расположен в 35 км от г. Петропавловск-Камчатский и входит в Авачинскую группу вулканов, включающую также потухшие вулканы Арик, Ааг, Козельский и активный вулкан Авачинский. Вулкан Корякский представляет собой андезитобазальтовый стратовулкан, последнее извержение которого происходило в период с октября 2008 по июнь 2009 гг. (Гордеев и др., 2011). Вначале оно выразилось в активизации фумарольной деятельности, которая переросла в слабое эксплозивное извержение с выпадением пепла (рис. 1). Отмечалось, что извержение 2008—2009 гг. было похоже на предыдущее, произошедшее на Корякском вулкане в 1956—1957 гг. (Селиверстов, 2009).

Фумарольные выходы вулкана сконцентрированы на трещине, которая простирается в интервале высот от 3200 до 3400 м (при общей высоте вулкана Корякский 3456 м). Наиболее активная ее деятельность сконцентрирована в верхней части трещины (рис. 1). При изучении состава пеплов извержения 2008—2009 гг. вулкана Корякский был предположен их смешанный, резургентно-гидротермальный генезис. Среди описанных минералов пеплов обращают на себя внимание находки сульфида таллия (возможно, карлинита) (Максимов и др., 2011; Аникин и др., 2018).



Рис. 1. Активизация вулкана Корякский: три фумаролы на трещине в привершинной части. Фотография сделана 3 января 2009 г. А. В. Сокоренко.

Fig. 1. Activation of the Koryaksky volcano: three fumaroles on a crack in the near-summit part. Photo taken on January 3, 2009 by A. V. Sokorenko.

Вулканические породы вблизи трещины изменены, окрашены пестроцветными минералами, там же происходило отложение эксгаляционных минералов (рис. 2), которые были отобраны сотрудниками Института вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук осенью 2009 г. В фумарольных отложениях были обнаружены единичные зерна состава ТП (загрязненные примесями: см. текст ниже и рис. 3, 4) желтого цвета размером до 100 мк, которые и изучены в настоящей работе.



Рис. 2. Отложения фумарольных минералов на борту верхней фумаролы, вулкан Корякский: место отбора (слева) и борт фумаролы диаметром более 5 м (справа).

Fig. 2. Fumarolic sublimates on the edge of the upper fumarole at the Koryaksky volcano: sampling site (left) and edge of the fumarole with a diameter of more than 5 m (right).

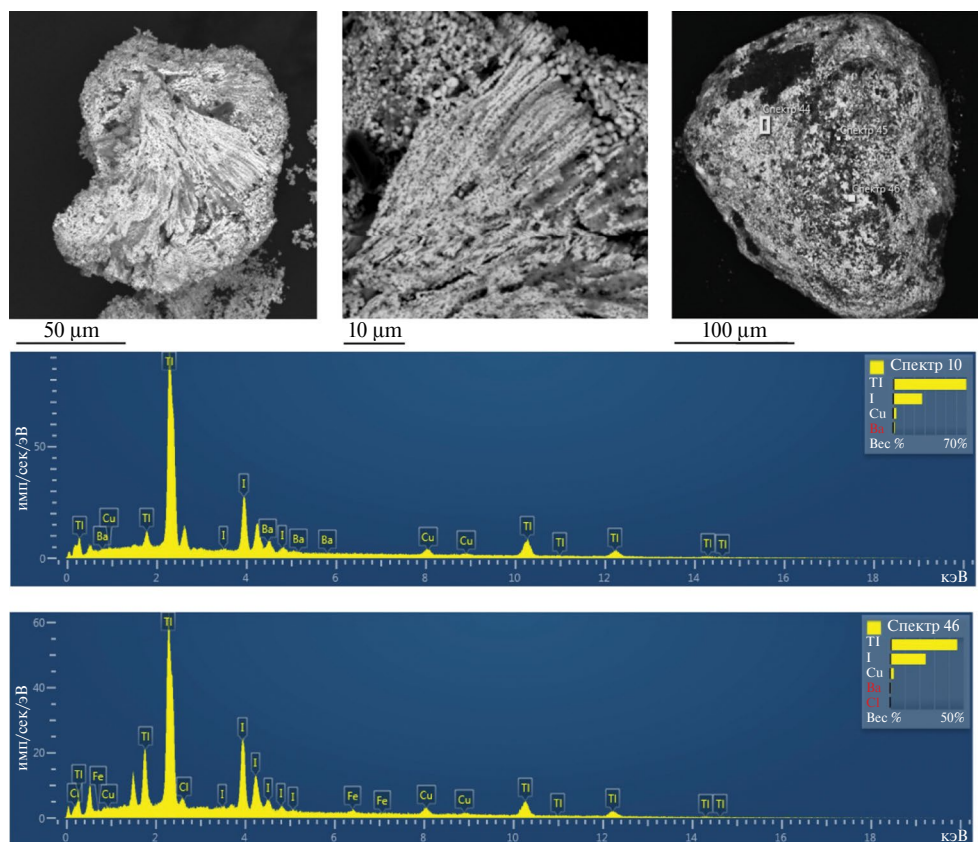


Рис. 3. Зерна наталиямаликита с вулкана Корякский (верхние изображения) и энергодисперсионные спектры, полученные с них (нижние изображения).

Fig. 3. Grains of natliyamalikite from Koryaksky volcano (upper image) and energy-dispersive spectra obtained from them (lower image).

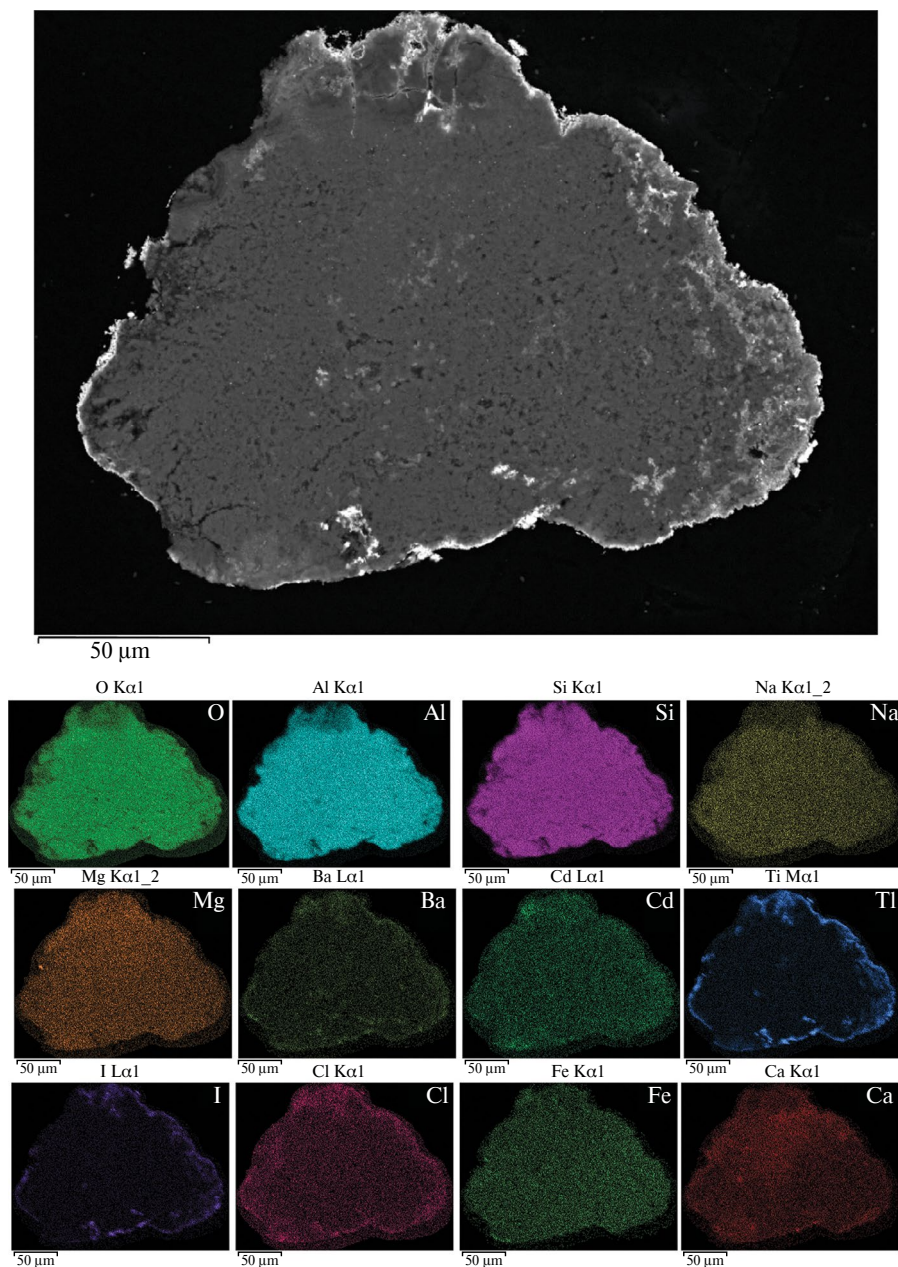


Рис. 4. Микрофотография сечения многофазного зерна, состоящего из тридимита, наталиямаликата и кубической полиморфной модификации ТП (самые яркие области содержат таллий и иод, темная матрица сложена тридимитом) и карты распределения химических элементов по площади зерна.

Изображение со сканирующего электронного микроскопа в отраженных электронах и карты распределения отдельных элементов (в их характеристическом рентгеновском излучении) в этом зерне.

Fig. 4. Micrograph of a cross-section of a multiphase grain (the brightest areas contain thallium and iodine; the dark matrix is composed of tridymite) and maps of the distribution of chemical elements over the grain area.

Scanning electron micrograph of back-scattered electrons and maps of the distribution of individual elements (in their characteristic X-ray emission) in this grain.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ. Исследование химического состава зерен выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400 N, оснащенного энергодисперсионным (ЭД) спектрометром Oxford X—Max 20 с рабочей площадью детектора 20 мм². Режим съемки: $U = 20$ кВ, $I = 0.5$ нА. Предварительный анализ выполнен на зернах, наклеенных на электропроводящую углеродную ленту и напыленных углеродом; более детальные данные получены с зерен, вмонтированных в эпоксидную смолу, отполированных и напыленных углеродом. Обработка ЭД спектров проводилась при помощи программного обеспечения AZtec. В качестве эталонов был использован набор природных и синтетических стандартных образцов (Micro-Analysis Consultants Ltd., Geller microanalytical laboratory): Na (NaCl), Mg (MgO), Al (Al₂O₃), Si (SiO₂), P (InP), S (FeS₂), Cl (NaCl), K (KCl), Ca (CaSO₄), Fe (FeS₂), Cd (Cd), Ba (BaF₂).

Рентгенодифракционное исследование. Порошковые рентгенограммы получены с помощью монокристалльного дифрактометра Rigaku R-Axis 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. Полученные рентгенограммы были обработаны с использованием программы osc2xrd (Бритвин и др., 2017).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Изученные в работе зерна многофазные, с Si—Al—O ядром с примесями Na, Mg, K, Ca, Fe. В краевых зонах дополнительно фиксируются высокие концентрации Ti и I (рис. 3). Отношения Ti/I (в мас.%) колеблется от 1.6 до 1.8, что соответствует стехиометрии соединения TII, и наблюдается прямая корреляция между содержаниями этих элементов. Несмотря на то, что анализ чистого наталиямаликита нам получить не удалось по причине его тонких (субмикроскопических) сростаний с кислородными фазами петрогенных элементов (рис. 3), совокупность данных, полученных этим (полуколичественно) и другими (см. ниже) методами не оставляет сомнений, что изученный нами минерал по химическому составу представляет собой TII (рис. 3) без значимых примесей других компонентов.

По данным порошковой рентгеновской дифрактометрии (рис. 5), в одном зерне присутствует из кристаллических фаз только наталиямаликит (табл. 1), параметры элементарной ячейки которого уточнены методом Ритвельда (рис. 6). Минерал ромбический, *Cmcm*, $a = 4.5856(2)$, $b = 12.9318(6)$, $c = 5.2551(2)$ Å, $V = 311.63(2)$ Å³ (табл. 2).

Второе зерно содержит три кристаллические фазы (рис. 4): наталиямаликит (*Cmcm*, $a = 4.5846(5)$, $b = 12.9275(14)$, $c = 5.2534(6)$ Å, $V = 311.35(6)$ Å³), тридимит и фазу со структурным типом CsCl (пространственная группа *Pm-3m*). Согласно уточнению методом Ритвельда (рис. 7), эта фаза со структурным типом CsCl имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a = 4.2124(4)$ Å, $V = 74.75(2)$ Å³ (табл. 2). Поиск по базам данных минералов и неорганических соединений не позволил однозначно диагностировать эту фазу только по рентгенографическим характеристикам. Для этой неидентифицированной фазы были определены параметры элементарной ячейки, и дальнейший поиск велся по ним. Сходную метрику ячейки имеют среди минералов периклаз MgO, осборнит TiN, куприт Cu₂O, бунзенин NiO и самородное серебро, но элементов входящих в состав этих минералов, в проанализированном материале в сколь-либо значительных количествах не обнаружено, и не совпадает структурный тип. Наиболее вероятным вариантом отнесения обнаруженных рефлексов является кубический полиморф TII (*Pm-3m*) (рис. 8), известный как синтетическая фаза, и образование которого в природе предполагалось ранее (Zelenski, Bortnikova, 2005).

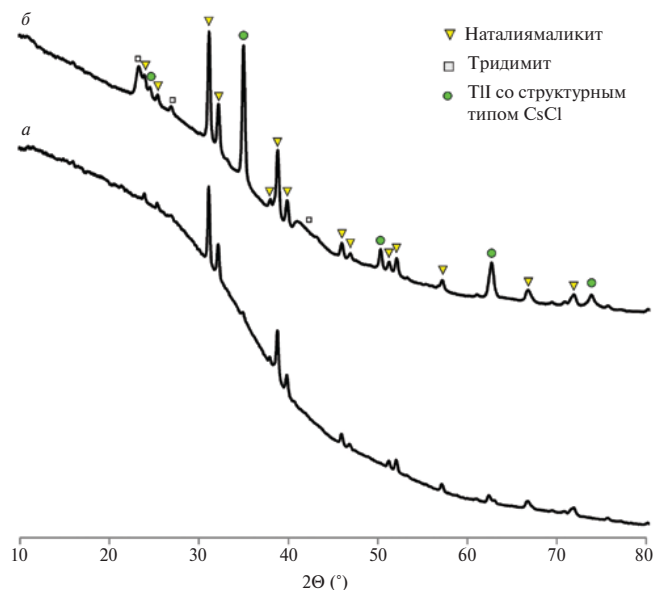


Рис. 5. Порошковые рентгенограммы двух зерен: (а) чистый наталиямаликит, (б) смесь наталиямаликита с тридимитом и фазой со структурным типом CsCl (кубический полиморф ТII).
Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of two grains: (a) pure nataliyamalikite, (b) a mixture of nataliyamalikite with tridymite and a phase with the CsCl structural type (cubic polymorph TII).

Таблица 1. Данные порошковой рентгеновской дифрактограммы наталиямаликита с вулкана Корякский в сравнении с ранее приведенными расчетными данными для наталиямаликита с вулкана Авачинский

Table 1. Powder X-ray diffraction data of natalyamalikite from the Koryaksky volcano in comparison with previously given calculated data for natalyamalikite from Avachinsky volcano

Наталиямаликит с вулкана Корякский (экспериментальные значения)					Наталиямаликит с вулкана Авачинский (расчетные значения)	
$d_{\text{эксп}} (\text{\AA})$	$I_{\text{эксп}} (\%)$	h	k	l	$d_{\text{расч}} (\text{\AA})$	$I_{\text{расч}} (\%)$
4.32	11	1	1	0	4.30	11
4.08	9	0	2	1	4.04	8
3.34	100	1	1	1	3.31	100
3.23	41	0	4	0	3.20	43
2.753	9	0	4	1	2.726	10
2.696	65	1	3	1	2.674	73
2.627	23	0	0	2	2.601	28
2.294	14	2	0	0	2.284	19
2.252	6	1	5	0	2.234	7
2.160	1	2	2	0	2.151	< 1
2.070	9	1	5	1	2.052	11
2.039	16	0	4	2	2.019	21
1.997	2	2	2	1	1.988	2
1.870	10	2	4	0	1.859	16

Таблица 1. Окончание

Наталиямаликит с вулкана Корякский (экспериментальные значения)					Наталиямаликит с вулкана Авачинский (расчетные значения)	
$d_{\text{эксп}}$ (Å)	$I_{\text{эксп}}$ (%)	h	k	l	$d_{\text{расч}}$ (Å)	$I_{\text{расч}}$ (%)
1.764	2	2	4	1	1.751	5
1.728	10	2	0	2	1.716	14
1.713	4	1	7	0	1.698	2
1.627	10	1	7	1	1.614	13
1.569	2	2	6	0	1.559	< 1
1.544	3	0	8	1	1.530	5
1.525	9	1	3	3	1.515	11
1.458	4	3	1	1	1.452	7
1.436	1	1	7	2	1.422	2
1.390	2	3	3	1	1.382	7
1.383	2	1	5	3	1.370	3
Настоящая работа					Okrugin et al., 2017	

Таблица 2. Сравнение параметров элементарной ячейки наталиямаликита из различных местонахождений

Table 2. Comparison of unit cell parameters of natalyamalikite from different localities

Образец	Наталиямаликит с вулкана Корякский		Наталиямаликит с вулкана Авачинский
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	$Cmcm$	$Cmcm$	$Cmcm$
a (Å)	4.5856(2)	4.5846(5)	4.5670
b (Å)	12.9318(6)	12.9275(14)	12.803
c (Å)	5.2551(2)	5.2534(6)	5.202
V (Å ³)	311.63(2)	311.35(6)	304.168
Примечание	Фрагмент 1	Фрагмент 2	
Источник	Настоящая работа		Okrugin et al., 2017

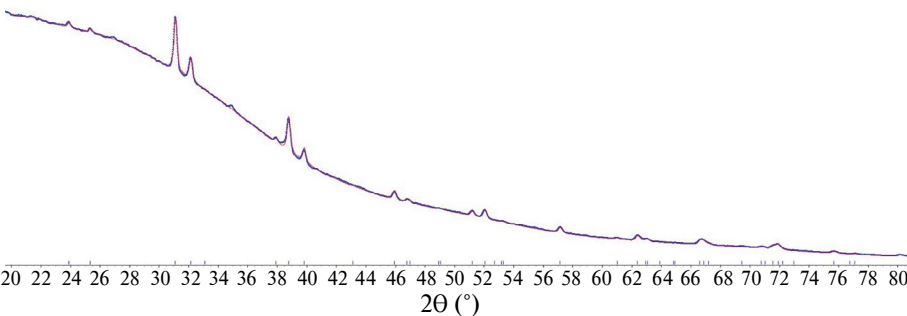


Рис. 6. Результат уточнения параметров элементарной ячейки наталиямаликита методом Ритвельда: на рисунке показано совпадение экспериментальной (синяя) и расчетной (красная) кривых.

Fig. 6. The Rietveld fit for nataliyamalikitite: the figure shows the coincidence of the experimental (blue) and calculated (red) curves.

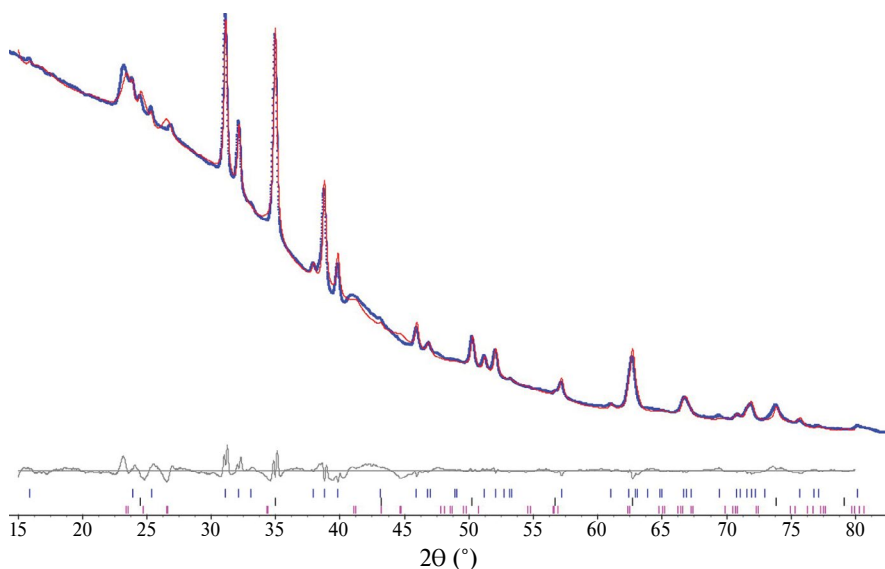


Рис. 7. Результат уточнения фазового состава зерна с использованием структурных моделей наталиямаликита, тридимита и структурного типа CsCl. Примечание: области менее хорошего совпадения относятся к тридимиту.

Fig. 7. Result of refinement of the phase composition of the grain using the structural models of nataliyamalikit, tridymite and the CsCl structural type. Note: the areas of less smooth fitting belong to tridymite.

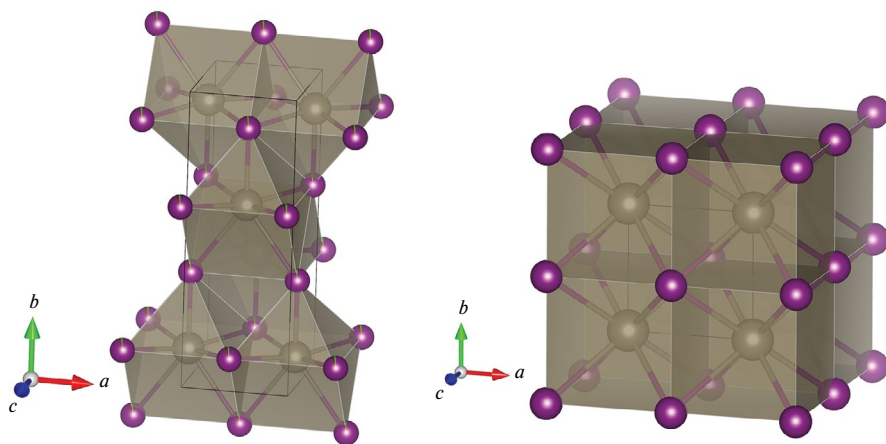


Рис. 8. Кристаллические структуры полиморфов ТП: ромбическая форма (соответствует наталиямаликиту: слева) и кубическая форма (справа).

Fig. 8. Crystal structures of TII polymorphs: the orthorhombic form, corresponding to nataliyamalikit (left), and the cubic form (right).

Синтетический кубический полиморф ТП кристаллизуется при температуре свыше 175 °С (Brightwell et al., 1983) и характеризуется параметром элементарной ячейки $a = 4.205\text{--}4.210 \text{ \AA}$ (Blackman, Khan, 1961; Barth, Lunde, 1925) (табл. 3). Тесное сравнение мелких фаз в имеющихся у нас зернах не позволяет провести дальнейшее исследование дискретных фаз с более однозначным отнесением.

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек кубических природных и синтетических соединений ТlI и TlCl**Table 3.** Unit-cell metrics of cubic natural and synthetic compounds TlI and TlCl

Минерал/ соединение	Лафоссайт	Кубический полиморф ТlI			Расчетное значение ⁽³⁾
Генезис	Природный ⁽¹⁾	Синтетический		Природный ⁽²⁾	—
Состав	TlCl	ТlI	ТlI	ТlI	ТlI
Пространственная группа	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>		<i>Pm-3m</i>	
<i>a</i> , Å	3.876	4.205	4.184	4.212	4.180
<i>V</i> , Å ³	58.21	74.35	73.24	74.75	73.03
Литературный источник	Roberts et al., 2006	Blackman, Khan, 1961	Barth, Lunde, 1925	Настоящая работа	

Примечание. ⁽¹⁾ описан на вулкане Вулькано (Липарские о-ва), где образовался при температуре свыше 400 °С; ⁽²⁾ с вулкана Корякский; ⁽³⁾ значение параметров элементарной ячейки кубического полиморфа ТlI, рассчитанное из значений для его Cl-аналога лафоссайта и соотношения ионных радиусов Cl и I.

ОБСУЖДЕНИЕ

В эксгалационных отложениях вулкана Корякский, активизировавшегося в 2008—2009 гг., впервые обнаружен иодид таллия, который в основном представлен ромбической формой — наталиямаликитом. Это первая находка наталиямаликита на вулкане Корякский и четвертая на Камчатке (и в мире), после вулканов Авачинский, Мутновский и Толбачик, а также надо отметить, что нами выполнено второе сколько-либо детальное инструментальное (в первую очередь рентгенографическое) исследование минерала после его первоначального описания.

Минералы таллия хоть и редко, но встречаются в фумарольных системах. Так, на вулкане Толбачик описаны мархининит $\text{TlBi}(\text{SO}_4)_2$ (Siidra et al., 2014a), карповит $\text{Tl}_2\text{VO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (Siidra et al., 2014b), калиталлит $\text{K}_3\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pekov et al., 2023), хризоталлит $\text{K}_6\text{Cu}_6\text{Tl}^{3+}\text{Cl}_{17}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pekov et al., 2015), евдокимовит $\text{Tl}_4(\text{VO})_3(\text{SO}_4)_5(\text{H}_2\text{O})_5$ (Siidra et al., 2014b). На вулкане Вулькано (Липарские острова, Италия) помимо лафоссайта описаны гефестосит TlPb_2Cl_5 (Campostrini et al., 2008) и стеропесит Tl_3BiCl_6 (Demartin et al., 2009). Как видно из представленных формул, главными анионами у таллиевых минералов этого генезиса выступают Cl^- и SO_4^{2-} . Редкость фумарольных иодидов скорее всего определяется в первую очередь очень низким содержанием иода в вулканических газах, а также высокой летучестью иода, что препятствует его фиксации в твердой фазе. Так для газов вулкана Мутновский содержания галогенов следующие (в миллионных долях): Cl 2800—4800, Br 3.7—6.00 и I 0.35—1.7 (Zelenski, Bortnikova, 2005). Несмотря на это, среди камчатских фумарольных минералов известен представитель с видообразующим иодом — мутновскит $\text{Pb}_2\text{AsS}_3(\text{I}, \text{Cl}, \text{Br})$ из Активного кратера вулкана Мутновский (Zelenski et al., 2006). В работе М. Е. Зеленского с соавторами (2006) проведен сравнительно-генетический анализ мутновскита и синтетических соединений с иодом и предположено, что иод играет важную роль в транспорте металлов, что может объяснить образование фумарольных минералов с видообразующим иодом даже при его низкой концентрации. Находки микроколичеств наталиямаликита уже на четырех камчатских вулканах, с одной стороны, согласуются с низким содержанием иода в фумарольных газах, а с другой — показывают общность процессов, происходящих в различных вулканических системах. Интересно, что во всех случаях появление наталиямаликита связано с вулканическими извержениями или с фумаролами в активных кратерах

(т.е. с системами, которые обогащены газами с высоким содержанием глубинной компоненты). Так, на вулканах Корякский, Мутновский и Авачинский наталиямаликит описан в фумаролах активных кратеров, а на вулкане Толбачик — как сублимат дегазирующих лавовых потоков извержения 2012—2013 гг. В то же время, таллий в фумаролах Толбачика концентрируется главным образом в других минеральных формах, имеющих более многокомпонентный состав (см. выше).

Рентгенодифракционное исследование зерен состава ТП с вулкана Корякский подтвердило, что этот иодид преимущественно кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Стт*, с параметрами элементарной ячейки, близкими к тем, что установлены для минерала с Авачинского вулкана (табл. 2). В одном из зерен вместе с наталиямаликитом встречена фаза со структурным типом CsCl (табл. 3), отнесенная нами к кубической полиморфной модификации ТП. В пользу этого свидетельствуют: (1) обнаружение фазы такого состава (в кристаллах с формами гексаэдра и кубооктаэдра) в эксгальационных отложениях вулканов Мутновский (Zelenski, Bortnikova, 2005) и Авачинский (Okrugin et al., 2017); (2) обнаружение кубического полиморфа ТП в некоторых зернах ТП, изученных в ходе первоначального описания наталиямаликита. По аналогии с данными для синтетического материала предположено, что ромбический полиморф ТП кристаллизуется при температуре ниже 175 °С, а кубический — выше этой температуры (Brightwell et al., 1983). Такие вариации температур вполне возможны для природных фумарольных систем и, как мы полагаем, привели к образованию различных структурных модификаций ТП (рис. 8) даже в пределах одного зерна, обнаруженного на вулкане Корякский. Высокотемпературная кубическая фаза может быть как закаленной (быстрое охлаждение), так и химически стабилизированной (например, примесью хлора).

Благодарность. Авторы выражают благодарность А. В. Сокоренко за фотографии и отбор материала.

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, регистрационный номер 124031900001-9. Исследование зерен минерала с помощью рентгеновской дифракции и химического состава выполнены в Ресурсных Центрах «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ в рамках проектов 118201839 (PURE ID) и 124032000029-9 соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникин Л. П., Силаев В. И., Чубаров В. М., Петровский В. А., Вергасова Л. П., Карпов Г. А., Сокоренко А. В., Овсянников А. А., Максимов А. П. Алмаз и другие аксессуарные минералы в продуктах извержения 2008—2009 гг. Корякского вулкана (Камчатка) // Вестник ИГ Коми НЦ УРО РАН. **2018**. Т. 278. № 2. С. 18—27.

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.

Гордеев Е. И., Дроздин В. А., Дубровская И. К., Муравьев Я. Д., Овсянников А. А. Вулкан корякский: современное состояние и активизация в 2008—2010 гг. // Вестник ДВО РАН. **2011**. Т. 153. № 3. С. 25—34.

Максимов А. П., Аникин Л. П., Вергасова Л. П., Овсянников А. А., Чубаров В. М. Пеплы извержения Корякского вулкана (Камчатка) в 2009 г.: особенности состава и генезис // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2011**. Т. 18. № 2. С. 73—85.

Селиверстов Н. И. Активизация вулкана Корякский на Камчатке // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. **2009**. Т. 13. № 1. С. 7—9.

Nataliyamalikite, TII, and Its Cubic Polymorphic Modification from the Koryaksky Volcano, Kamchatka, Russia

© 2025 E. S. Zhitova^{1,*}, L. P. Anikin¹, V. V. Shilovskikh², A.A. Zolotarev jr.²

¹*Institute of Volcanology and Seismology, Far Eastern Branch RAS,*

Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia

²*Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia*

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

A rare mineral of thallium and iodine, nataliyamalikite, TII, was found in the products of fumarole activity occurred during the 2008–2009 eruption of the Koryaksky volcano (Kamchatka, Russia). X-ray diffraction study of nataliyamalikite confirmed that it crystallizes in the orthorhombic symmetry: space group *Cmcm*, $a = 4.5856(2) / 4.5846(2)$, $b = 12.9318(6) / 12.9275(4)$, $c = 5.2551(2) / 5.2534(6)$ Å, $V = 311.63(2) / 311.35(6)$ Å³ (for two studied grains). In one of the grains, in addition to nataliyamalikite and tridymite, a cubic phase with the CsCl (*Pm-3m*) structure type and the unit-cell parameter $a = 4.215$ Å was found. This phase most likely corresponds to the cubic polymorph of TII that is isotopic to its synthetic analogue (*Pm-3m*, $a = 4.205$ – 4.210 Å) and lafossaite TlCl (*Pm-3m*, $a = 3.876$ Å). The presence of cubic modification in nature continues earlier by finds of TII crystals of cubic habit at Avachinsky and Mutnovsky volcanoes (Kamchatka). The intergrowth of two polymorphs of TII composition, one of which is orthorhombic (nataliyamalikite), and the second corresponds to an unnamed cubic natural compound, can be caused by an evolution in the crystallization temperature. In all known cases, the formation of nataliyamalikite associated with volcanic gases with a high content of the deep component.

Keywords: nataliyamalikite, thallium, iodine, volcano, fumarole, eruption, iodide, Koryaksky volcano, Kamchatka

REFERENCES

- Anikin L. P., Silaev V. I., Chubarov V. M., Petrovsky V. A., Vergasova L. P., Karpov G. A., Sokorenko A. V., Ovsyannikov A. A., Maksimov A. P. Diamond and other accessory minerals in the products of the 2008–2009 eruption. Koryak volcano (Kamchatka). *Vestnik IG Komi SC UD RAS*. **2018**. Vol. 278(2). P. 18–27 (in Russian).
- Barth T., Lunde G. Contributions to the study of the structure of mixed crystals. *Norsk Geologisk Tidsskrift*. **1925**. Vol. 8. P. 293–301.
- Blackman M., Khan I. H. The polymorphism of thallium and other halides at low temperatures. *Proc. Physical Soc. London*. **1961**. Vol. 77. P. 471–475.
- Brightwell J. W., Miller L. S., Munday A., Ray, B. The silver iodide-thallium iodide pseudo-binary system. *Physica status solidi*. **1983**. Vol. 79. P. 293–300.
- Britvin S. N., Dolivo-Dobrovolsky D. V., Krzhizhanovskaya M. G. Software for proceedings 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. P. 104–107 (in Russian).
- Campostrini I., Demartin F., Gramaccioli C. M., Orlandi P. Hephaistosite, TlPb₂Cl₅, a new thallium mineral from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 701–708.
- Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I. Steropesite, Tl₃BiCl₆, a new thallium bismuth chloride from La Fossa crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. N 2. P. 373–380.
- Gordeev E. I., Drozhnina V. A., Dubrovskaya I. K., Muravyov Ya. D., Ovsyannikov A. A. Koryaksky volcano: current state and activation in 2008–2010. *Bull. of FEB RAS*. **2011**. Vol. 153(3). P. 25–34 (in Russian).

Maksimov A. P., Anikin L. P., Vergasova L. P., Ovsyannikov A. A., Chubarov V. M. Ashes from the eruption of Koryaksky volcano (Kamchatka) in 2009: composition features and genesis *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci.* **2011**. Vol. 18(2). P. 73—85 (in Russian).

Okrugin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A. G., Lukasheva M., Kozlov V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: Nataliyamalikite, Tll, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1736—1746.

Pekov I. V., Krzhizhanovskaya M. G., Yapaskurt V. O., Belakovskiy D. I., Sidorov E. G., Zhegunov P. S. Kalithallite, $K_3Tl^{3+}Cl_6 \cdot 2H_2O$, a new mineral with trivalent thallium from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87(2). P. 186—193.

Pekov I. V., Zubkova N. V., Belakovskiy D. I., Yapaskurt V. O., Vigasina M. F., Lykova, I. S., Sidorov E. G., Pushcharovsky D. Yu. Chrysothallite $K_6Cu_6Tl^{3+}Cl_{17}(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral species from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Miner. Mag.* **2015**. Vol. 79(2). P. 365—376.

Roberts A. C., Venance K. E., Seward T. M., Grice J. D., Paar W. H. Lafossaite, a new mineral from the La Fossa Crater, Vulcano, Italy. *Miner. Rec.* **2006**. Vol. 37. P. 165—168.

Seliverstov N. I. Activation of Koryaksky volcano in Kamchatka. *Bull. of Kamchatka Reg. Assoc. «Educ.-Sci. Center»*. *Earth Sci.* **2009**. Vol. 13(1). P. 7—9 (in Russian).

Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Y. L., Polekhovsky Y. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. III. Evdokimovite, $Tl_4(VO)_3(SO_4)_5(H_2O)_5$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78(7). P. 1711—1724.

Siidra O. I., Vergasova L. P., Kretser Yu. L., Polekhovsky Yu. S., Filatov S. K., Krivovichev S. V. Unique thallium mineralization in the fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. II. Karpovite, $Tl_2VO(SO_4)_2(H_2O)$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78(7). P. 1699—1709.

Siidra O. I., Vergasova L. P., Krivovichev S. V., Kretser Y. L., Zaitsev A. N., Filatov S. K. Unique thallium mineralization in the fumaroles of Tolbachik volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. I. Markhininite, $TlBi(SO_4)_2$. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 1687—1698.

Zelenski M., Balić-Žunić T., Bindi L., Garavelli A., Makovicky E., Pinto D., Vurro F. First occurrence of iodine in natural sulfosalts: The case of mutnovskite, $Pb_2AsS_3(I, Cl, Br)$, a new mineral from the Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 21—28.

Zelenski M., Bortnikova S. Sublimate speciation at Mutnovsky volcano, Kamchatka. *Eur. J. Miner.* **2005**. Vol. 17(1). P. 107—118.

Zelenski M., Kamenetsky V. S., Taran Y., Kovalskii A. M. Mineralogy and origin of aerosol from an arc basaltic eruption: Case study of Tolbachik volcano, Kamchatka. *Geochem. Geophys. Geosystems*. **2020**. Vol. 21(2), e2019GC008802.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ И ЕГО ОТНОШЕНИЕ К СТЕЛКИНИТУ

© 2025 г. И. В. Корняков^{1,2}, А. В. Касаткин³, д. чл. М. Н. Мурашко¹,
д. чл. В. В. Гуржий^{1,*}

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

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

³Минералогический музей им. А.Е. Фермана РАН, Ленинский просп., 18/2, Москва, 119071 Россия

* e-mail: vladgeo17@mail.ru; vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Поступила в редакцию: 11.12. 2024 г.

После доработки: 20.12.2024 г.

Принята к публикации: 27.01.2025 г.

Проведено рентгеноструктурное исследование природного уранил-ванадата, обнаруженного в породах формации Хатрурим и близкого по составу к стрелкиниту. Исследованный кристалл ромбический, пространственная группа $Pcscn$, $a = 13.355(3)$, $b = 8.2368(7)$, $c = 10.6180(11)$ Å, $V = 1168.0(3)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0.179$, CSD2409185. Кристаллохимическая формула, полученная в результате рентгеноструктурного эксперимента, $(\text{Na}_{1.12}\text{K}_{0.88})(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$ соответствует таковой, рассчитанной по данным химического анализа $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$. Несмотря на высокие параметры сходимости, модель кристаллической структуры можно считать достоверной. Дифракционные картины характеризуются сильным диффузным рассеянием, которое не позволяет уточнить частично разупорядоченные позиции межслоевых катионов. Взаимное расположение димеров ванадатных пирамид в соседних слоях является уникальным в сравнении с кристаллическими структурами других минералов группы карнотита и схожих синтетических соединений. Изученная фаза потенциально является новым минеральным видом — дегидратированным аналогом стрелкинита, — утвердить который пока не представляется возможным в связи с отсутствием достаточного количества материала. По аналогии с парой тьямунит—метатьямунит, его можно назвать «метастрелкинитом».

Ключевые слова: уранил, ванадат, стрелкинит, минерал, группа карнотита, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0869605525010078, **EDN:** FTDFPC

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно уже более 6 тыс. минеральных видов, 310 из которых (более 5 % от общего количества) содержат уран. Большинство из этого количества содержат U^{6+} , являясь с точки зрения генезиса вторичными минералами. Примерно для четверти из U-содержащих минералов не установлены кристаллические структуры (Lussier et al., 2016), что связано с их высокой гидратированностью и потерей кристалличности вследствие дегидратации. Зачастую найти кристаллы хорошего качества для детальных исследований не удается долгое время. Только спустя более

70 лет с момента открытия урамфита (Некрасова, 1957) удалось найти новые образцы минерала на другом месторождении и расшифровать его кристаллическую структуру (Gurzhiy et al., 2025). В некоторых случаях прибегают к получению синтетических аналогов природных фаз (Копченова и др., 1962; Nazarchuk et al., 2025).

Двенадцать из 17 известных уранил-ванадатных минералов относятся к группе карнотита (Piret et al., 1980; Mereiter, 1986; Spano et al., 2023 и др., Kuporev et al., 2025), и только для 8 из них более-менее достоверно установлены кристаллические структуры. Даже для наиболее распространенного уранил-ванадатного минерала — карнотита, кристаллическая структура определена только для безводной формы (Appleman, Evans, 1965). В данной работе приводятся результаты монокристалльного рентгеноструктурного исследования природного соединения, близкого по составу к стрелкиниту, $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Алексеева и др., 1974), минералу из группы карнотита.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Природное соединение, близкое по составу к стрелкиниту, встречено в центральной Иордании в толще апатит-спурритовых мраморов формации Хатрурим (или «Пестрой зоны», Mottled Zone) (Gross, 1977; Burg et al., 1999). Породы формации образовались при высоких температурах и низких давлениях. Их минеральный состав соответствует спуррит-мервинитовой и санидинитовой фациям контактового метаморфизма (Ревердатто, 1970). При этом нижележащая толща сложена неметаморфизованными осадочными породами — известняками, мергелями, фосфоритами и т. д. Комплекс пород Хатрурима является уникальным геологическим объектом, не имеющим аналогов. Большинство исследователей предполагает, что метаморфизм обусловлен горением органического вещества. Однако эта гипотеза не может объяснить ряд особенностей геологического строения толщи. Не определены даже характер и источник самого органического вещества.

Кристаллы природного ванадата уранила (**NaUV**) приурочены к зоне интенсивного гидротермального изменения брекчированных мраморов. Мраморы превращены в карбонат-гидросиликатную породу с множеством каверн. Эта порода не содержит первичных высокотемпературных минералов (спуррита, минералов группы браун-миллерита, перовскита и пр.). Кристаллы **NaUV** (рис. 1) инкрустируют поверхности каверн. В пустотах с исследуемым соединением ассоциируют кальцит, арагонит, целестин, тридимит, иногда волконскоитоподобный минерал.

Изучение химического состава **NaUV** выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi FlexSEM 1000 с ЭДС-детектором Xplore Contact 30 и системой анализа Oxford AZtecLive STD при ускоряющем напряжении 15 кВ, диаметре зонда 2 $\mu\text{м}$ и поглощенном токе 5 нА на металлическом кобальте. Определявшиеся элементы, аналитические рентгеновские линии и стандарты: **NaK α** — альбит *Amelia*, **KK α** — **KBr**, **VK α** — ванадинит, **UM α** — UO_2 . В связи с близостью линий **KK α** (3.3129 кэВ) и **UM α** (3.1653 кэВ) к спектрам применена коррекция наложения. Содержания в изученном природном соединении остальных химических элементов с атомными номерами выше, чем у бериллия, оказались ниже предела чувствительности СЭМ-ЭДС.

Химический состав **NaUV** (среднее значение по 4 анализам) таков (мас.%): Na_2O 4.36, K_2O 4.47, V_2O_5 22.13, UO_3 69.98, сумма 100.94. Он отвечает эмпирической формуле (расчет на 12 атомов O): $\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78}\text{U}_{2.01}\text{V}_{2.00}\text{O}_{12}$, или, с учетом структурных данных, — $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$.

Рентгендифракционные исследования проводились на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S, оснащенном монохроматическим микрофокусным

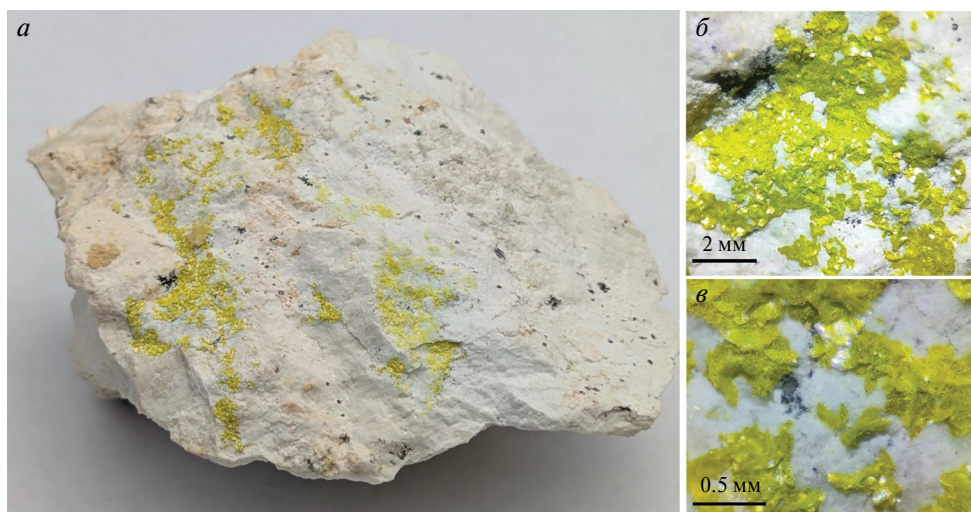


Рис. 1. Желтые кристаллы NaUV на карбонат-гидросиликатной породе формации Хатрурим (*а*; поле зрения 10 см) и увеличенные участки (*б*, *в*) того же образца.

Fig. 1. Yellow crystals of NaUV on carbonate-hydrosilicate rock of the Hatrurim formation (*a*; field of view 10 cm) and enlarged areas (*b*, *c*) of the same sample.

MoK α источником излучения PhotonJet-S ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) работающем при 50 кВ и 1.0 мА, и гибридным фотонным счетчиком NuPix 6000HE. Экспозиция подбиралась эмпирически в зависимости от размера кристалла и интенсивности полученных отражений; максимальная заданная экспозиция составила 470 сек.

Процедуры интегрирования, а также введения поправок на поляризацию и эффект Лоренца выполнялись в программном комплексе *CrysAlisPro* (2023). К сожалению, отобранные кристаллы слишком малы для введения поправки на поглощение численным методом на основе воссозданной трехмерной модели кристалла, поэтому вводилась эмпирическая поправка на поглощение на основе сферических гармоник с помощью SCALE3 ABSPACK алгоритма. Кристаллическая структура решена с помощью алгоритма двойного пространства *SHELXT* (Sheldrick, 2015a) и уточнена методом наименьших квадратов *SHELXL* (Sheldrick, 2015b), встроенных в программный комплекс *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009).

ДАННЫЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Первичные дифракционные данные, полученные от разных кристаллов, размер которых не превышал 15 мкм, показали, что все наблюдаемые дифракционные картины содержат достаточно интенсивное диффузное рассеяние (рис. 2), осложняющее отбор кристалла, приемлемого для сбора полного массива данных. В результате нами были получены дифракционные данные для трех различных кристаллов, два из которых демонстрируют идентичные особенности распределения отражений. В связи с этим дальнейшее обсуждение дифракционных данных проведено на основании двух наиболее качественных массивов.

Первые полученные данные с кристалла № 1, после соответствующей обработки, позволили рассчитать следующие параметры элементарной ячейки (ПЭЯ): ромбическая симметрия, примитивная ячейка, $a = 33.64$, $b = 8.28$, $c = 10.61 \text{ \AA}$, $V = 2959 \text{ \AA}^3$.

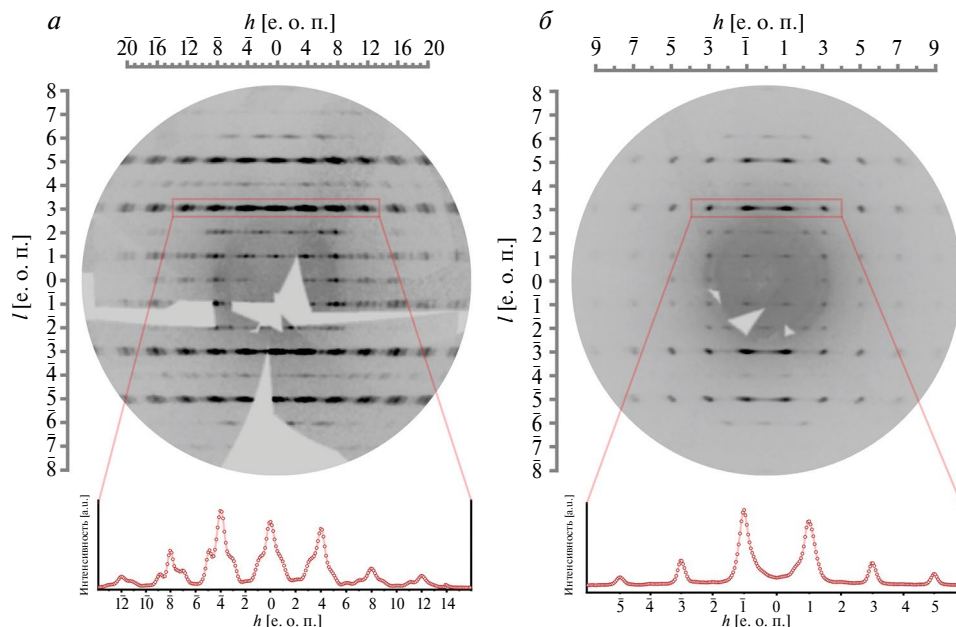


Рис. 2. Прецизионные изображения $h1l$ срезов обратного пространства кристалла № 1 (а) и № 2 (б). См. пояснения в тексте.

Fig. 2. Precision $h1l$ images of reciprocal space slices of crystal № 1 (a) and № 2 (b). See text for details.

Полученные ПЭЯ находятся в хорошем согласии как с ПЭЯ различных минералов группы карнотита (параметры b и c), а параметр a хорошо согласуется с параметрами стрелкинита, рассчитанными в оригинальной публикации (Алексеева и др., 1974). Однако дальнейшая обработка массива в данной ячейке удовлетворительных результатов не дала; несмотря на приемлемое значение внутреннего фактора сходимости ($R_{\text{int}} = 16\%$), структуру не удалось решить ни в одной из возможных пространственных групп. Попытки обработать массив данных в других ячейках (иные ПЭЯ, другая симметрия), а также с введенными законами двойникования для разных ячеек, результатов не дали.

В процессе поиска был найден кристалл № 2 (NaUV), показывавший менее интенсивное диффузное рассеяние, и отсутствие значительного расщепления отражений на дальних углах 2θ . Полный массив дифракционных данных позволил определить ячейку со следующими параметрами: ромбическая симметрия, примитивная ячейка, $a = 13.37$, $b = 8.24$, $c = 10.62$ Å, $V = 1168$ Å³. В результате обработки массива в данной ячейке получена начальная модель с приемлемым внутренним фактором сходимости ($R_{\text{int}} = 15.5\%$), а в ходе попыток решения структуры в различных пространственных группах наиболее оптимальные параметры получены в пространственной группе $Pccn$ (№ 56; табл. 1). Дальнейшее уточнение структурной модели позволило с достаточной степенью уверенности уточнить позиции атомов (табл. 2), формирующих уранил-ванадатные слои, что подтверждается расчетом баланса валентностей связей (табл. 3, 4). Уточнение позиций атомов межслоевого пространства осложнено как изоморфным замещением, так и принципиально низким качеством полученного массива данных. Так, нами были обнаружены три позиции, две из которых являются следствием разупорядочения одной общей позиции. Финальный фактор сходимости для отражений с $F^2 > 2\sigma(F^2)$ составил: $R_1 = 17.9\%$.

Таблица 1. Кристаллографические данные, условия съемки и параметры уточнения кристаллической структуры **NaUV****Table 1.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details of **NaUV**

Кристаллографические параметры	
Химическая формула	(Na _{1.12} K _{0.88})(UO ₂) ₂ (V ₂ O ₈)
M_r	830.14
Пространственная группа	Pccn
a, b, c (Å)	13.355(3), 8.2368(7), 10.6180(11)
V (Å ³)	1168.0(3)
Z	4
μ (мм ⁻¹)	29.604
Рассчитанная плотность (г/см ³)	4.721
Параметры сбора дифракционных данных	
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Тип излучения	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Размеры кристалла (мм)	0.015 $\times$ 0.010 $\times$ 0.001
Угловой диапазон 2θ (°)	6.964–49.992
Температура (К)	296(2)
Диапазон hkl	$-15 \leq h \leq 15, -9 \leq k \leq 9, -12 \leq l \leq 12$
Количество измеренных отражений, независимых отражений и отражений с $I > 2\sigma(I)$	17878, 1032, 726
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.595
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.151, 0.048
Параметры уточнения	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.179, 0.403, 1.24
R_1 и wR_2 для всех данных	0.214, 0.427
Количество уточняемых параметров	43
Остаточная электронная плотность $\Delta\rho_{\min}$ и $\Delta\rho_{\max}$ (e ⁻ Å ⁻³)	-3.82/12.24
CSD	2409185

Таблица 2. Координаты атомов, заселенность позиций и изотропные параметры их теплового смещения (Å²) в кристаллической структуре **NaUV****Table 2.** Fractional atomic coordinates, site occupancies and isotropic thermal displacement parameters of atoms (Å²) in the crystal structure of **NaUV**

Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
U1	—	0.5022(3)	0.5175(3)	0.6817(2)	0.0228(11)
V1	—	0.4414(9)	0.8552(16)	0.5373(12)	0.019(3)
O1	—	0.632(4)	0.568(7)	0.679(5)	0.022(11)
O2	—	0.377(4)	0.480(7)	0.694(5)	0.026(13)
O3	—	0.452(4)	0.787(6)	0.708(5)	0.018(11)
O4	—	0.47322	0.660281	0.48833	0.047(17)
O5	—	0.508(4)	0.942(7)	0.399(5)	0.032(13)
O6	—	0.327(4)	0.872(7)	0.519(5)	0.022(12)
K1	K _{0.9(3)} Na _{0.1(3)}	0.25	0.75	0.774(3)	0.027(11)
Na2	Na _{0.77(14)}	0.75	0.75	0.968(9)	0.07(3)
Na3	Na _{0.23(14)}	0.75	0.75	0.823(16)	0.01(5)

Таблица 3. Рассчитанный баланс валентностей связей для кристаллической структуры **NaUV**
Table 3. Bond valence analysis (v. u. = valence units) for the crystal structure of **NaUV**

Атом	O1	O2	O3	O4	O5	O6	$\Sigma_{\text{катионы}}$
U1	1.75	2.03	0.54 + 0.57	0.53 + 0.48	0.55	—	6.45
V1	—	—	0.77	1.16	0.85+0.71	1.90	5.40
K1	0.07 $\times$ 2	0.11 $\times$ 2	0.15 $\times$ 2	—	—	0.10 $\times$ 2	1.01
Na2	0.10 $\times$ 2	0.13 $\times$ 2	—	—	—	—	0.46
Na3	0.03 $\times$ 2	0.04 $\times$ 2	—	—	—	0.02 $\times$ 2	0.19
$\Sigma_{\text{анионы}}$	1.96	2.28	2.03	2.17	2.12	2.12	—

Примечание. Параметры для расчета валентностей связей взяты из работы (Hawthorne, Gagné, 2015).

Таблица 4. Избранные длины межатомных связей в кристаллической структуре **NaUV**
Table 4. Selected interatomic bond lengths in the crystal structure of **NaUV**

Связь	Длина (Å)	Связь	Длина (Å)
U1—O1	1.78 (5)	V1—O3	1.90 (5)
U1—O2	1.71 (5)	V1—O4	1.740 (13)
U1—O3	2.33 (5)	V1—O5	1.86 (6)
U1—O3 ⁱ	2.31 (5)	V1—O5 ^{iv}	1.93 (6)
U1—O4 ⁱⁱ	2.347 (2)	V1—O6	1.55 (5)
U1—O4	2.397 (2)	Na2—O1	2.66 (11)
U1—O5 ⁱⁱⁱ	2.33 (6)	K1—O2	2.92 (6)
K1 ⁱ —O1	3.10 (5)	Na2 ⁱ —O2	2.55 (6)
Na1—O2	2.92 (6)	K1—O6	3.06 (6)
K1—O3	2.81 (5)	K1 ^v —O6	2.97 (6)
Na1—O3	2.81 (5)		

Коды симметрии: (i) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $x, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$; (v) $x, -y+3/2, z-1/2$.

Кристаллическая структура **NaUV** содержит один симметрично независимый атом урана, формирующий две короткие связи с атомами кислорода (1.71 и 1.78 Å), образуя таким образом линейный уранил-ион (*Ur*). Уранил ион в экваториальной плоскости окружен пятью атомами кислорода ванадатных групп (2.33—2.40 Å). Образованные уранильные бипирамиды делят одно общее ребро с формированием димера, каждый из которых, в свою очередь, имеет четыре общие вершины с бипирамидами четырех соседних димеров (по две вершины на каждую бипирамиду), формируя таким образом слой франсвиллитовой топологии, перпендикулярный направлению [100] (рис. 3, а). В получившихся пустотах слоя расположены димеры из двух реберно-связанных тетрагональных пирамид VO₅. В структуре содержится один симметрично независимый атом ванадия, образующий одну короткую (1.55 Å) и четыре удлиненных (1.74—1.93 Å) связи с атомами О, формирующих тетрагональную [4+1] пирамиду. Две пирамиды соединяются через общее ребро, с образованием димера [V₂O₈], где апикальные вершины направлены в противоположные стороны (вверх и вниз) относительно оснований.

В межслоевом пространстве обнаружено три позиции катионов (рис. 3, б). Позиция *M1*, согласно уточнению заселенностей с помощью свободных переменных (фактор рассеяния 18.1 e/Å³), преимущественно заселена катионами K⁺ (K_{0.9}Na_{0.1}). Данная позиция расположена между тетрагональными пирамидами VO₅ соседних

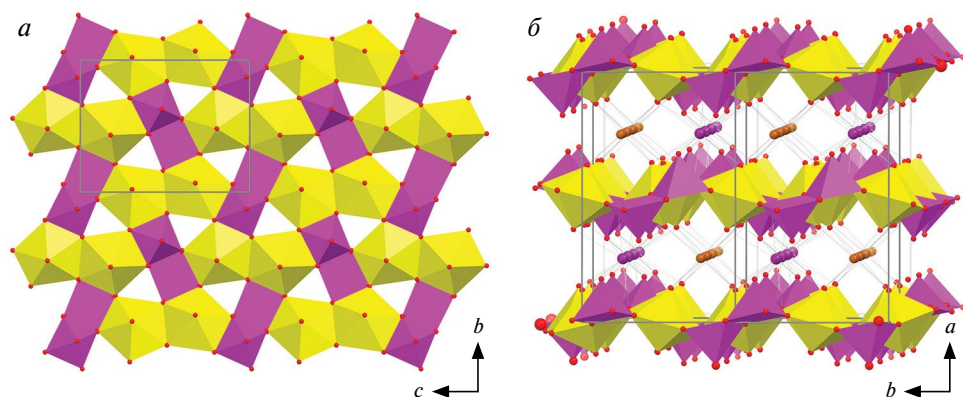


Рис. 3. Уранил-ванадатный слой (а) и боковая проекция (б) кристаллической структуры NaUV. U = желтый; V = пурпурный; K = фиолетовый; Na = коричневый; O = красный.

Fig. 3. Uranyl vanadate layer (a) and side view (b) of the crystal structure of NaUV. U = yellow; V = purple; K = violet; Na = brown; O = red.

слоев и образует свои наиболее короткие связи с апикальными вершинами двух пирамид соседних слоев (2.97 Å) и двумя экваториальными вершинами этих же пирамид (2.81 Å). Еще две связи образуются с апикальными вершинами следующих двух пирамид VO_5 (3.06 Å). Координационное окружение данной позиции завершается образованием еще четырех связей с апикальными вершинами четырех уранильных бипирамид (2.92 ($\times 2$) и 3.10 ($\times 2$) Å).

Позиции *M2* и *M3* расположены на расстоянии 1.5 Å друг от друга, что слишком близко для образования любой из связей между атомами, обнаруженными химическим анализом; следовательно, в рамках настоящего кристаллохимического анализа они рассматриваются как расщепление одной позиции. Однако нельзя не учитывать тот факт, что химический состав, рассчитанный согласно данным электронной микроскопии, был получен с другого кристалла, пусть и найденного совместно с кристаллом № 2, для которого был выполнен рентгеноструктурный анализ. Поэтому, можно допустить вариации в заселении позиций *M2* и *M3*. Согласно уточнению структуры с помощью свободных переменных, позиция *M2* (фактор рассеяния $2.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$) частично заселена катионами Na^+ (фактор заселенности позиции равен 0.23), и образует четыре относительно коротких связи 2.55 ($\times 2$) и 2.66 ($\times 2$) Å, что, учитывая низкую заселенность, вполне допустимо для катионов Na^+ . Позиция *M3* (фактор рассеяния $8.7 \text{ e}/\text{\AA}^3$, что соответствует фактору заселенности позиции 0.77), в свою очередь, демонстрирует четыре более длинных связи (3.07 ($\times 2$) и 3.12 ($\times 2$) Å). Учитывая комбинацию из разупорядоченного характера межслоевого пространства и общего низкого качества массива дифракционных данных, можно предположить, что данная позиция может быть еще более дробно расщеплена. Кроме того, нельзя полностью отрицать вхождение в данную позицию молекул гидроксония H_3O^+ , что вполне будет соответствовать необходимости компенсации отрицательного заряда уранил-ванадатных слоев. Нужно отметить, что позиции *M2* и *M3* расположены в своеобразных «цеолитоподобных каналах», вытянутых вдоль *c*, формируемых противофазными изгибами уранил-ванадатных слоев сверху и снизу, и позициями *M1* с боковых сторон, что может приводить к гораздо более сильному разупорядочению, нежели это наблюдается на картах электронной плотности текущей структурной модели.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все исследованные монокристаллы природного ванадата уранила **NaUV** демонстрируют низкое качество дифракции. На рис. 2 показаны прецизионные изображения срезов обратного пространства по плоскостям $h1l$ кристаллов № 1 (рис. 2, *а*) и № 2 (рис. 2, *б*). Как можно заметить, распределение отражений на срезе обратного пространства кристалла № 1 характеризуется регулярностью, упорядоченностью и достаточно сильным диффузным рассеянием. Такое распределение может быть ассоциировано как с параметром a ячейки равным $33 \text{ \AA}$ (что условно соответствует расстоянию между уранил-ванадатными слоями ячейки с $Z = 8$), так и с немероздрическим двойникованием моноклинной ячейки, с законом двойникования, соответствующим операции симметрии вращения вокруг оси 2 порядка. Тем не менее, многочисленные попытки довести обработку дифракционных данных до приемлемой модели результата не дали, поэтому причина подобного распределения остается неизвестной. С определенной долей уверенности можно утверждать, что элементарную ячейку данного кристалла нельзя получить с помощью рациональных отношений с кристаллом № 2. Так, наиболее интенсивные отражения (например, 013, 413, 813), соответствуют параметру $a \approx 8.41 \text{ \AA}$ вдоль среза $h13$. Такой параметр a относительно неплохо соответствует параметрам элементарных ячеек других минералов группы карнотита: так, в маргаритасите (Wenrich et al., 1982) он равен $7.25 \text{ \AA}$ ($Z = 2$), в финчите (Spano et al., 2023) — $16.25 \text{ \AA}$ ($Z = 4$), в метатюямуните (Burciaga-Valencia et al., 2010) — $16.86 \text{ \AA}$ ($Z = 4$). Нельзя также не упомянуть экспериментальные работы по синтезу натриевых ванадатов уранила, в которых сообщалось о синтезе трех различных фаз $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0, 1, 2$) (Suleimanov et al., 2012), для которых параметр a вполне соответствует определенному нами значению: 6.02, 7.72 и 16.24 для безводной, 1- и 2-водной фазы соответственно. Все три синтетические фазы являются моноклинными, и потенциально могут являться родственными найденному нами соединению **NaUV**.

Отдельного упоминания заслуживает интенсивное диффузное рассеяние, наблюдаемое на дифракционной картине кристалла № 2 (рис. 2, *б*). Диффузное рассеяние наблюдается исключительно вдоль направления a , что говорит о наличии разупорядочения в ориентировке слоев вдоль этого направления (ошибки упаковки). Таким образом, можно предположить, что уточненные позиции в межслоевом пространстве характеризуют усредненную кристаллическую структуру; однако, в межслоевом пространстве может также присутствовать определенное количество H_2O (или H_3O). Более конкретные выводы можно было бы сделать после комплексного спектроскопического исследования (см. например, Корняков et al., 2023), что не представляется возможным в виду плохого качества исследованного вещества. Опосредованным подтверждением данного вывода служит как сама кристаллическая структура, так и межслоевое расстояние равное $a/2 = 6.68 \text{ \AA}$; в то же время, в структуре маргаритасита ($\text{Cs, K, H}_3\text{O}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) расстояние между слоями равно $6.94 \text{ \AA}$. Отметим, что в структуре $\text{Na}[(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)]$ (Suleimanov et al., 2012) расстояние между слоями составляет $6.02 \text{ \AA}$; разницу можно объяснить, разницей в симметрии (синтетический аналог является моноклинным, что дает структуре больше степеней свободы в укладке слоев), а также входением атомов K^+ в кристаллическую структуру **NaUV**.

Кристаллическая структура, представленная в настоящем исследовании, отличается от всех, опубликованных ранее для минералов группы карнотита. Как было отмечено Сидоренко (1978), политипия является характерным признаком ванадатов уранила, что выражается в различной укладке уранил-ванадатных слоев. На рис. 4 приведены примеры укладки слоев в структурах различных минералов группы карнотита и сходных с ними синтетических соединений. В безводных структурах карнотита (Appleman, Evans, 1965) и синтетического Na-уранил-ванадата (Suleimanov et al., 2012) реализуется идентичная схема политипии (рис. 4, *а, д*) с небольшим смещением нижележащего

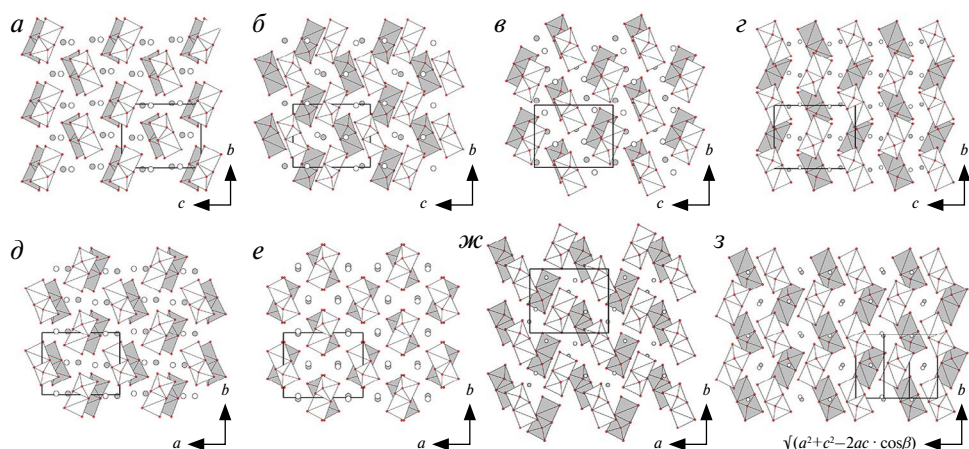


Рис. 4. Проекция укладки слоев в структурах $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Suleimanov et al., 2012) (а), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (б), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (в), $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (**NaUV**) (з), дегидратированного аналога карнотита $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Appleman, Evans, 1965) (д), франсвиллита (Mereiter, 1986) (е), вануралита (Plášil, 2017) (жс) и вандермеершита (Plášil et al., 2019) (з). Для ясности первый слой изображен белыми полиэдрами (VO_5) и атомами (U), второй — серыми; красный = кислород.

Fig. 4. Projection of layer stacking in the structures of $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Suleimanov et al., 2012) (а), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (б), $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Suleimanov et al., 2012) (в), $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (**NaUV**) (з), dehydrated analogue of carnotite $\text{K}_2[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ (Appleman, Evans, 1965) (д), francevillite (Mereiter, 1986) (е), vanuralite (Plášil, 2017) (жс) и vandermeerscheite (Plášil et al., 2019) (з). For clarity, the first layer is represented by white polyhedra (VO_5) and atoms (U), while the second layer is shown in gray; red = oxygen.

слоя в одном направлении. Чуть значительнее, но по схожей схеме (рис. 4, б, в, жс, з), смещение выражено в структурах одно- и двух-водных Na уранил-ванадатов (Suleimanov et al., 2012), вануралита (Plášil, 2017) и вандермеершита (Plášil et al., 2019). В структуре франсвиллита (Mereiter, 1986) нижележащий слой развернут вокруг оси 2-порядка, проходящей между слоями (рис. 4, е). Тогда как в структуре **NaUV** каждый следующий слой преобразован согласно плоскости скользящего отражения, расположенной между слоями, что приводит к образованию «лент» из димеров ванадатных пирамид в проекции на плоскость (100), что является уникальной особенностью данной структуры (рис. 4, з). Вхождение K в структуру **NaUV** объясняет увеличение межслоевого расстояния по сравнению с чисто Na-содержащей фазой (Suleimanov et al., 2012). А наличие двух преимущественно K и Na позиций в **NaUV**, по всей видимости, в виду локальных различий в межатомных контактах, приводит к изгибанию слоев, образованию двух разных типов каналов в межслоевом пространстве (рис. 3, б) и изменению политипа в сравнении с K и Na безводными структурами (Appleman, Evans, 1965; Suleimanov et al., 2012).

В качестве заключения можно отметить, что представленная структурная модель природного уранил-ванадата является вполне достоверной, хотя расшифровка кристаллической структуры сняла не все вопросы о форме нахождения данного соединения в природных условиях. Остается не вполне ясной вероятная степень гидратации. Можно допустить, что данная фаза является дегидратированным аналогом стрелкинита. Тогда, по аналогии с парой минералов тюямунит — метатюямунит (Stern et al., 1956; Burciaga-Valencia et al., 2010), которые характеризуются значительным содержанием воды (5—8.5 H_2O и 3—5 H_2O соответственно) и, как следствие, вариаций параметров ячеек, отвечающих за межслоевое расстояние (20.40 и 16.86 Å соответственно),

можно предположить, что исследованный нами кристалл № 1 соответствует стрелкиниту с 6 молекулами H_2O на формулу (Алексеева и др., 1974), а фазу **NaUV** можно назвать условным «метастрелкинитом». Вместе с тем, для родственного К-содержащего аналога стрелкинита, карнотита, кристаллическая структура также определена только для безводной модификации, что может свидетельствовать о сложности структурного исследования гидратированных щелочных ванадатов уранила в связи с их дегидратацией в природных условиях.

Благодарность. Авторы выражают искреннюю признательность акад. С. В. Кривичеву за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Источники финансирования. Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-17-00080. Рентгendifракционные исследования были выполнены в Ресурсном центре «Рентгendifракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеева М. А., Черников А. А., Шашкин Д. П., Конькова Е. А., Гаврилова И. Н. Стрелкинит — новый уранилванадат // ЗВМО. 1974. Т. 103. № 5. С. 576—580.

Копченкова Е. В., Скворцова К. В., Силантьева Н. И., Сидоренко Г. А., Михайлова Л. В. Моурит — новый гипергенный урано-молибденовый минерал // ЗВМО. 1962. Т. 91. С. 67—71.

Некрасова З. А. Водный фосфат уранила и аммония (урамфит), $\text{NH}_4(\text{UO}_2)(\text{PO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Вопросы геологии урана. М.: Атомиздат, 1957. С. 67—72.

Реввердатто В. В. Фации контактового метаморфизма. М.: Недра, 1970. 272 с.

Сидоренко Г. А. Кристаллохимия минералов урана. М.: Атомиздат, 1978. 216 с.

The Crystal Structure of a Natural Phase $\text{NaK}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8]$ and Its Relation to Strelkinite

I. V. Korniyakov^{a, b, *}, A. V. Kasatkin^c, M. N. Murashko^a, V. V. Gurzhiy^a

^aInstitute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^bNanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, RAS, Apatity, Russia

^cFersman Mineralogical Museum, RAS, Moscow, Russia

A single-crystal X-ray diffraction study of novel natural uranyl-vanadate phase, discovered in the rocks of the Hatrurim formation and close in composition to the mineral strelkinite, has been carried out. The studied crystal is orthorhombic, space group *Pccn*, $a = 13.355(3)$, $b = 8.2368(7)$, $c = 10.6180(11)$ Å, $V = 1168.0(3)$ Å³, $Z = 4$, $R_1 = 0.179$, CSD2409185. The crystalline chemical formula obtained in a course of the X-ray diffraction experiment is $(\text{Na}_{1.12}\text{K}_{0.88})(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$, which is in a good agreement with that calculated from the chemical analysis data $(\text{Na}_{1.16}\text{K}_{0.78})_{\Sigma 1.94}(\text{U}_{1.005}\text{O}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)$. Despite the high convergence parameters, the structural model can be considered as quite reliable, especially in the part of the uranyl-vanadate layers of the carnotite type. Strong diffuse scattering does not allow more precise refinement of the partially disordered sites of the interlayer cations. The mutual arrangement of the vanadate pyramids dimers in neighbor layers is unique in comparison with the crystal structures of other carnotite group minerals and related synthetic phases. It can be assumed that the studied phase is potentially a new mineral species — a dehydrated analogue of strelkinite — which cannot be approved yet due to the lack of sufficient material. Then, by analogy with tyuyamunite—metatyuyamunite pair, it can be called “metastrelkinite”.

Keywords: uranyl, vanadate, strelkinite, mineral, carnotite group, crystal structure

REFERENCES

- Alekseeva M. A., Chernikov A. A., Shashkin D. P., Konkova E. A., Gavrilova I. N. Strelkinite — a new uranyl vanadate. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1974**. Vol. 103. N 5. P. 576—580 (in Russian).
- Appleman D. E., Evans H. T. Jr. The crystal structures of synthetic anhydrous carnotite, $K_2(UO_2)_2V_2O_8$, and its cesium analogue, $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$. *Amer. Miner.* **1965**. Vol. 50. P. 825—842.
- Burciaga-Valencia D. C., Reyes-Cortés M., Reyes-Rojas A., Rentería-Villalobos M., Esparza-Ponce H., Fuentes-Cobas L., Fuentes-Montero L., Silva-Sáenz M., Herrera-Peraza E., Muñoz A., Montero-Cabrera M. E. Characterization of uranium minerals from Chihuahua using synchrotron radiation. *Rev. Mex. Sci.* **2010**. Vol. 56. P. 75—81.
- Burg A., Kolodny Y., Lyakhovsky V. Hatrurim-2000: The “Mottled Zone” revisited, forty years later. *Israel J. Earth Sci.* **1999**. Vol. 48. P. 209—223.
- Gagné O. C., Hawthorne F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2015**. Vol. 71. P. 562—578.
- Gross S. The mineralogy of the Hatrurim formation, Israel. *Geol. Survey Bull.* **1977**. Vol. 70. 80 p.
- Gurzhiy V. V., Kasatkin A. V., Chukanov N. V., Plášil J. Uramphite, $(NH_4)(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$, from the second world occurrence, Beshtau uranium deposit, Northern Caucasus, Russia: crystal-structure refinement, infrared spectroscopy, and relation to uramarsite. *Amer. Miner.* **2025**. Vol. 110. <https://doi.org/10.2138/am-2024-9313>
- Kopchenova E. V., Skvortsova K. V., Silantyeva N. I., Sidorenko G. A., Mikhailova L. V. Mourite — a new hypergenic uranium-molybdenum mineral. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1962**. Vol. 91. N 1. P. 67—71 (in Russian).
- Kornyakov I. V., Gurzhiy V. V., Kuz'mina M. A., Krzhizhanovskaya M. G., Chukanov N. V., Chislov M. V., Korneev A. V., Izatulina A. R. Crystal Chemistry of the Copper Oxalate Biomineral Moolooite: The First Single-Crystal X-ray Diffraction Studies and Thermal Behavior. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**. Vol. 24. P. 6786.
- Kuporev I. V., Kalashnikova S. A., Gurzhiy V. V. Crystal Chemistry and Structural Complexity of the Uranyl Vanadate Minerals and Synthetic Compounds. *Crystals*. **2025**. Vol. 15. N 1. P. 43. <https://doi.org/10.3390/cryst15010043>
- Lussier A. J., Lopez R. A. K., Burns P. C. A revised and expanded structure hierarchy of natural and synthetic hexavalent uranium compounds. *Canad. Miner.* **2016**. Vol. 54. P. 177—283.
- Mereiter K. Crystal structure refinement of two francevillites, $(Ba, Pb)[(UO_2)_2V_2O_8] \cdot 5H_2O$. *Neu. Jähr. Miner. Monatsh.* **1986**. P. 552—560.
- Nazarchuk E. V., Tagirova Y. G., Charkin D. O., Krzhizhanovskaya M. G., Kasatkin A. V., Krivovichev S. V., Gurzhiy V. V. Crystal structure and high-temperature behavior of synthetic mourite, $(UO_2)Mo_5O_{14}(OH)_4(H_2O)_2$. *Russ. Geol. Geophys.* **2025**. <https://doi.org/10.2113/RGG20254846>
- Nekrasova Z. A. Aqueous phosphate of uranyl and ammonium (uramphite) $NH_4(UO_2)(PO_4) \cdot 3H_2O$. In: *Uranium Geology Issues*. Moscow: Atomizdat, **1957**. P. 67—72 (in Russian).
- Piret P., Declercq J. P., Wauters-Stoop D. Structure cristalline de la sengiérite. *Bull. Minéral.* **1980**. Vol. 103. P. 176—178.
- Plášil J. Crystal structure of vanuralite, $Al[(UO_2)_2(VO_4)_2](OH) \cdot 8.5H_2O$. *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* **2017**. Vol. 232. P. 807—814.
- Plášil J., Kampf A. R., Škoda R., Čejka J. Vandermeerscheite, a new uranyl vanadate related to carnotite, from Eifel, Germany. *J. Geosci.* **2019**. Vol. 64. P. 219—227.
- Reverdatto V. V. Facies of contact metamorphism. Moscow: Nedra, **1970**. 272 p. (in Russian).
- Sidorenko G. A. Crystal chemistry of uranium minerals. Moscow: Atomizdat, **1978**. 216 p. (in Russian).
- Spano T. L., Olds T. A., Hall S. M., Van Gosen B. S., Kampf A. R., Burns P. C., Marty J. Finchite, $Sr(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 5H_2O$, a new uranyl sorovanadate with the francevillite anion topology. *Amer. Miner.* **2023**. Vol. 108. P. 383—388.
- Stern T. W., Stieff L. R., Girhard M. N., Meyrowitz R. The occurrence and properties of metatyuy-amunite, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3-5H_2O$. *Amer. Miner.* **1956**. Vol. 41. P. 187—201.
- Suleimanov E. V., Somov N. V., Chuprunov E. V., Mayatskikh E. F., Alekseev E. V. A Detailed study of the dehydration process in synthetic strelkinite, $Na[(UO_2)(VO_4)] \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1, 2$). *Z. Kristallogr. — Cryst. Mater.* **2012**. Vol. 227. P. 522—529.
- Wenrich K. J., Modreski P. J., Zielinski R. A., Seeley J. L. Margaritasite: a new mineral of hydrothermal origin for the Peña Blanca uranium district, Mexico. *Amer. Miner.* **1982**. Vol. 67. P. 1273—1289.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД И РУД

MINAL – ПРОГРАММА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ РАБОТЫ
С ХИМИЧЕСКИМИ АНАЛИЗАМИ МИНЕРАЛОВ

© 2025 г. Д. чл. Д. В. Доливо-Добровольский

*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
e-mail: doliva@inbox.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

После доработки 10.01.2025 г.

Принята к публикации 27.01.2025 г.

Автором разработана компьютерная программа, ориентированная на рядовую работу с большими массивами химических анализов минералов, в том числе с использованием электронно-микроскопических изображений. В статье кратко описываются основные подходы и функционал программы, отныне доступной широкому кругу пользователей.

Ключевые слова: химические анализы, формулы минералов, методы расчета, компьютерная программа

DOI: 10.31857/S0869605525010086, **EDN:** FTGCXZ

ВВЕДЕНИЕ

Расчет формул минералов в большинстве случаев является рутинной работой, регулярно выполняемой при минералогических и петрологических исследованиях. К настоящему времени исследователями написано и используется большое количество компьютерных приложений различной сложности, облегчающих эту работу. Значительная их часть представляет собой электронные таблицы — документы программы Microsoft Excel, предназначенные для пересчета анализов и классификации либо отдельных минеральных групп: например, амфиболов (Locock, 2014; Ridolfi et al., 2018), биотитов (Li et al., 2021), гранатов (Locock, 2008), пироксенов (Sturm, 2002) и других, либо для ряда наиболее востребованных минералов (например, Brandelik, 2009; Gündüz, Asan, 2023). Лишь небольшая часть программ реализована в форме приложений математического пакета MATLAB (например, Lanari et al., 2014; Walters, 2022), либо как независимые исполняемые файлы (например, Yavuz, Öztas, 1997; Yavuz, 2007; Bernhardt, 2010; Yavuz, 2013; Yavuz, Yildirim, 2020; Yavuz, Yavuz, 2024 и другие программы первого автора). Общим недостатком почти всех этих программ является то, что они представляют собой по сути только калькуляторы формул и классификаторы (зачастую с построением классификационных диаграмм), хотя работа с аналитическими данными включает в себя и выполнение множества других действий (например, сопоставление аналитических данных с текстурными особенностями образцов по изображениям). Хотя из перечисленных выше приложений и выделяется XMapTools (Lanari et al., 2014), этот программный комплекс предназначен для петрологического анализа текстурных взаимоотношений на основе карт составов,

что является узкоспециальной, не рядовой задачей. Кроме того, ряд неудобств связан с особенностями интерфейса приложений: такие процедуры, как подготовка и ввод аналитических данных обычно занимают довольно много времени, иногда недостаточен список химических элементов, ряд программ использует свой уникальный формат данных (при этом не предоставляя средств для его оперативного преобразования), не хватает некоторых функций (например, изменения степеней окисления некоторых элементов во входных данных, оперативной смены определения минерала, схем пересчета и т. д.). Наконец, практически нет приложений, с помощью которых можно было бы осуществлять достаточно простой импорт данных из программного обеспечения микроанализаторов для дальнейшей работы, и особенно для интерактивной работы с изображениями. Поэтому была поставлена задача разработать эффективную и достаточно универсальную и гибкую программную среду для рядовой работы с анализами минералов, по возможности свободную от этих недостатков.

ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ И ФУНКЦИОНАЛ ПРОГРАММЫ

Перенос разнообразных данных из одного приложения в другое в ходе исследований является одной из существенных черт рабочего процесса. Поэтому в MINAL большое внимание уделено особенностям такой работы, отразившимся в форматах файлов и структур данных — как распознаваемых программой, так и копируемых для вставки в другие приложения. Основным форматом является простая текстовая таблица с построчным расположением анализов и символами табуляции в качестве разделителей колонок: этот формат наиболее удобен при взаимодействии с одним из основных инструментов — программой Microsoft Excel, включая большое количество узкоспециальных приложений, разработанных на его основе. Предполагается, что главным режимом работы является импорт табличных данных в MINAL, работа с ними и далее либо сохранение результатов в файл, либо их экспорт в Excel. При этом порядок колонок в исходной таблице может быть произвольным, сама таблица может состоять из нескольких частей с различающимися шапками. В одной таблице могут присутствовать анализы разных минералов: программа определяет методы и параметры расчета их формул по аббревиатурам (или полным названиям, если аббревиатуры отсутствуют). Если минералы еще не определены, то таким анализам присваивается аббревиатура, зарезервированная для неизвестного минерала (имеющего заданные пользователями произвольные параметры расчета). Рабочая таблица, отображаемая в главном окне программы, имеет трехчленное деление (рис. 1, а). Первая часть содержит столбцы с текстовыми и некоторыми служебными данными: номера образцов, полей и анализов, аббревиатуры или названия минералов, указания на метод расчета, координаты точек анализов на изображениях, примечания и другую произвольную информацию. Во второй части находятся исходные данные по мас.% оксидов и/или элементов. В третью часть помещаются результаты вычислений, производимых автоматически по мере поступления данных либо при их изменении.

Другим важным режимом работы является импорт данных из программного обеспечения электронно-зондовых аппаратов. Кроме таблиц с анализами, в эти данные также входят электронно-микроскопические изображения в обратно отраженных электронах, на которых видны взаимоотношения зерен минералов и отмечены точки анализов. К сожалению, штатные варианты экспорта данных, предлагаемые фирменным программным обеспечением, в большинстве случаев оказываются не вполне удобными для дальнейшей обработки, так как оформляются в виде готовых отчетов и зачастую не содержат всех необходимых данных, особенно

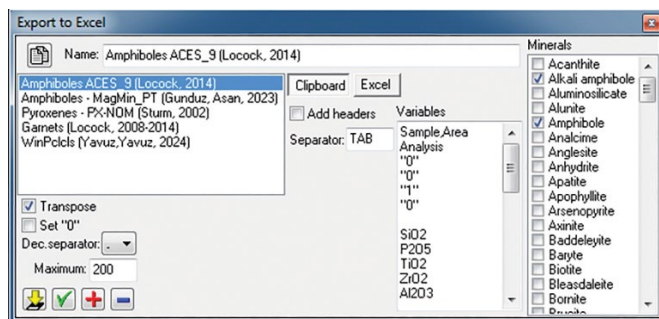


Рис. 2. Окно экспорта данных в сторонние приложения, разработанные в среде Microsoft Excel (либо поддерживающие ввод из файлов электронных таблиц). Показан вариант настроек для работы через буфер обмена Windows.

Fig. 2. Window for exporting data to third-party applications developed in the Microsoft Excel environment (or supporting input from spreadsheet files). The variant of settings for working via Windows clipboard is shown.

в MINAL реализованы варианты экспорта, настраиваемые под форматы конкретных приложений, оформленных в виде документов Excel — например, для не реализованных в MINAL более продвинутых методов расчета отдельных минералов, либо для решения других задач (рис. 2).

При разработке программы автор старался следовать принципу разделения кода и данных, в результате чего MINAL обладает богатым набором сохраняемых настроек и рядом редактируемых файлов с базами данных (по химическим элементам, минералам, форматам экспорта и алгоритмам расчета пользовательских коэффициентов). Минеральная база данных на момент публикации содержит параметры расчетов для более чем 130 минералов и минеральных групп, она пополняется и модифицируется по мере необходимости.

Существует несколько методов расчета кристаллохимических формул минералов, четыре из которых считаются наиболее распространенными (Кривовичев, Гульбин, 2022): анионный, катионный, «на сумму всех атомов» и по зарядам. Однако в MINAL используется более простая классификация, отличающаяся от традиционной. Она основана на двух главных характеристиках минеральной формулы, используемых для вычисления расчетного (нормировочного) фактора. Первой из характеристик является теоретическая сумма отрицательных зарядов в анионной части формулы минерала (в связи с чем этот метод сохранил название «по зарядам»). В большинстве случаев результаты вычислений по зарядному методу аналогичны широко используемому кислородному (анионному) методу. Второй характеристикой является теоретическое количество атомов ряда измеренных элементов в «базисе» — некоторой фиксированной части формулы. Метод, основанный на этой характеристике, в целях обобщения назван «по атомам». В большинстве случаев этот метод отвечает известному катионному методу. Например, кальциевые амфиболы обычно рассчитываются на 13 катионов, входящих в базис из 8 тетраэдрических и 5 октаэдрических позиций, не содержащих щелочные металлы и кальций (соответственно, эти элементы исключаются из базисного набора). Вместе с тем, в базисный набор могут входить любые проанализированные элементы: как катионы, так и анионы. Например, сфалерит этим же методом можно рассчитывать на один атом серы (анион), на один атом цинка и других элементов-катионов или на два атома всех элементов.

Для отдельных минералов можно определить элементы, вхождение ионов которых влияет на содержимое анионной части — и, соответственно, на теоретическую сумму зарядов и нормировочный фактор зарядного метода. Одним из наиболее известных примеров является «оксотитановое» замещение в биотитах и амфиболах, при котором гидроксильные группы замещаются кислородом по схеме $M^{2+} + 2(OH)^- = Ti^{4+} + 2O^{2-}$. В этом случае при вхождении одного атома Ti в формулу сумма зарядов должна увеличиваться на 2. Менее известный пример — замещение Ti^{4+} на катионы со степенью окисления +3 в титаните, при котором кислород в анионной части замещается на гидроксил и галогены. Коррекция зарядов может использоваться и для анионов. Например, галогенсодержащие оксо-амфиболы в MINAL можно рассчитывать на 48 зарядов с коррекцией –1 на вхождение F, Cl (и H, если измерено содержание H_2O), что эквивалентно расчету на $22O^{2-} + 2(O^{2-}, OH^-, F^-, Cl^-)$. Такая коррекция зарядов, производимая программой еще на этапе вычисления атомных количеств элементов, влияет на результаты расчетов обоими методами.

Минералы можно разделить на две группы по применимости зарядного метода: для значительной части неокислородных соединений (интерметаллидов, сульфидов и их аналогов) он непригоден, исходные данные для них представляются в виде мас.% элементов, а в результатах не указываются их степени окисления. Эта особенность используется в программе: при том, что в одной таблице могут присутствовать минералы, рассчитываемые любым из методов, для удобства работы в ней (за счет сокращения размеров таблиц) можно показывать и скрывать анализы в зависимости от доступности для них метода «по зарядам».

При вычислении по атомам, если доступен также и зарядный метод, производится сравнение полученной суммы положительных зарядов с теоретической суммой отрицательных зарядов. По величине дисбаланса зарядов, отображаемой в отдельной колонке таблицы, можно судить о корректности применяемого метода, качестве исходных данных и правильности определения минерала. Кроме того, эта величина используется для оценки содержаний элементов с разными степенями окисления (чаще всего железа и марганца). Однако качество этой оценки сильно зависит от содержаний и погрешностей определения других элементов (и особенно — обладающих высокими степенями окисления, например, кремния). Вместе с тем, если известны пропорции элементов с разными степенями окисления (например, отношения содержаний Fe^{2+} и Fe^{3+} по результатам мёссбауэровской спектроскопии), то их можно импортировать в программу для частичного перевода в другую оксидную форму. Наконец, для ряда минералов по дисбалансу зарядов можно оценивать содержимое в анионной части формулы (например, соотношение групп OH^- и O^{2-}). Следует подчеркнуть, что отображаемая величина дисбаланса зарядов является характеристикой конкретного расчета (либо его первой стадии), тогда как итоговые формулы в большинстве случаев применения должны оказываться электронейтральными.

Ряд элементов, обладающих положительными степенями окисления, можно указать входящими в анионные радикалы: они не учитываются при вычислении сумм катионов и их зарядов, а также в операции балансировки зарядов за счет элементов с разной степенью окисления. Кроме того, предусмотрен список элементов, которые следует исключать при загрузке данных.

В MINAL реализована такая востребованная функция, как обратный расчет мас.% оксидов или элементов по формульным коэффициентам, с приведением результатов как к фиксированной, так и к теоретической сумме мас.% (с учетом вхождения неанализируемых элементов и галогенов в случае представления результатов в оксидной

форме). При этом можно брать данные как из рабочей таблицы, так и из загружаемого файла с таблицей. Результаты обратных вычислений, как правило, копируются в общую рабочую таблицу.

Помимо стандартных результатов расчетов, по умолчанию предоставляемых программой для всех минералов — формульных коэффициентов, сумм элементов (как правило, катионов) и значений дисбаланса зарядов для атомного метода, — обычно требуется вычисление и ряда дополнительных величин, индивидуальных для каждого минерала: например, коэффициентов магнетиальности, мольных долей компонентов, распределения элементов по разным структурным позициям, оценок содержаний неопределяемых элементов, либо проведения расчета кристаллохимической формулы по альтернативной методике (так как несмотря на достаточную гибкость настроек двух базовых методов, реализованных в программе, они не в состоянии охватить все богатство способов вычисления формул минералов). Для этих целей в MINAL используется инструмент пользовательских коэффициентов (рис. 1, в).

Для каждого пользовательского коэффициента в таблице резервируется отдельная колонка (которая может быть скрытой, если коэффициент является промежуточным результатом). В формулах допускаются основные арифметические действия над числами и численными значениями из других колонок рабочей таблицы, находящихся перед колонкой вычисляемого коэффициента. Кроме того, доступен ряд математических функций и логические операции, а также некоторые параметры расчетов данного анализа. Каждый коэффициент может иметь несколько отличающихся вариантов формул, применяемых к разным наборам минералов. Например, коэффициент $Mg\#$ для гранатов обычно вычисляется по формуле $Mg\# = Mg / (Mg + Fe^{2+} + Mn + Ca)$, тогда как для оливинов или кордиерита используется $Mg\# = Mg / (Mg + Fe^{2+})$; при этом можно определить промежуточный (скрытый) коэффициент для суммы катионов в делителе (например, *Sum*) с различными формулами для разных групп минералов, тогда как сам коэффициент $Mg\#$ далее для всех минералов будет вычисляться по одной и той же формуле $Mg\# = Mg / Sum$. Наборы коэффициентов хранятся в отдельных файлах, которые можно менять в зависимости от текущей задачи. Один из наборов можно сделать общим, содержащим часто используемые коэффициенты и применяемым для разных минералов, тогда как остальные могут быть ориентированы на конкретные группы минералов и методы их расчетов. Все это призвано облегчить работу с полиминеральными таблицами.

Одним из последних нововведений является возможность построения минералоспецифичных диаграмм (рис. 3), основанного на автоматическом взаимодействии с другой авторской программой — TriQuick (Доливо-Добровольский, 2012), в которой производится как непосредственно создание диаграмм и их отображение на экране, так и дополнительная работа с ними (например, навигация по диаграмме, отображение и скрытие меток рядом с точками, перестроение с заданными символами точек и цветами, отображающими влияние других факторов). С помощью этого инструмента можно строить как прямоугольные, так и тройные диаграммы с отображением классификационных полей и надписей, которые создаются в программе TriQuick и сохраняются в ее графических файлах, имеющих простой текстовый формат.

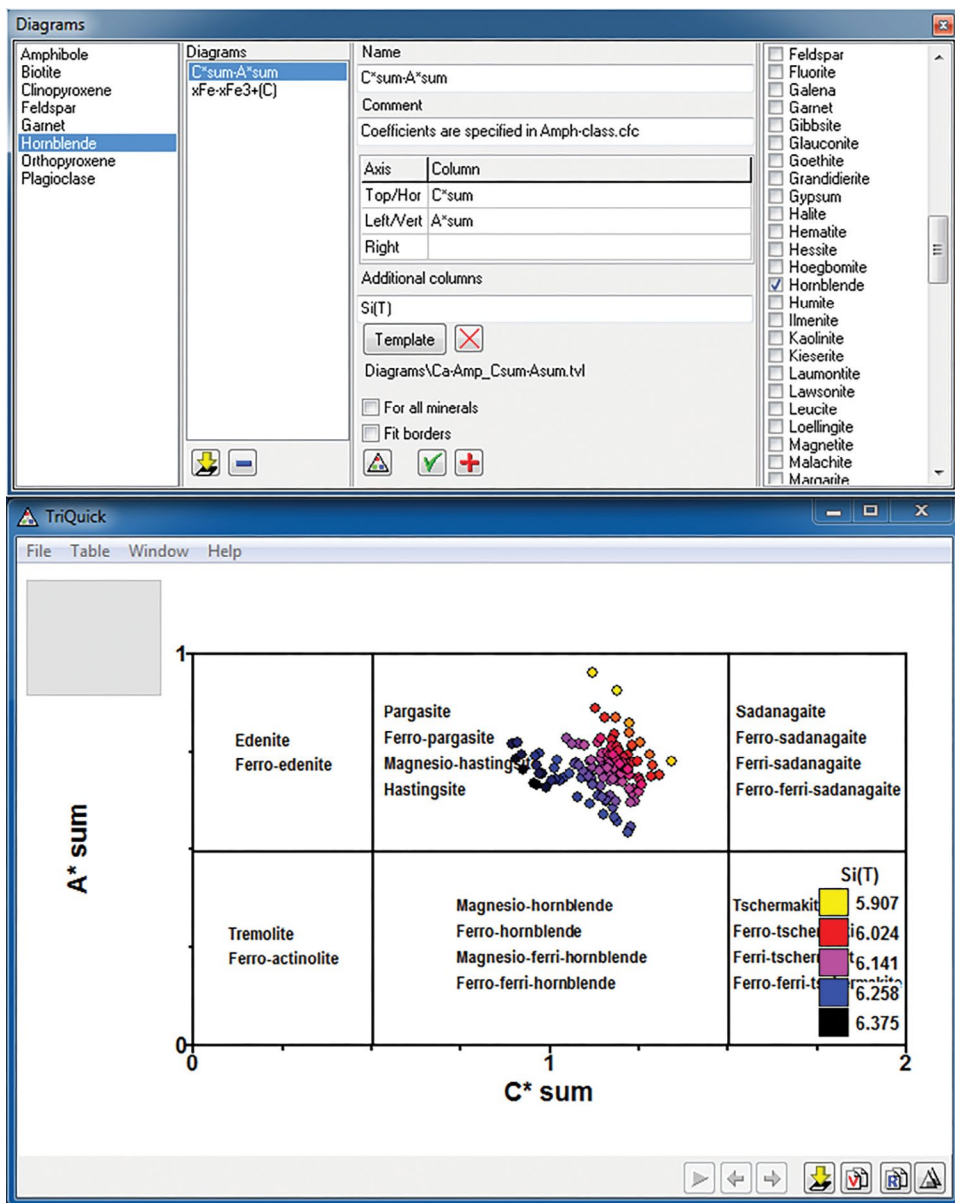


Рис. 3. Построение минералоспецифичных диаграмм. Верхнее окно относится к программе MINAL, нижнее — к взаимодействующей с ней программе TriQuick, в которой производится построение и ряд дополнительных операций с диаграммами.

Fig. 3. Plotting of mineral-specific diagrams. The upper window refers to the MINAL program, the lower window — to the interacting program TriQuick, in which the drawing and additional operations with diagrams are performed.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа MINAL имеет долгую историю разработки и успешного применения в ограниченном кругу пользователей. После добавления нового функционала, существенно расширившего возможности программы, а также обновления документации

и создания ряда обучающих видеоматериалов, было решено сделать ее общедоступной в сети Интернет по адресу: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/minal3>. Разработка программы не завершена, периодически в ней производятся изменения и добавление новых функций. MINAL информирует пользователей о появлении новых версий с помощью встроенного механизма проверки.

Программа работает под управлением операционной системы ©Microsoft Windows и распространяется в виде zip-архива. Для ее установки требуется только распаковать содержимое архива в любой незащищенный каталог.

Благодарность. Автор благодарит сотрудников ИГГД РАН П. Я. Азимова, Ш. К. Балтыбаева, О. Л. Галанкину и А. В. Юрченко за тестирование программы и множество ценных предложений, большая часть которых была реализована в новых версиях. Кроме того, автор благодарен анонимным рецензентам, чьи замечания и советы позволили заметно улучшить статью.

Источник финансирования. Работа выполнена за счет финансирования темы НИР ИГГД РАН FMUW-2022-0002 Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Доливо-Добровольский Д. В. TriQuick: программа для построения прямоугольных и треугольных точечных диаграмм, а также для отображения, создания и редактирования диаграммной графики [Электронный ресурс]. 2012. версия 1.0.0.32. URL: <http://www.dimadd.ru/ru/Programs/triquick> (дата обращения 13.12.2024)

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

MINAL — A Program for Efficient Work with Chemical Analyses of Minerals

D. V. Dolivo-Dobrovolsky

Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint Petersburg, Russia

e-mail: doliva@inbox.ru

The author has developed a computer program oriented towards ordinary work with large arrays of mineral chemical analyses, including the use of SEM images. The article describes briefly the main approaches and functionality of the program, which is now available to a wide range of users.

Keywords: chemical analyses, mineral formulae, calculation methods, computer program

REFERENCES

Bernhardt H.-J. MINCALC—V5 a non EXCEL based computer program for general electron-microprobe mineral analyses data processing. *Acta Mineralogica-Petrographica*. 2010. IMA 20th General Meeting Abstract Series 6. XO150G. P. 869.

Brandelik A. CALCMIN — an EXCEL™ Visual Basic application for calculating mineral structural formulae from electron microprobe analyses. *Comput. Geosci*. 2009. Vol. 35. P. 1540—1551.

Dolivo-Dobrovolsky D. V. TriQuick: The program for creation and working with rectangular and ternary scatter diagrams and for viewing and editing of diagram graphics [Electronic resource]. 2012. Version 1.0.0.32. URL: <http://www.dimadd.ru/en/Programs/triquick> (accessed 13.12.2024)

Gündüz M., Asan K. MagMin_PT: An Excel-based mineral classification and geothermobarometry program for magmatic rocks. *Miner. Mag.* **2023**. Vol. 87. P. 1—9.

Krivovichev V. G., Gulbin Yu. L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. N 1. P. 114—124 (*in Russian*).

Lanari P., Vidal O., de Andrade V., Dubacq B., Lewin E., Grosch E. G., Schwartz S. XMapTools: A MATLAB®-based program for electron microprobe X-ray image processing and geothermobarometry. *Comput. Geosci.* **2014**. Vol. 62. P. 227—240.

Li X., Zhang C., Behrens H., Holtz F. On the improvement of calculating biotite formula from EPMA data: Reexamination of the methods of Dymek (1983), Yavuz and Öztas (1997), Li *et al.* (2020) and reply to the discussion of Baidya and Das. *Lithos.* **2022**. Vol. 412—413. A. 106403.

Locock A. J. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.* **2008**. Vol. 34. P. 1769—1780.

Locock A. J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA2012 recommendations. *Comput. Geosci.* **2014**. Vol. 62. P. 1—11.

Ridolfi F., Zanetti A., Renzulli A., Perugini D., Holtz F., Oberti R. AMFORM, a new mass-based model for the calculation of the unit formula of amphiboles from electron microprobe analyses. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1112—1125.

Sturm R. PX-NOM — an interactive spreadsheet program for the computation of pyroxene analyses derived from the electron microprobe. *Comput. Geosci.* **2002**. Vol. 28. P. 473—483.

Walters J. B. MinPlot: A mineral formula recalculation and plotting program for electron probe microanalysis. *Mineralogia.* **2022**. Vol. 53. P. 51—66.

Yavuz F. WinAmphcal: A Windows program for the IMA-04 amphibole classification. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2007**. Vol. 8. Q01004.

Yavuz F. WinPyrox: A Windows program for pyroxene calculation classification and thermobarometry. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. P. 1338—1359.

Yavuz F., Öztas T. BIOTERM — a program for evaluating and plotting microprobe analyses of biotite from barren and mineralized magmatic suites. *Comput. Geosci.* **1997**. Vol. 23. P. 897—907.

Yavuz F., Yavuz V. WinPclclas, a Windows program for pyrochlore supergroup minerals. *Canad. J. Miner. Petrol.* **2024**. Vol. 62. P. 165—185.

Yavuz F., Yildirim D. K. WinGrt, a Windows program for garnet supergroup minerals. *J. Geosci.* **2020**. Vol. 65. P. 71—95.