РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЗАПИСКИ РОССИЙСКОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА



№ 6 · 2024

| Морфология и состав самородного золота из россыпи реки Дунитовой (Маймеча-Котуйская провинция, Полярная Сибирь) К. Н. Малич, А. А. Войтин | 3 |
|--|-----|
| Новые минералы. LXXVIII В. Н. Смольянинова | 28 |
| Минералы платиновой группы из хромовых руд ультрамафитового массива Рай-Из (Полярный Урал): новые данные А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк | 64 |
| Шпинелиды Контозерского вулкано-плутонического комплекса (Кольский полуостров, Россия) Ю. А. Михайлова, Н. И. Забавчик, Я. А. Пахомовский | 94 |
| Особенности состава цезийсодержащего анальцима в сподуменовых пегматитах Афганистана (месторождение Колатан, провинция Нуристан) С. Г. Скублов, А. Юсуфзай, А. Н. Евдокимов, О. Л. Галанкина | 122 |
| Изоморфизм в ванадините. 2. Исследование методом ИК-спектроскопии А.О. Карпов, А.А. Агаханов, М.Ф. Вигасина, И.В. Пеков | 141 |
| Влияние примеси теллура на температуру полиморфных превращений синтетического аналога минерала инсизваита Pt(Bi,Te) ₂ А. А. Межуева, О. В. Каримова, Н. С. Упорова, А. А. Ширяев ³ Л. А. Иванова, П. В. Чареева, Д. А. Чареев | 157 |
| Годичное собрание РМО 2024 года С. В. Кривовичев | 172 |
| Памяти Михаила Александровича Иванова (1949–2024) | 175 |



Ч. CLIII, № 6, 2024

| Морфология и состав самородного золота из россыпи реки Дунитовой (Маймеча-Котуйская провинция, Полярная Сибирь) К. Н. Малиц. 4. 4. Ройтии | 2 |
|---|-----|
| К. П. Милич, Л. Л. Doumun | 5 |
| НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ | |
| Новые минералы. LXXVIII | |
| В. Н. Смольянинова | 28 |
| МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ | |
| Минералы платиновой группы из хромовых руд ультрамафитового массива Рай-Из (Полярный Урал): новые данные | |
| А. Н. Юричев, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк | 64 |
| Шпинелиды Контозерского вулкано-плутонического комплекса (Кольский полуостров, Россия) | |
| Ю. А. Михайлова, Н. И. Забавчик, Я. А. Пахомовский | 94 |
| Особенности состава цезийсодержащего анальцима в сподуменовых пегматитах Афганистана (месторождение Колатан, провинция Нуристан) | 100 |
| С. 1. Скуолов, А. Юсуфзаи, А. Н. Евоокимов, О. Л. Таланкина | 122 |
| МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ | |
| Изоморфизм в ванадините. 2. Исследование методом ИК-спектроскопии | |
| А. О. Карпов, А. А. Агаханов, М. Ф. Вигасина, И. В. Пеков | 141 |
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ | |
| Влияние примеси теллура на температуру полиморфных превращений синтетического аналога минерала инсизваита Pt(Bi,Te) ₂ | |
| А. А. Межуева, О. В. Каримова, Н. С. Упорова, А. А. Ширяев, Л. А. Иванова, П. В. Чареева, Д. А. Чареев | 157 |
| ХРОНИКА | |
| Годичное собрание РМО 2024 года | |
| С. В. Кривовичев | 172 |
| ПОТЕРИ НАУКИ | |
| Памяти Михаила Александровича Иванова (1949–2024) | 175 |

Ч. CLIII, № 6, 2024

| Morphology and Composition of Gold Minerals from the Placer Deposit of Dunitovaya River (Maimecha-Kotui Province, Polar Siberia) K. N. Malitch, A. A. Voytin | 24 |
|--|-----|
| I . 1. Munch , <i>M</i> . H . FOM | 21 |
| NEW MINERALS | |
| New Minerals. LXXVIII | |
| V. N. Smolyaninova | 63 |
| MINERALS AND MINERAL PARAGENESES | |
| Platinum Group Minerals from Chromite Ores of the Rai-Iz Ultramafic Massif (Polar Ural): New Data | |
| A. N. Yurichev, A. I. Chernyshov, E. V. Korbovyak | 91 |
| Spinels of the Kontozero Volcano-Plutonic Complex (Kola Peninsula, Russia) | |
| J. A. Mikhailova, N. I. Zabavchik, Ya. A. Pakhomovsky | 120 |
| Composition of Cs-Rich Analcime in Spodumene Pegmatites of Afghanistan (Kolatan Deposit, Nuristan Province) | |
| S. G. Skublov, A. Yosufzai, A. N. Evdokimov, O. L. Galankina | 137 |
| MINERALOGICAL CRYSTALLOGRAPHY | |
| Isomorphism in vanadinite. 2. IR Spectroscopic Investigation | |
| A. O. Karpov, A. A. Agakhanov, M. F. Vigasina, I. V. Pekov | 154 |
| EXPERIMENTAL CRYSTALLOGRAPHY | |
| Influence of Tellurium Impurity on the Phase Transitions and Thermal Behavior of Synthetic Te-Insizwaite Pt(Bi,Te) ₂ | |
| A. A. Mezhueva, O. V. Karimova, N. S. Uporova, A. A. Shiryaev, L. A. Ivanova, P. V. Chareeva, D. A. Chareev | 170 |
| CHRONICLES | |
| 2024 Annual Meeting of the Russian Mineralogical Society S. V. Krivovichev | 174 |
| | |
| OBITUARY | 175 |
| to the memory of which all Aleksandrovich Ivanov (1949–2024) | 1/5 |

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА ИЗ РОССЫПИ РЕКИ ДУНИТОВОЙ (МАЙМЕЧА-КОТУЙСКАЯ ПРОВИНЦИЯ, ПОЛЯРНАЯ СИБИРЬ)

© 2024 г. Д. чл. К. Н. Малич, А. А. Войтин

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110, Россия e-mail: dunite@yandex.ru

> Поступила в редакцию 05.08.2024 После доработки 01.10.2024 Принята к публикации 09.10.2024

С Гулинским массивом ультраосновных и щелочных пород с карбонатитами в пределах Маймеча-Котуйской провинции на севере Сибирской платформы ассоциируют комплексные золото-иридиево-осмиевые россыпные месторождения. В отличие от минералов осмия и иридия, которые генетически связаны с ультраосновными породами, вопрос о коренном источнике золота является предметом дискуссии. Нами впервые охарактеризованы морфологические и вещественные особенности минералов золота из четвертичных отложений реки Дунитовой в южной части Гулинского массива. По морфологии зерна самородного золота подразделены на каплевидно-округлые, комковатые, уплощенно-комковатые и пластинчатые разновидности; определены их основные морфометрические параметры, пробность самородного золота и среднестатистические характеристики химического состава. По внутреннему строению изученные зерна самородного золота подразделяются на гомогенные, состоящие преимущественно из однородного по составу электрума, и гетерогенные, содержащие (1) несколько минералов (например, электрум, тетрааурикприд, аурикуприд) или (2) образованные электрумом с сильно варьирующим составом (от Аи-содержащего серебра до Ад-содержащего золота). Первые данные по изотопному составу меди для самородного золота из различных морфологических типов р. Дунитовой характеризуются близкими значениями δ^{65} Cu в диапазоне от -0.59 до 0.11% (δ^{65} Си среднее = $-0.30\pm0.23\%$, n = 5), что свидетельствует в пользу примитивного источника рудного вещества. С учетом геологической обстановки расположения русловых и террасовых отложений р. Дунитовой, незначительного характера переноса россыпного золота (4-6 км) и сходства минералов золота р. Дунитовой с минералами золота из кальцитовых карбонатитов, главными источниками изученных морфологических разновидностей золота являлись породы Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса.

Ключевые слова: морфология, морфометрические параметры, самородное золото, изотопный состав меди, россыпь реки Дунитовой, коренные источники, Гулинский массив, Маймеча-Котуйская провинция, Полярная Сибирь

DOI: 10.31857/S0869605524060017, EDN: NWQZKC

введение

С уникальным Гулинским массивом ультраосновных и щелочных пород с карбонатитами в пределах Маймеча-Котуйской провинции на севере Сибирской

платформы связаны крупные россыпные месторождения осмия и иридия с мелкими россыпями золота (Малич, Лопатин, 19976, Малич, 1999; Лопатин, 2001; Сазонов и др., 2001). Подавляющее большинство минералов платиновой группы (МПГ) из россыпей представлены идиоморфными кристаллами и агрегатами зерен, образованными Os-Ir твердыми растворами или минералами осмия, которые преобладают над Ru-Os сульфидами, Pt-Fe минералами и другими МПГ. Минералы самородного золота состоят из индивидов и агрегатов зерен различной степени окатанности, среди которых доминирует (80%) электрум (Au,Ag) с содержанием серебра 20–60 мас. %. Электрум входит в состав монофазных и полифазных зерен, сложенных также самородным золотом (Au), тетрааурикупридом (AuCu) и аурикупридом (Cu₃Au).

Значительные прогнозные ресурсы благородных металлов (более 20 тонн) в комплексных золото-платиноидных россыпях Гулинского массива позволили расширить металлогенический потенциал Маймеча-Котуйской провинции (Малич и др., 1996; 1998; Malitch et al., 2002), традиционно перспективной на апатит-магнетитовые, флогопитовые руды, нефелиновое сырье и редкие металлы, ассоциирующие с ийолит-карбонатитовыми массивами данной провинции (Егоров, 1991). Ранее было показано (Балмасова и др., 1992; Малич, Рудашевский, 1992; Малич, 2021), что платиноидная минерализация генетически связана с дунитами и хромититами Гулинского массива. Вопрос о коренном источнике золота остается дискуссионным (Сазонов и др., 2001; Баданина и др., 2010; Когарко, Сенин, 2011; Малич и др., 2013; Рябчиков и др., 2016; Сорохтина и др., 2019; Sazonov et al., 2021).

Неотъемлемой частью исследований при выявлении условий образования благороднометальной минерализации является установление статистических и индивидуальных особенностей морфологии, химического и изотопного состава, внутреннего строения МПГ и минералов золота, включая наличие и состав микровключений. С целью выявления коренного источника золотой минерализации нами впервые приводятся результаты изучения морфологии, химического и изотопного состава минералов золота из аллювиальных отложений р. Дунитовой, расположенной в югозападной части массива. Исследование является частью более масштабной задачи, направленной на выявление коренных источников и уточнения условий образования золотой и платиноидной минерализации Гулинского массива.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСПОЛОЖЕНИЕ ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

В пределах Маймеча-Котуйской провинции, расположенной на севере Сибирской платформы, известно более 20 массивов, состоящих из различных ультраосновных, щелочно-ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов (Егоров, 1991; Kogarko et al., 1995; Малич, 1999). При этом, ультрамафиты (дуниты, хромититы, метадуниты, оливиниты, верлиты и клинопироксениты) резко преобладают над другими породами лишь в Гулинском и Бор-Уряхском массивах. В других массивах ультрамафиты образованы преимущественно оливинитами (метадунитами), которые играют значительную (массивы Кугда и Одихинча) или резко подчиненную (массивы Маган, Немакит и др.) роль, встречаясь в виде «ксенолитов», представляющих собой дезинтегрированные и преобразованные метасоматическими процессами блоки более ранних ультраосновных тел.

Гулинский массив ультраосновных, щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов обнаружен Ю.М. Шейнманном и П.С. Фоминым в 1943 году. Он контролируется Таймыро-Байкальской и Енисей-Котуйской палеорифтогенными структурами. По геолого-геофизическим данным, площадь Гулинского массива вместе с погребенной частью составляет около 2000 км². Форма ультрамафитового тела, по данным математического моделирования материалов гравиразведки и данным бурения, пластинообразная (Малич, Лопатин, 1997а; 1997б) с погружением на северо-запад, в плане близкая эллипсу, длинная ось которого вытянута в северо-восточном направлении.

В строении Гулинского массива выделяется несколько фаз внедрения (Егоров, 1991; Kogarko et al., 1995; Малич, 1999): 1) дуниты и клинопироксениты Гулинского клинопироксенит-дунитового комплекса, 2) мелилитовые породы, 3) якупирангитымельтейгиты и близкие к ним щелочные мафиты, 4) ийолиты и ийолит-пегматиты, 5) нефелиновые и шелочные эгириновые сиениты, 6) породы фоскоритовой серии и 7) карбонатиты, входящие в состав Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса. В обнаженной части массив сложен, главным образом, дунитами, хромититами, верлитами и клинопироксенитами в составе Гулинского клинопироксенит-дунитового комплекса (рис. 1). Преобладающие дуниты образуют в плане серповидное тело протяженностью около 30 км и шириной 10–15 км, занимая площадь около 450 кв. км. В юго-западной части они перекрыты толщей меймечитов — ультраосновных вулканитов маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса площадью около 30 км² (рис. 1).

Основными россыпеобразующими структурами в Гулинском рудном районе являются долины рек и ручьев, дренирующих породы массива. Комплекс современных и верхнечетвертичных аллювиальных отложений рек Ингарингда, Сабыда, Гулэ, Селингда и их притоков осмиеносны и золотоносны на всем их протяжении (Малич и др., 1998; Лопатин, 2001; Сазонов и др., 2001). Продуктивны русловые и террасовые пласты. Наибольшее значение по количеству полезных компонентов имеют пласты террасового комплекса, в котором платиноидная и золотая минерализации сосредоточены в песчано-галечниковом глинистом с валунами слое, особенно в его нижней части, достигая наибольших концентраций на границе рыхлых отложений и плотика.

Представительная выборка минералов золота была взята для исследования при квартовании золотого концентрата, полученного в ходе поисково-оценочных работ Полярной поисковой партии Норильской комплексной геологоразведочной экспедиции (НКГРЭ) и характеризующего продуктивный пласт четвертичных отложений реки Дунитовой (поисковая траншея 8), левого притока р. Гулэ (рис. 1, 2). Отметим, что продуктивный пласт россыпей рек Гулэ и Дунитовой приурочен как к современному галечному аллювию и аллювию каргинского возраста, так и к подрусловому элювию, иногда – к коллювиальному шлейфу. В тяжелой фракции аллювия рек Гулэ и Дунитовой преобладает магнетит (82%), хромшпинелид (7%), ильменит (5%), оливин (3.8%); в небольших количествах присутствуют (<1%): пироксен, апатит, циркон и пирохлор, в знаковых: титанит, платиноиды, самородное золото, перовскит, гранат, пирит и рутил (Малич, 1999). При сравнении с составом тяжелой фракции остальных рек района наблюдается повышенное содержание магнетита и ильменита, при пониженном содержании хромшпинелида. Всего было изучено 58 зерен самородного золота.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологические особенности минералов золота были изучены с помощью стереомикроскопа Leica M205C с цифровой камерой Leica DFC450 C и сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira LMS с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 (ЦКП ИГГ УрО РАН «Геоаналитик», Екатеринбург, аналитик Н.С. Чебыкин), используя комбинацию изображений во вторичных и обратнорассеянных электронах. Размер зерен был измерен в трех направлениях. По самой



Рис. 1. Схема геологического строения южной части Гулинского массива ультраосновных и щелочных пород с карбонатитами (составлена геологами Полярной партии Норильской КГРЭ).

I – аллювиальные (русла, поймы и террасы), озерные и водно-ледниковые отложения; 2-5 – Маймеча-Котуйский ийолит-карбонатитовый комплекс: 2 – карбонатиты седьмой фазы комплекса; 3 – нефелиновые и щелочные сиениты пятой фазы комплекса; 4 – биотит-пироксеновые ультрамафиты, малиньиты и шонкиниты третьей фазы комплекса; 5 – мелилитовые породы второй фазы комплекса; 6, 7 – Гулинский клинопироксенит-дунитовый комплекс: 6 – дуниты (первая фаза), 7 – клинопироксениты (вторая фаза); срх – метасоматические ореолы оливин-клинопироксенового состава (оливиновые клинопироксениты, верлиты, клинопироксеновые дуниты); 8 – меймечиты, лавобрекчии и туфы меймечитов, 9 – геологические границы; 10 – разломы (а – достоверные, 6 – предполагаемые); 11 – промышленные россыпи золота; 12 – место отбора образцов россыпного золота.

Fig. 1. Schematic geological map of the southern part of the Guli massif of ultramafic, alkaline rocks and carbonatites (compiled by geologists of the Polar Party of the Norilsk Integrated Geological Exploration Expedition).

I – alluvial (channels, floodplains and terraces), lacustrine and fluvio-glacial deposits; 2-5 – Maimecha-Kotui ijolite-carbonatite complex: 2 – carbonatites of the seventh phase of the complex; 3 – nepheline and alkaline syenite of the fifth phase of the complex; 4 – biotite-pyroxene ultramafic rocks, malignite and shonkinite of the third phase of the complex; 5 – melilite rock of the second phase of the complex; 6 , 7 – Guli clinopyroxenite-dunite complex: 6 – dunite (first phase), 7 – clinopyroxenite (second phase); cpx – metasomatic halos composed of olivine-bearing clinopyroxenite, wehrlite, and clinopyroxene-bearing dunite; 8 – meimechite (coarse grained picrite), lava breccias and meimechite tuffs, 9 – geological boundaries; 10 – faults (a – reliable, b – assumed); 11 – economic gold placers; 12 – sampling site for alluvial gold.

длинной оси зерна измеряли «длину» (Д), средняя по размеру ось, перпендикулярная «длине», соответствовала «ширине» (Ш), а короткая ось, перпендикулярная двум предыдущим, измеряли как «толщину» (Т). Эти размеры, выраженные как отношения ширины к длине и толщины к ширине, использовались с целью определения расстояния от коренного источника по методу, детально охарактеризованному в работах (Cailleux, Tricart, 1959; Hérail et al., 1990). Для определения расстояния от коренного



$\blacksquare 1 \boxed{3} 2 \boxed{-3} \boxed{3} \boxed{3} 4 \boxed{5} 13 \boxed{6} \boxed{10} \boxed{9} \boxed{9} \boxed{9} \boxed{10} \boxed{11} \boxed{3} \boxed{12} \boxed{13} \boxed{14}$

Рис. 2. Поперечный разрез по траншее № 8 через долину р. Дунитовой (составлена геологами Полярной поисковой партии Норильской КГРЭ).

I – почвенно-растительный слой, 2 – торф, 3 – ил, 4 – глина, 5 – суглинок, 6 – супесь, 7 – песок, 8 – гравий, 9 – галька, 10 – валуны, 11 – дресва, 12 – щебень, 13 – границы генетических типов рыхлых отложений, 14 – продуктивный пласт.

Fig. 2. Cross section along trench # 8 through the Dunitovaya River valley (compiled by geologists of the Polar Party of the Noril'sk Integrated Geological Exploration Expedition).

I - soil-vegetative layer, 2 - peat, 3 - silt, 4 - clay, 5 - loam, 6 - sandy loam, 7 - sand, 8 - gravel, 9 - pebbles, 10 - boulders, 11 - gruss, 12 - crushed stone, 13 - boundaries of genetic types of loose sediments, 14 - productive layer.

источника использовался коэффициент уплощения (K_{ynn}) зерен, который определялся по формуле: $K_{ynn} = (\mathcal{I} + III) / 2T$ (Loen, 1995). Измерение расстояния (P) от коренного источника (в км) для каждого зерна осуществляли по формуле $P = 1.2833 + (K_{ynn} - 0.57662) + (K_{ynn}^2 \times 0.31718)$, которая была обоснована в (Cailleux, Tricart, 1959; Hérail et al., 1990). Классификация морфологии зерен в координатах сферичность – округлость приведена по схеме, предложенной в работе (Krumbein, Sloss, 1963).

Минералы золота были разделены на шесть фракций крупности (0.125–0.25, 0.25–0.5, 0.5–1.0, 1–2, 2–4 мм, > 4 мм соответственно), после чего зерна каждой фракции смонтированы в эпоксидной смоле и приполированы наполовину. Химический состав минералов золота изучен с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) при помощи САМЕСА SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (ЦКП УрО РАН «Геоаналитик», аналитик В.А. Булатов). В качестве стандартных образцов использовались чистые металлы Au, Ag, Pd, Co, Ni, Pb, халькопирит (CuFeS₂) и сплав HgTe. При проведении количественных анализов были использованы следующие рентгеновские спектральные линии: Au $M\alpha$, Ag $L\alpha$, Hg $M\alpha$, Pd $L\beta$, Pb $M\alpha$, Ni $K\alpha$, Fe $K\alpha$, Cu $K\alpha$, Co $K\alpha$, S $K\alpha$. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов – 10–40 нА, пространственное разрешение анализа составляло 1–2 мкм. Всего выполнено 498 анализов.

Результаты определения изотопного состава меди для Си-содержащих минералов золота были получены в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН. Метолика определения изотопного состава меди включала в себя селективное хроматографическое выделение Си из раствора исследуемого образца самородного золота с последующим определением изотопного отношения ${}^{65}Cu/{}^{63}Cu$ на ThermoFisher Neptune Plus MC ICP-MS. Детальное описание методики представлено в работе (Okuneva et al., 2022). Для хроматографического выделения чистой фракции Си использовалась ионообменная смола АG MP-1 (Bio-Rad inc., США) (Maréchal, Albaréde, 2002); схема выделения аналита описана в (Okuneva et al., 2022). Измерение изотопных отношений ⁶⁵Cu / ⁶³Cu в аналитической фракции меди проведено методом окаймляющего стандарта (брекетинга) на масс-спектрометре Neptune Plus, с использованием международного стандарта изотопного состава меди NIST SRM 976 при следующей последовательности операций: холостой опыт (3 %-ный раствор HNO3) → стандарт NIST SRM 976 → исследуемый образец золота (3 %-ный азотнокислый раствор минерала) → стандарт NIST SRM 976. Каждое единичное измерение изотопного состава Си состояло из 60 циклов, полученных при восьмисекундной интеграции с измерением базовой линии в течение 30 с. Значение δ^{65} Си вычислялось как (65 Си) 63 Си)образец/(65 Си) 63 Си)стандарт–1) × 1000‰; точность определения составляла $\pm 0.14\%$ (2 σ). Для контроля всей аналитической процедуры и оценки правильности определения δ⁶⁵Си использованы международные стандартные образцы горных пород USGS AGV-2 и BHVO-2; измеренные значения δ^{65} Си составили для них 0.14±0.04 (2SD, n = 5) и 0.12±0.04‰ (2SD, n = 5) соответственно, что удовлетворительно согласуется с данными, представленными в базе GeoRem. Всего выполнено 5 анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гранулометрический состав россыпного золота р. Дунитовой характеризуется шестью классами крупности (табл. 1). Распространенность фракций крупности в порядке убывания следующая (в мм): от 0.5 до 1.0 (43.1%), от 0.25 до 0.5 (31.1%), от 1 до 2 (15.5%), от 2 до 4 (6.9%), от 0.125 до 0.25 (1.7%) и более 4 (1.7%). Таким образом, преобладают зерна с размером от 0.25 до 1 мм (около 74%).

Цвет россыпного золота варьирует от светло-желтого до темно-желтого, в подчиненном количестве присутствуют зерна, для которых характерен желто-красный оттенок, обусловленный примесью меди в золоте.

Морфологические особенности. Россыпное золото р. Дунитовой характеризуется весьма разнообразной формой. Чаще присутствуют кристалломорфные, шарообразные, изометричные, удлиненные и пластинчатые зерна, а также отдельные зерна брусковидного, губчатого, дендритовидного, дисковидного и более сложного облика. Многие зерна самородного золота, несмотря на их различный облик, имеют реликты

| Фракция крупности, мм | От 0.125 до 0.25 | От 0.25 до 0.5 | От 0.5 до 1.0 | От 1 до 2 | От 2 до 4 | >4 | Всего |
|---------------------------|---------------------|-------------------|------------------|--------------|--------------|------|-------|
| Количество зерен | 1 | 18 | 25 | 9 | 4 | 1 | 58 |
| Процентное соотношение, % | 1.72 | 31.03 | 43.10 | 15.52 | 6.90 | 1.72 | 100 |

Таблица 1. Гранулометрические данные для зерен самородного золота из россыпи р. Дунитовой **Table 1.** Granulometric data for gold grains from placer deposit of the Dunitovaya River

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА...



Рис. 3. Характерные особенности морфологических разновидностей зерен россыпного золота реки Дунитовой.

а, *б*, *в* – каплевидно-округлые (обр. Д30), *е*, *д*, *е* – комковатые (обр. Д39), *ж*, *з*, *е* – уплощенно-комковатые (обр. Д16), *к*, *л*, *м* – пластинчатые (обр. Д58). Изображения: (*a*, *е*, *ж*, *к*) – под бинокуляром, (*б*, *д*, *з*, *л*) – во вторичных электронах, (*в*, *е*, *и*, *м*) – в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом.

Fig. 3. Typical features of alluvial gold grains within morphological varieties from placer deposit of the Dunitovaya River.

 $a, \delta, e - \text{drop-shaped-rounded (sample D30)}, e, \partial, e - \text{lumpy (sample D39)}, w, s, e - \text{flattened-lumpy (sample D16)},$ $<math>\kappa, n, M - \text{lamellar (sample D58)}$. Images: (a, e, w, κ) under a binocular, $(\delta, \partial, s, n) - \text{in secondary electrons}, (e, e, u, M) - \text{in back-scattered electrons with compositional contrast.}$ кристаллических граней. Встречаются «оклепанные» зерна, имеющие лепешковидную форму с загнутыми вверх краями пластинок.

Всё разнообразие встречаемых форм самородного золота было сгруппировано в составе четырех основных морфологических типов (рис. 3): каплевидно-округлого, комковатого, уплощенно-комковатого и пластинчатого. К каплевидно-округлым разновидностям были отнесены наиболее округлые по форме зерна со слабо шагреневым, мелкоячеистым рельефом поверхности (рис. 3, *a*, рис. 5, обр. Д15, Д30, Д42). Преобладающими формами зерен среди них являются каплевидные, шарообразные, идиоморфные и некоторые другие, в плане близкие к форме круга. Комковатые зерна внешне похожи на каплевидно-округлые, но обладают более сложными очертаниями (рис. 3, δ ; рис. 5, обр. Д8, Д20, Д41); для них типичен средне-шагреневый рельеф. Уплощенно-комковатые зерна характеризуются овальной формой, часто они заметно вытянуты и приплюснуты. Для них типичен рельеф поверхности от грубо-шагреневой до пупырчатой (рис. 3, ϵ ; рис. 5, обр. Д38, Д48, Д57). Пластинчатые зерна, как правило, наиболее тонкие. Они обладают пластинчатой, чешуйчатой, дисковидной и некоторыми другими формами, с рельефом поверхности не отличимой от таковой для уплощенно-комковатых зерен (рис. 3, ϵ ; рис. 5, обр. Д56).

Частота встречаемости зерен золота по вышеназванным морфологическим типам составила (в %) 31.0, 24.2, 22.4 и 22.4 соответственно. Основные морфометрические параметры [длина (Д), ширина (Ш) и толщина (Т), коэффициент уплощенности (K_{vnn}) , коэффициент удлиненности (K_{vnn}) , средний размер (Q), гидравлическая крупность (ГК)], P – расстояние до коренного источника и среднестатистические характеристики химического состава для каждого из 58 изученных зерен приведены в табл. 2. Для каплевидно-округлых, комковатых и уплощеннокомковатых разновидностей зерен средние значения коэффициента уплощенности и коэффициента удлиненности изменяются соответственно в пределах от 1.8 до 2.5 и от 2.1 до 3.0, увеличиваясь в зернах золота пластинчатого типа до 3.7 и 4.0 соответственно. Подавляющая часть зерен золота р. Дунитовой имеет средний размер О [Q = (I + III + T)]/3) от 0.23 до 0.72 мм. Всего пять зерен золота характеризуются значениями Q в диапазоне от 1.78 до 3.13; для четырех зерен значения Q находятся в пределах 0.12–0.19 (табл. 2). При изучении крупности золотин на основе морфогранулометрических замеров существует возможность обосновать на цифровой основе интегральный показатель, характеризующий миграционную способность частиц – гидравлическую крупность (ГК) золотин или скорость свободного падения частиц (см/с) в стоячем столбе воды (Баранников, 2021). Среднее расчетное значение ГК для каплевидно-округлых, комковатых, уплощенно-комковатых и пластинчатых зерен в пределах погрешности совпадает, составляя 26 ± 12 , 31 ± 17 , 19±9 и 19±10 см/с соответственно (табл. 2).

Форму зерен также определяли по ее сферичности (т.е., вытянутости) и округлости (т.е., окатанности). Большинство изученных зерен характеризуются значениями сферичности (С) в интервале 0.3–0.7 (С = 0.5, 54%; С = 0.7, 22%; С = 0.3, 19%); подчиненная выборка зерен обладает значением сферичности 0.9 (С = 0.9; 5% (рис. 4, *a*). При этом значения округлости (О) для большинства зерен золота находятся в диапазоне 0.5–0.9 (О = 0.7, 40%; О = 0.5, 26%; О = 0.9, 19%), при подчиненной роли зерен со значениями С = 0.3 (12%) и С = 0.1 (3%) (рис. 4, *б*).

Представление о морфологическом разнообразии зерен золота в координатах сферичность – округлость дано на рис. 5. Отметим, что наибольшим распространением (30 зерен из 58) обладают средневытянутые зерна (с коэффициентом сферичности 0.5), которые при этом слабо-, средне-, хорошо- или сильноокатаны (коэффициент округлости составляет соответственно 0.3, 0.5, 0.7 и 0.9).

| Таблица 2. из россыти | Морфом и р. Дуни | етрически товой | е параме: | ры и сред | цние хими | ические со | оставы (м | ac. %) 3ep | ен золота | а различні | офдом хі | логически | х разнови | дностей |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|--------------|---------------|------------|------------|
| Table 2 . Mc Dunitovaya | orphometr 1 River | ic paramet | ers and av | erage cher | nical com | positions (| (wt %) of g | old grains | of various | s morpholo | ogical vario | eties from p | lacer depo | sit of the |
| Ž | Ь | азмеры, м | IM | V | Δ | | ΓK, | D | , v | v | Ę | of the second | F | 5 |
| зерна | Ц | Ш | Г | $\mathbf{A}_{\mathrm{ypn}}$ | $\mathbf{A}_{\mathrm{ynn}}$ | Q, MM | cM/c | F, KM | Au | Ag | Cu | Cymma | П | и |
| | | | | | Ká | аплевидн | о-округль | If $n = 18$ | (| | | | | |
| Д1 | 0.17 | 0.14 | 0.06 | 2.83 | 2.58 | 0.12 | 7 | 5.4 | 71.62 | 29.01 | <п.0. | 100.63 | 712 | 10 |
| Д3 | 0.45 | 0.30 | 0.15 | 3.00 | 2.50 | 0.30 | 16 | 5.2 | | | | | | |
| Д5 | 0.33 | 0.25 | 0.14 | 2.36 | 2.07 | 0.24 | 12 | 4.1 | Ι | I | Ι | I | I | Ι |
| Д7 | 0.47 | 0.38 | 0.20 | 2.35 | 2.13 | 0.35 | 24 | 4.3 | | | | | | |
| Д13 | 0.65 | 0.53 | 0.40 | 1.63 | 1.48 | 0.53 | 28 | 2.9 | 66.84 | 32.51 | <п.0. | 99.35 | 673 | 4 |
| Д15 | 1.00 | 09.0 | 0.40 | 2.50 | 2.00 | 0.67 | 37 | 4.0 | 74.71 | 2.10 | 23.43 | 100.24 | 745 | 8 |
| Д17 | 09.0 | 0.50 | 0.45 | 1.33 | 1.22 | 0.52 | 41 | 2.4 | I | | I | I | 1 | |
| Д19 | 1.00 | 0.75 | 0.54 | 1.85 | 1.62 | 0.76 | 42 | 3.2 | 75.27 | 25.25 | <п.0. | 100.52 | 749 | 8 |
| Д25 | 0.30 | 0.20 | 0.18 | 1.67 | 1.39 | 0.23 | 12 | 2.7 | 94.15 | 5.02 | <п.0. | 99.17 | 949 | 2 |
| Д27 | 0.34 | 0.20 | 0.18 | 1.89 | 1.50 | 0.24 | 12 | 2.9 | 76.23 | 22.94 | <п.0. | 99.17 | 769 | 5 |
| Д30 | 0.38 | 0.30 | 0.29 | 1.31 | 1.17 | 0.32 | 21 | 2.3 | 88.00 | 12.07 | 0.02 | 100.09 | 879 | 9 |
| Д32 | 0.28 | 0.20 | 0.20 | 1.40 | 1.20 | 0.23 | 30 | 2.4 | Ι | - | I | I | 1 | I |
| Д33 | 0.47 | 0.40 | 0.34 | 1.38 | 1.28 | 0.40 | 25 | 2.5 | 72.92 | 26.73 | <п.0. | 99.65 | 731 | 5 |
| Д34 | 0.48 | 0.38 | 0.23 | 2.09 | 1.87 | 0.36 | 14.5 | 3.7 | Ι | - | Ι | I | I | I |
| Д42 | 0.62 | 0.58 | 0.32 | 1.94 | 1.88 | 0.51 | 40 | 3.7 | 77.72 | 22.89 | 0.01 | 100.62 | 773 | 7 |
| Д43 | 0.60 | 0.30 | 0.30 | 2.00 | 1.50 | 0.40 | 30 | 2.9 | 77.75 | 0.22 | 23.09 | 101.06 | 769 | 9 |
| Д49 | 0.75 | 0.35 | 0.25 | 3.00 | 2.20 | 0.45 | 26 | 4.4 | Ι | - | Ι | I | Ι | I |
| Д55 | 1.20 | 0.82 | 0.45 | 2.67 | 2.24 | 0.82 | 45 | 4.5 | 85.36 | 15.24 | 0.14 | 100.74 | 848 | 4 |
| Среднее | 0.56 | 0.40 | 0.27 | 2.07 | 1.77 | 0.41 | 25.7 | 3.5 | 78.23 | 17.63 | 4.24 | 100.16 | 782 | |
| CO | 0.28 | 0.19 | 0.12 | 0.57 | 0.45 | 0.19 | 11.9 | 1.0 | 7.92 | 11.35 | 9.40 | 0.68 | 80 | |
| | | | | | | Komko | Barble (n | = 14) | | | | | | |
| Д2 | 0.50 | 0.37 | 0.20 | 2.50 | 2.18 | 0.36 | 21 | 4.4 | 94.80 | 3.76 | <п.0. | 98.56 | 962 | 9 |
| Д8 | 09.0 | 0.50 | 0.34 | 1.76 | 1.62 | 0.48 | 27 | 3.2 | | | | | | |
| Д10 | 0.65 | 0.40 | 0.24 | 2.71 | 2.19 | 0.43 | 22.5 | 4.4 | I | I | I | I | I | I |
| Д12 | 0.90 | 0.60 | 0.45 | 2.00 | 1.67 | 0.65 | 31 | 3.3 | 74.92 | 25.71 | 0.01 | 100.64 | 745 | 11 |

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА...

11

| | - | | | | | Dood | эпнэжио | mabn. 1 |
|------------------------------------|---------------|------------------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|
| $\frac{MM}{T}$ K_{yuu} K_{yuu} | п Q, MM c. | ΓK, P, KM M/c | Au | Ag | Cu | Сумма | Ш | и |
| 0.40 1.50 1.4 | 3 0.51 | 26 2.8 | 74.66 | 1.25 | 23.79 | 99.70 | 749 | 13 |
| 1.40 1.71 1.45 | 1.82 | 82 | 82.66 | 14.90 | 2.46 | 100.02 | 826 | 10 |
| 0.65 5.08 3.6 | 2 1.78 | 36 | 94.06 | 4.43 | 0.88 | 99.37 | 947 | 12 |
| 0.35 11.14 9.0 | 6 2.23 2 | 2.5 | 63.98 | 36.06 | 0.38 | 100.42 | 637 | 10 |
| 1.20 4.42 3.4 | 2 3.13 | 50 | 72.54 | 27.72 | <п.0. | 100.26 | 724 | 13 |
| 0.30 1.50 1.4 | 0.38 | 20 2.7 | 87.53 | 5.71 | 7.00 | 100.24 | 873 | 11 |
| 0.25 1.20 1.10 | 0.27 | 14 2.2 | 89.69 | 10.36 | <п.0. | 100.05 | 896 | 7 |
| 0.10 2.50 2.2 | 5 0.18 2 | 2.5 4.6 | 90.16 | 6.05 | 3.63 | 99.84 | 903 | 10 |
| 0.34 1.59 1.5 | 3 0.46 | 21 3.0 | 92.54 | 7.47 | <п.0. | 100.01 | 925 | 9 |
| 0.40 2.00 1.7 | 5 0.60 | 32 3.4 | 66.17 | 33.52 | 0.16 | 99.85 | 663 | 9 |
| 0.47 2.97 2.4 | 7 0.95 | 30.5 3.4 | 81.98 | 14.75 | 3.19 | 99.83 | 821 | |
| 0.35 2.60 2.0 | 3 0.91 | 17.2 0.8 | 11.14 | 12.51 | 6.83 | 0.62 | 113 | I |
| | Уплощенно-ком | AKOBATЫE $(n =$ | 13) | | | | | |
| 0.24 2.08 1.88 | 0.38 | 17 3.7 | Ι | Ι | Ι | Ι | I | Ι |
| 0.30 2.07 1.78 | 0.46 | 26 3.5 | 97.29 | 2.34 | 0.49 | 100.12 | 972 | 7 |
| 0.40 3.00 2.31 | 0.75 | 31 4.7 | 80.23 | 20.90 | <п.0. | 101.13 | 793 | 5 |
| 0.13 1.92 1.7. | 3 0.19 | 10 3.4 | 66.45 | 33.27 | <п.0. | 99.72 | 666 | 7 |
| 0.15 1.33 1.17 | 0.17 | 7 2.3 | 97.80 | 2.65 | <п.0. | 100.45 | 974 | 5 |
| 0.24 2.42 1.7 | 5 0.36 | 14 3.4 | 75.42 | 24.65 | <п.0. | 100.07 | 754 | 7 |
| 0.25 1.60 1.4 | 0.32 | 19 2.7 | 81.35 | 18.37 | <п.0. | 99.72 | 816 | 8 |
| 0.18 1.94 1.5 | 3 0.24 | 23 3.0 | 87.16 | 12.06 | <п.0. | 99.22 | 878 | 4 |
| 0.20 4.50 3.7 | 5 0.57 | 11 8.9 | 74.49 | 26.35 | 0.08 | 100.92 | 738 | 4 |
| 0.19 4.37 3.37 | 0.49 | 16 7.7 | 86.62 | 13.73 | <п.0. | 100.35 | 863 | 5 |
| 0.20 4.25 3.7 | 3 0.56 | 16 8.8 | 95.90 | 5.38 | <п.0. | 101.28 | 947 | 5 |
| 0.30 3.50 2.7 | 2 0.64 | 25 5.8 | 95.51 | 5.52 | <п.0. | 101.03 | 945 | 5 |
| 0.42 2.62 1.8 | 35 0.66 | 36 3.6 | 81.42 | 19.49 | <п.0. | 100.91 | 807 | 5 |
| 0.23 2.74 2.2 | 3 0.45 | 19.3 4.7 | 84.97 | 15.39 | 0.05 | 100.41 | 846 | |
| 0.11 1.09 0.8 | ° 010 | 8.5 2.3 | 10.21 | 10.12 | 0.14 | 0.66 | 101 | I |

12

МАЛИЧ, ВОЙТИН

| ; | и | | 4 | 5 | 5 | 16 | 9 | 9 | 5 | I | 9 | 10 | 11 | 4 | 4 | | 1 |
|---------------|-----------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|-------|
| F | н | | 708 | 880 | 732 | 908 | 638 | 913 | 706 | | 886 | 811 | 878 | 956 | 838 | 821 | 101 |
| or or o | Cymma | | 99.77 | 100.01 | 100.39 | 100.36 | 99.24 | 99.01 | 99.41 | I | 99.36 | 99.86 | 100.26 | 100.69 | 100.75 | 99.93 | 0.58 |
| ż | Cu | | 0.29 | 0.02 | 0.09 | <п.0. | <п.0. | <п.0. | 0.09 | I | <п.0. | 1.48 | 1.85 | <п.0. | <п.0. | 0.32 | 0.64 |
| ~ v | Ag | | 28.88 | 12.03 | 26.77 | 9.21 | 35.90 | 8.58 | 29.13 | I | 11.34 | 17.43 | 10.41 | 4.40 | 16.35 | 17.54 | 10.13 |
| ; v | Au | | 70.60 | 87.96 | 73.53 | 91.15 | 63.34 | 90.43 | 70.19 | I | 88.02 | 80.95 | 88.00 | 96.29 | 84.40 | 82.07 | 10.28 |
| , cr, C | F, KM | = 13) | (18.6) | 10.0 | | | 9.1 | 4.3 | 6.3 | 5.2 | 3.7 | 6.6 | (26.1) | 4.9 | 5.4 | 6.2 | 2.1 |
| ΓK, | cM/c | нчатые (<i>n</i> | 13 | 11.5 | 27 | 22.5 | 11 | 16 | 14 | 10 | 21 | 13 | 11 | 36 | 38 | 18.8 | 9.6 |
| | Q, MM | Пласти | 0.44 | 0.52 | 0.83 | 1.78 | 0.29 | 0.44 | 0.55 | 0.40 | 0.47 | 0.45 | 0.53 | 0.67 | 0.72 | 0.62 | 0.38 |
| Λ | $\mathbf{N}_{\mathrm{ynn}}$ | | 6.10 | 4.06 | 2.63 | 7.14 | 3.80 | 2.12 | 2.92 | 2.50 | 1.87 | 3.03 | 7.50 | 2.37 | 2.57 | 3.74 | 1.93 |
| Λ | $\mathbf{v}_{\mathrm{yun}}$ | | 1.92 | 4.59 | 3.5 | 8.57 | 4.20 | 2.24 | 3.75 | 3.00 | 2.40 | 3.21 | 8.00 | 3.49 | 3.43 | 4.02 | 2.04 |
| М | Τ | | 0.1 | 0.17 | 0.40 | 0.35 | 0.10 | 0.25 | 0.24 | 0.20 | 0.30 | 0.19 | 0.10 | 0.35 | 0.35 | 0.24 | 0.10 |
| измеры, м | Ш | | 0.54 | 0.60 | 0.70 | 2.00 | 0.34 | 0.50 | 0.50 | 0.40 | 0.40 | 0.54 | 0.70 | 0.44 | 0.60 | 0.64 | 0.42 |
| $P_{\hat{c}}$ | Ц | | 0.68 | 0.78 | 1.40 | 3.00 | 0.42 | 0.56 | 0.90 | 0.60 | 0.72 | 0.61 | 0.80 | 1.22 | 1.20 | 0.99 | 0.67 |
| Š | зерна | | Д4 | Д9 | Д18 | Д21 | Д35 | Д40 | Д46 | Д47 | Д50 | Д51 | Д53 | Д56 | Д58 | Среднее | CO |

Окончание табл. 1

МОРФОЛОГИЯ И СОСТАВ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА...

+ Ав + Си)_{мес. §} × 1000), СО – стандартное отклонение, *P* – расстояние до коренного источника для каждого зерна рассчитано по формуле *P* = 1.2833 + (K_{ym1} ~ K_{ym1} × K_{ym1} × K_{ym1} × K_{ym1} × Gailleux, Tricart, 1959; Hérail et al., 1990). <п.о. – ниже предела обнаружения. Для зерен Д3, Д5, Д6, Д7, Д8, Д10, Д17, Д32, Д34, Д47 и Д49 средний химический состав в таблице не приводится так как эти зерна характеризустся неоднородным составом; особенности «ширину», Т – короткая ось, перпендикулярная двум предыдущим, по которой измеряли «толщину». К_{уш} – коэффициент удлинения равен отношению длины к толшине, K_{vur} – коэффициент уплошения равен (I + III) / ($2 \times T$), Q – средний размер зерна разен (I + III + T) / 3, IK – гидравлическая крупность, значение ГК рассчитано по палетке с учетом данных Q и K_{уш} по (Баранников, 2021), n – количество анализов, II – пробность (Au_{Mac. %} / (Au + состава этих зерен приведены в табл. 3, 4 и рис. 7, 8, 10.



Рис. 4. Частота встречаемости значения сферичности (*a*) и округлости (*б*) для зерен россыпного золота р. Дунитовой.

Fig. 4. Histgram of roundness (*a*) and sphericity (*b*) values for gold grains from placer deposit of the Dunitovaya River.



Рис. 5. Диаграмма в координатах сферичность – округлость для 58 зерен россыпного золота р. Дунитовой. Цифры в левом верхнем углу каждого квадрата соответствуют номерам изученных образцов, *n* – количество зерен.

Fig. 5. Diagram in coordinates sphericity – roundness for 58 gold grains from placer deposit of the Dunitovaya River. Numbers in the upper left corner of each square correspond to numbers of the studied samples, n – quantity of grains.



Рис. 6. Средние химические составы гомогенных зерен золота каплевидно-округлого (*a*), комковатого (*б*), уплощенно-комковатого (*в*) и пластинчатого (*г*) морфологических типов из россыпи р. Дунитовой в координатах Ag-Au-Cu (ат. %). Номера зерен соответствуют таковым в табл. 2.

Fig. 6. Average chemical compositions of homogeneous gold grains within drop-shaped-rounded (*a*), lumpy (δ), flattened-lumpy (*s*) and lamellar (*c*) morphological types from placer deposit of the Dunitovaya River in Ag-Au-Cu coordinates (at. %). Grain numbers correspond to those in Table. 2.

Минеральные ассоциации самородного золота и особенности их химического состава. По внутреннему строению изученные зерна золота подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Первые состоят из одного минерала, который характеризуется однородным химическим составом. Ко вторым нами отнесены зерна, состоящие из (1) нескольких минералов [например, электрума (Au, Ag), тетрааурикуприда (AuCu), аурикуприда (Cu₃Au)] или (2) электрума с сильно варьирующим составом (например, от Au-содержащего серебра до Ад-содержащего золота). Среди гомогенных по составу образцов доминируют природные Ag-Ag сплавы (44 из 47 зерен) над единичными зернами (обр. Д14, Д15, Д43) тетрааурикуприда (табл. 2, рис. 6, а, 6, б). Природные Аи-Ад сплавы содержат переменные концентрации золота (39.58-97.80 мас. %) и серебра (2.34-58.83 мас. %); для большинства зерен золота содержание меди не установлено (при пределе обнаружения в 100 ppm) или ее наличие варьирует в интервале от 0.01 до 1.84 мас. % (табл. 2). Данные природные сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов (рис. 6), что характерно для природных соединений в системе Аи-Ад (Спиридонов, 2010). В нескольких случаях краевые части образцов, образованные вторичными оторочками шириной 3–10 микрон, состоят из гипергенного самородного золота. Другие образцы представлены природными сплавами системы Аи-Ад-Си, где образцы Д20, Д39 и Д31 (табл. 2, рис. 6, б) характеризуются содержаниями Аu (82.66, 90.16 и 87.53 мас. %), Ад (14.90, 6.05 и 5.71 мас. % соответственно) и Си (2.46, 3.63 и 7.00 мас. % соответственно). Данные природные сплавы в формульном выражении могут быть представлены как Au_{0.70}Ag_{0.23}Cu_{0.07}Au_{0.80}Cu_{0.10}Ag_{0.10} и Au_{0.73}Cu_{0.18}Ag_{0.09}.

Пробность самородного золота для гомогенных по составу зерен варьирует в диапазоне от 637 до 974 (табл. 2). Для каплевидно-округлых зерен вариации и среднее значение пробности золота составляют соответственно 673–949 и 782±80, для комковатых – 637–962 и 821±113, для уплощенно-комковатых – 666–972 и 846±101, для пластинчатых – 638–956 и 821±101 (табл. 2). Таким образом, вариации пробности самородного золота для зерен различных морфологических разновидностей близки, с незначительным увеличением среднего значения пробности золота от каплевидно-округлых к уплощенно-комковатым зернам.

Из одиннадцати гетерогенных зерен самородного золота семь представлены каплевидно-округлыми разновидностями, два — комковатыми и по одному МАЛИЧ, ВОЙТИН



Рис. 7. Химические составы гетерогенных зерен золота комковатого (*a*), уплощенно-комковатого (*б*), пластинчатого (*в*) и каплевидно-округлого (*г*) морфологических типов из россыпи р. Дунитовой в координатах Ag-Au-Cu (ат. %). Номера зерен соответствуют таковым в табл. 2.

Fig. 7. Chemical compositions of heterogeneous gold grains from lumpy (*a*), flattened-lumpy (δ), lamellar (δ) and drop-shaped-rounded (*z*) morphological types from placer deposit of the Dunitovaya River in Ag-Au-Cu coordinates (at. %). Grain numbers correspond to those in Table. 2.

Таблица 3. Химический (мас. %) и Си-изотопный (δ^{65} Си) состав россыпного золота р. Дунитовой

| Table 3. Chemical | (wt %) and | Cu-isotope | $(\delta^{65}Cu)$ | data fo | or gold | grains | from | placer | deposit | of the |
|-------------------|------------|------------|-------------------|---------|---------|--------|------|--------|---------|--------|
| Dunitovaya River | | | | | | | | | | |

| № ан. | № образца, рисунок | Минеральная ассоциация, минерал | Au | Ag | Cu | Сумма | П | п | δ ⁶⁵ Cu |
|----------|--------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|--------|-----|----|--------------------|
| | | Электрум | 65.43 | 33.60 | 1.28 | 100.31 | 652 | 7 | |
| 1 | Д7, рис. 5, | Аурикуприд | 50.91 | 0.87 | 48.32 | 100.09 | 509 | 7 | _0.25 |
| 1 | 7, г, 8, а | Самородное золото | 98.33 | 0.33 | 1.57 | 100.23 | 981 | 2 | 0.25 |
| 2 | Д8, рис. 5, | Электрум | 48.47 | 51.25 | 0.38 | 100.10 | 484 | 4 | 0.11 |
| 2 | 7, а, 8, б | Тетрааурикуприд | 72.14 | 0.75 | 27.41 | 100.30 | 719 | 9 | 0.11 |
| 3 | Д14, рис. 6, б | Тетрааурикуприд | 74.66 | 1.25 | 23.79 | 99.70 | 749 | 13 | -0.59 |
| 4 | Д45, рис. 6, б | Электрум | 66.17 | 33.52 | 0.16 | 99.85 | 663 | 6 | 0.00 |
| 5 | Д53, рис. 6, <i>г</i> | Самородное золото | 88.00 | 10.41 | 1.85 | 100.26 | 878 | 11 | -0.45 |

Примечание. П – пробность; рассчитана по формуле (Au_{мас. %} / (Au + Ag + Cu)_{мас. %} × 1000); n – количество анализов.

зерну — уплощенно-комковатыми и пластинчатыми разновидностями. Особенности химического состава гетерогенных зерен золота представлены на рис. 7. Каплевидноокруглые зерна обладают наиболее разнообразным видовым составом минералов золота (например, Au-содержащее серебро (Ag, Au), электрум (Au, Ag), самородное золото Au, неназванный минерал Au₂Cu, тетрааурикуприд AuCu и аурикуприд Cu₃Au) (рис. 7, *г*). Комковатые зерна образованы Au-содержащим серебром (Ag, Au) и тетрааурикупридом (рис. 7, *a*), зерна золота уплощенно-комковатого и пластинчатого типа — Au-содержащим серебром, электрумом и самородным золотом (рис. 7, *б*, 7, *в*). Особенности их внутреннего строения и химического состава будут рассмотрены нами детально в другой публикации.



Рис. 8. Внутреннее строение гетерогенных зерен золота из россыпи р. Дунитовой: (*a*) обр. Д7, (*b*) обр. Д8. Точки с цифрами 1–29 — места проведения рентгеноспектральных микроанализов, соответствующие таковым номерам в табл. 4. (Au, Ag) — электрум, Au — самородное золото, AuCu — тетрааурикуприд, Cu₃Au — аурикуприд. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 8. Heterogeneous gold grains from placer deposit of the Dunitovaya River: (*a*) sample D7, (δ) sample D8. Points with numbers 1–29 denote areas of electron microprobe analyses (EMPA) corresponding to the same numbers in Table 4. (Au, Ag) – electrum, Au – native gold, AuCu – tetraauricupride, Cu₃Au – auricupride. BSE images.

Си-изотопные данные. Результаты изучения изотопного состава меди для минералов золота представлены в табл. 3. Гомогенные по составу зерна представлены электрумом (обр. Д45), самородным золотом (обр. Д53) и тетрааурикупридом (обр. Д14). Концентрация меди в электруме и самородном золоте изменяется в пределах 0.16–1.85 мас. % Сu; значения δ^{65} Cu для данных минералов находятся в диапазоне от -0.59 до -0.45% (табл. 3), Среднее содержание меди в образце тетрааурикуприда составляет 23.79±2.67 мас. %, значение δ^{65} Cu = $-0.30\pm0.14\%$ (табл. 3). Гетерогенные зерна (обр. Д7 и Д8) представлены минеральными ассоциациями самородного золота, электрума, тетрааурикуприда и аурикуприда (рис. 8, *a*, 8, *b*; табл. 4). В данных минералах содержание меди находится в диапазоне от 0.13-3.43 мас. % в электруме до 43.89–50.90 мас. % в аурикуприде; значения δ^{65} Cu для гетерогенных зерен золота варьируют от -0.25 до 0.11‰ (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генетические ограничения на происхождение минералов золота по морфометрическим и минералогическим данным

Форма зерен определяется их видом, сферичностью, степенью окатанности и характерными особенностями поверхности. Морфометрические параметры изученных зерен золота, обобщенные в табл. 2, позволили выявить следующие закономерности. Характер зависимости между крупностью золота и окатанностью характеризуется следующими параметрами: корреляционная зависимость между гидравлической крупностью и фракцией крупности слабая (коэффициент корреляции 0.45), между фракцией крупности и коэффициентом уплощенности – слабая (0.39), между **Таблица 4.** Представительные рентгеноспектральные микроанализы минералов золота из гетерогенных зерен Д7 и Д8 р. Дунитовой

| i de prejuiter de la de | |
|---|--------------|
| Table 4. Representative electron microprobe (WDS) analyses of gold minerals from comp D7 and D8 of the Dunitovaya River | osite grains |

| № анализа | Мине- рал | Аи, мас. % | Ад, мас. % | Си, мас. % | Сумма | П | Аи, ат. % | Ад, ат. % | Си, ат. % |
|--------------|---|---------------|---------------|---------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| | | 3 | ерно Д7 | (рис. 5, 7, | e, 8, a, 10, | <i>a</i>) | 1 | | |
| 1 | | 65.28 | 34.75 | 0.38 | 100.41 | 650 | 50.25 | 48.84 | 0.91 |
| 2 | | 67.48 | 30.19 | 2.39 | 100.06 | 674 | 51.90 | 42.40 | 5.70 |
| 3 | MV | 66.10 | 32.75 | 1.31 | 100.16 | 660 | 50.86 | 46.02 | 3.12 |
| 4 |] фгие | 67.59 | 29.77 | 3.43 | 100.79 | 671 | 50.98 | 41.00 | 8.02 |
| 5 | E E | 60.07 | 39.54 | 0.52 | 100.13 | 600 | 44.87 | 53.93 | 1.20 |
| 6 |] | 65.81 | 33.90 | 0.49 | 100.20 | 657 | 50.93 | 47.90 | 1.17 |
| 7 | Само- родное Аурикуприд золото | 65.69 | 34.33 | 0.41 | 100.43 | 654 | 50.67 | 48.35 | 0.98 |
| 8 | | 53.32 | 1.43 | 44.95 | 99.70 | 535 | 27.31 | 1.34 | 71.35 |
| 9 | | 49.29 | 0.55 | 50.78 | 100.62 | 490 | 23.74 | 0.48 | 75.78 |
| 10 | Гиdi | 50.64 | 0.73 | 48.74 | 100.11 | 506 | 24.94 | 0.66 | 74.40 |
| 11 | 4Kyr | 55.47 | 0.82 | 43.89 | 100.18 | 554 | 28.74 | 0.78 | 70.48 |
| 12 | Aypı | 48.50 | 0.51 | 50.90 | 99.91 | 485 | 23.41 | 0.45 | 76.14 |
| 13 | | 49.01 | 0.27 | 50.88 | 100.16 | 489 | 23.65 | 0.24 | 76.11 |
| 14 | | 50.12 | 1.77 | 48.08 | 99.97 | 501 | 24.76 | 1.60 | 73.64 |
| 15 | MO- HOC OTO | 98.23 | 0.13 | 2.39 | 100.75 | 975 | 92.78 | 0.22 | 7.00 |
| 16 | Сал род зол | 98.42 | 0.52 | 0.74 | 99.97 | 987 | 96.81 | 0.93 | 2.26 |
| | С т. т. 98.42 0.52 0.74 99.97 987 96.81 0.93 Зерно Д8 (рис. 5, 7, <i>a</i> , 8, <i>б</i> , 10, <i>б</i>) | | | | | | | | |
| 17 | × | 46.42 | 53.63 | 0.28 | 100.33 | 463 | 31.97 | 67.43 | 0.60 |
| 18 | Tpy | 50.58 | 49.27 | 0.43 | 100.28 | 504 | 35.65 | 63.41 | 0.94 |
| 19 | Элек | 47.94 | 52.22 | 0.13 | 100.29 | 478 | 33.36 | 66.36 | 0.28 |
| 20 | (1) | 48.95 | 49.89 | 0.66 | 99.50 | 492 | 34.45 | 64.11 | 1.44 |
| 21 | | 71.91 | 0.80 | 27.55 | 100.26 | 717 | 45.29 | 0.92 | 53.79 |
| 22 | | 71.69 | 0.81 | 27.50 | 100.00 | 717 | 45.26 | 0.93 | 53.81 |
| 23 | Тиd | 71.17 | 0.83 | 28.41 | 100.41 | 709 | 44.28 | 0.94 | 54.78 |
| 24 | куп | 72.43 | 0.67 | 27.43 | 100.53 | 720 | 45.65 | 0.77 | 53.58 |
| 25 | иdб | 72.60 | 0.46 | 27.09 | 100.15 | 725 | 46.12 | 0.53 | 53.35 |
| 26 | pa-e | 73.12 | 0.50 | 26.48 | 100.10 | 730 | 46.84 | 0.58 | 52.58 |
| 27 | Ter | 71.98 | 0.87 | 27.29 | 100.14 | 719 | 45.51 | 1.00 | 53.49 |
| 28 | | 72.43 | 1.09 | 26.95 | 100.47 | 721 | 45.86 | 1.26 | 52.88 |
| 29 | | 71.91 | 0.69 | 28.02 | 100.62 | 715 | 44.94 | 0.79 | 54.27 |

Примечание. П – пробность золота.



Рис. 9. Частоты значений расстояния (км) от коренного источника для зерен золота каплевидно-округлых (*a*), комковатых (*б*), уплощенно-комковатых (*в*) и пластинчатых (*г*) разновидностей из россыпи р. Дунитовой

Fig. 9. Histogram of transport distance values (km) from bedrock source for gold grains of drop-shaped-rounded (*a*), lumpy (δ), flattened-lumpy (*b*) and lamellar (*c*) varieties from placer deposit of the Dunitovaya River.

фракцией крупности и коэффициентом удлиненности — очень слабая (0.25). Большинство крупных зерен представлено комковатым и уплощенно-комковатым морфологическим типом, средних — всеми морфотипами, мелких — каплевидно-округлым и уплощенно-комковатым морфотипами, при этом в них отсутствуют зерна самородного золота пластинчатой формы. В целом наблюдается слабо выраженная тенденция увеличения степени окатанности с увеличением размера зерен.

В ряде исследований (Youngson, Craw, 1999; Hérail et al., 1990; Loen, 1995; Melchiorre et al., 2023) показано, что морфометрические показатели зерен золота могут быть использованы для определения дальности переноса от коренного источника, из которого они поступали в россыпь. Количественную оценку расстояния (Р) от коренного источника (в км) для каждого зерна рассчитывали по формуле $P = 1.2833 + (K_{\text{VILT}} - 0.57662) + (K_{\text{VILT}}^2 \times 0.31718)$, (Cailleux, Tricart, 1959; Hérail et al., 1990). При этом по рекомендации (Hérail et al., 1990) коэффициент уплощенности для зерен золота, чей размер превышал 1.25 мм, не был использован для определения расстояния от коренного источника; соответственно, эти зерна были исключены из выборки (табл. 2). Характер распределения значений дальности переноса (км) от коренного источника для зерен золота каплевидно-округлых (а), комковатых (б), уплощенно-комковатых (в) и пластинчатых (г) разновидностей показан на рис. 9. Каплевидно-округлые и комковатые зерна золота р. Дунитовой характеризуются идентичными средними значениями P, соответственно 3.5 ± 1.0 (*n* = 18) и 3.4 ± 0.8 (*n* = 10) км. Для уплощенно-комковатых разновидностей зерен золота среднее значение дальности переноса составило 4.7 км при стандартном отклонении 2.3 км (n = 11) км. При исключении двух наибольших значений (26.1 и 18.6 км) из выборки зерен пластинчатого морфологического типа среднее значение *Р* оказалось равным 6.2 км со стандартным отклонением 2.1 км (n = 9) (табл. 2).



Рис. 10. Состав полиминеральных ассоциаций зерен золота Д7 (*a*) и Д8 (*b*) из россыпи р. Дунитовой на диаграмме Au-Cu-Ag. На диаграмму нанесены изотермы тройного твердого раствора по экспериментальным данным (Дриц и др., 1979). Точки с цифрами 1–29 – места проведения рентгеноспектральных микроанализов, соответствующие таковым номерам в табл. 4.

Fig. 10. Au-Cu-Ag composition diagram (wt %) for gold minerals within heterogeneous grains D7 (*a*) and D8 (δ) from placer deposit of the Dunitovaya River. The diagram shows isotherms of a ternary solid solution based on experimental data (Dritz et al., 1979). Points with numbers 1–29 denote areas of EMP analyses corresponding to the same numbers in Table 4.

Полученные результаты демонстрируют тенденцию увеличения расстояния переноса уплощенно-комковатого и пластинчатого самородного золота по сравнению с комковатыми и каплевидно-комковатыми разновидностями. Отметим, что среднее значение пробности самородного золота имеет сходную тенденцию от каплевидно-округлых и комковатых разновидностей (782 и 822 соответственно) к уплощенно-комковатым (846). Кроме того, содержание меди характерно не для всех морфологических разновидностей золота, встречаясь преимущественно в каплевидно-округлых и комковатых зернах (рис. 6, 7). Учитывая незначительный характер переноса минералов россыпного золота (4-6 км) можно предположить, что различная морфология зерен золота отражает не столько характер переноса в водном потоке, сколько обусловлена разными коренными источниками и, возможно, условиями образования минералов золота. Другими словами, выявленные каплевидно-округлые, комковатые, уплощенно-комковатые и пластинчатые разновидности золота могут характеризовать различные этапы золотого минералообразования в породах Гулинского массива. Необходимо отметить, что оценка дальности переноса россыпного золота зависит от многих факторов (от химического состава самородного золота и воды, от временного интервала, в течение которого конкретная частица подвергалась переносу, от климатических условий и т.д.). Однако полученные данные о расстоянии перемещения россыпного золота р. Дунитовой, даже если признать их полуколичественными, весьма информативны для понимания потенциальных источников россыпного золота. С учетом геологической обстановки расположения русловых и террасовых отложений р. Дунитовой, мы полагаем, что главными источниками изученных морфологических разновидностей золота являлись породы Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса.

Первая находка самородного золота (размером около 20 микрон в поперечнике) из дунитов Гулинского массива охарактеризована в работе (Когарко, Сенин, 2011). Анализ состава золотой минерализации и минералов-узников в россыпном золоте

Гулинского массива позволил сделать вывод о длительном процессе формирования золотого оруденения массива (Сазонов и др., 2001; Малич и др., 2013; Рябчиков и др., 2016) – от высокотемпературной магматической (перовскит, бадделеит и др.) до низ-котемпературной гидротермальной стадии (галенит, гематит, хлорит и др.). Верхний температурный предел постмагматического рудообразования определялся формированием тетрааурикуприда (менее 410 °C, Okamoto et al., 1987). Однако для тетрааурикуприда и аурикуприда в составе гетерогенных зерен золота (обр. Д7 и Д8) из россыпи р. Дунитовой (рис. 10) можно предположить еще более низкотемпературные условия образования.

По данным исследования (Рябчиков и др., 2016) формирование зерен золота могло происходить как в высокомагнезиальных породах, так и в породах щелочных и карбонатитовых серий. Первые находки минералов золота из кальцит-доломитовых карбонатитов Южного карбонатитового штока (рис. 1) подтвердили это предположение (Malitch et al., 2024). Минералы золота размером от 200 до 1300 микрон в поперечнике представлены природными Аи-Ад сплавами с содержанием золота (69.64—88.57 мас. %) и серебра (11.73—30.83 мас. %) с низкими концентрациями меди (до 0.18 мас. %), которые преобладают над минералами системы Au-Cu-Ag – природными сплавами $Au_{0.74}Cu_{0.14}Ag_{0.12}$ и $Ag_{0.51}Au_{0.47}Cu_{0.02}$, тетрааурикупридом (AuCu) и аурикупридом (Cu₂Au). Для минералов золота характерна ранняя пентландит-троилитхалькопиритовая ассоциация, установленная в составе илиоморфных полифазных включений; более поздний галенит в составе субидиоморфных монофазных включений замещается церусситом (Malitch et al., 2024). Выявленное сходство минералов золота из кальцит-доломитовых карбонатитов с таковыми из россыпей Гулинского массива (Сазонов и др., 1994; 2001; Малич, 2021) свидетельствует о том, что в золотом рудообразовании значительная роль принадлежала производным ийолит-карбонатитового магматизма.

Генетические ограничения на происхождение минералов золота по Си-изотопным данным

С появлением многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MC-ICP-MS) (Marechal et al., 1999) стало возможно проводить изучение изотопной геохимии переходных металлов в природных системах. Изотопный состав меди (δ^{65} Cu) для «валовой силикатной Земли» (Bulk Silicate Earth (BSE); т.е., мантии и коры), составляющий $0.06 \pm 0.20\%$ (Liu et al., 2015), базируется на представительной выборке мантийных перидотитов, коматиитов, базальтов срединно-океанических хребтов (MORB), базальтов океанических островов (OIB). Аналогичные или даже более узкие диапазоны значения величины δ^{65} Си были зарегистрированы в мантийных перидотитах (от 0.0 до 0.18%, Ben Othman et al., 2006), базальтах (от -0.10 до -0.03%, Luck et al., 2003) и гранитах [от -0.46 до 1.51%, с основным кластером в пределах от -0.14 до $\leq 0.25\%$ и средним δ^{65} Cu 0.01 ± 0.30‰ (n = 30), при исключении двух образцов, выходящих за пределы кластера основных данных (Li et al., 2009)]. В ранее опубликованной работе (Graham et al., 2004) показано, что окислительно-восстановительные реакции играют важную роль при фракционировании изотопов Си при низких температурах. В общем случае вариации изотопного состава меди в первичных и вторичных Си-содержащих минералах могут быть обусловлены фракционированием между различными сложными соединениями в растворе (Maréchal, Albarède, 2002) или связаны с влиянием изотопно различных флюидов при гидротермальных процессах (Graham et al., 2004).

Возможность использования изотопного состава меди с целью идентификации источника рудного вещества самородного золота была впервые апробирована (Melchiorre et al., 2023) на россыпных месторождениях в районе Ла Чолла (La Cholla) в штате Аризона (США). В данном исследовании было установлено различие изотопного состава меди для угловато-уплощенных и равномернозернистых разновидностей самородного золота (δ^{65} Cu 0.54 \pm 0.22‰ и 2.8 \pm 1.0‰ соответственно). По мнению Е.Б. Мелчиорри с соавторами (Melchiorre et al., 2023), более низкие значения изотопного состава меди для золота угловато-уплощенной формы отражают их первичную характеристику, тогда как образование золота кристаллического облика обусловлено изотопно-тяжелым составом меди гидротермального флюида, который был унаследован при образовании золота данного типа.

Первые данные по изотопному составу меди для золота из различных морфологических типов р. Дунитовой характеризуются близкими значениями δ^{65} Си в диапазоне от -0.59 до 0.11% (δ^{65} Си среднее = $-0.30\pm0.23\%$, n = 5), что сходно с таковыми для образцов железистой платины Гулинского и Нижнетагильского массивов [δ^{65} Си среднее = $-0.03\pm0.23\%$, $u -0.26\pm0.12\%$ соответственно (Малич и др., 2024)], а также изоферроплатины Светлоборского массива [δ^{65} Си среднее = $-0.05\pm0.20\%$ (Малич и др., 2024)]. Отметим, что значения δ^{65} Си близкие к 0% типичны для высокотемпературных Си-содержащих минералов (Larson et al., 2003). В данном контексте, значения δ^{65} Си для изученных образцов различных морфологических типов россыпного золота р. Дунитовой свидетельствуют в пользу их происхождении из примитивного источника рудного вещества. Таким образом, характер вариаций изотопного состава меди в минералах золота может быть использован в качестве дополнительного маркера, позволяющего по-новому охарактеризовать условия формирования золотой минерализации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере россыпного золота р. Дунитовой в пределах Гулинского массива ультраосновных и щелочных пород с карбонатитами Маймеча-Котуйской провинции охарактеризованы морфологические, химические и изотопно-геохимические параметры золотой минерализации. При проведении исследований был использован комплексный подход с привлечением морфометрического анализа, рентгеноспектрального микроанализа и Си-изотопно-геохимического метода анализа.

По морфологии зерна самородного золота были подразделены на каплевидноокруглые, комковатые, уплощенно-комковатые и пластинчатые разновидности; определены их основные морфометрические параметры (длина, ширина и толщина, коэффициент уплощенности, коэффициент удлиненности, средний размер, гидравлическая крупность), среднестатистические характеристики химического состава. Показано морфологическое разнообразие зерен золота в координатах сферичность – округлость. Наибольшим распространением обладают средневытянутые зерна (с коэффициентом сферичности 0.5), которые при этом слабо-, средне-, хорошоили сильноокатаны (с коэффициентом округлости соответственно 0.3, 0.5, 0.7 и 0.9).

По внутреннему строению изученные зерна самородного золота подразделяются на гомогенные и гетерогенные. Первые состоят из одного минерала, который характеризуется однородным химическим составом. Ко вторым нами отнесены зерна, (1) содержащие несколько минералов (например, электрум, тетрааурикприд, аурикуприд) или (2) состоящие из электрума с сильно варьирующим составом (от Au-содержащего серебра до Ag-содержащего золота). Среди гомогенных по составу образцов доминируют природные Ag-Ag сплавы над единичными зернами тетрааурикуприда (AuCu). Гетерогенные зерна представлены минеральными ассоциациями самородного золота, электрума, тетрааурикуприда и аурикуприда. Содержание меди характерно преимущественно для каплевидно-округлых и комковатых зернен золота. Выявлено, что среднее значение пробности и среднее расстояние переноса россыпного золота от

коренного источника увеличивается от каплевидно-округлых и комковатых разновидностей к уплощенно-комковатым и пластинчатым. Первые данные по изотопному составу меди для самородного золота из различных морфологических типов р. Дунитовой характеризуются близкими значениями δ^{65} Си в диапазоне от -0.59до 0.11% (δ^{65} Си среднее = $-0.30\pm0.23\%$, n = 5), что свидетельствует об их происхождении из примитивного источника рудного вещества.

Учитывая незначительный характер переноса минералов россыпного золота (4-6 км) мы полагаем, что различная морфология зерен золота отражает не только характер переноса в водном потоке, но также обусловлена разными коренными источниками и, возможно, различными условиями образования минералов золота. С учетом геологической обстановки расположения русловых и террасовых отложений р. Дунитовой и незначительного характера переноса россыпного золота, главными источниками изученных морфологических разновидностей золота являлись породы Маймеча-Котуйского ийолит-карбонатитового комплекса.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 122022600107-1). Авторы признательны В.А. Булатову, Т.Г. Окуневой, Н.Г. Солошенко и Н.С. Чебыкину за помощь при проведении минералогических и изотопных аналитических работ, а также М.М. Гончарову, Г.Г. Лопатину и Н.Г. Науменко за многолетнее сотрудничество и возможность изучения благороднометальной минерализации Маймеча-Котуйской провинции. Авторы благодарны анонимным рецензентам за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Баданина И.Ю., Малич К.Н., Гончаров М.М., Туганова Е.В. Благороднометальные россыпи Гулинского массива (север Сибирской платформы): новые данные о необычных минеральных ассоциациях золота и платиноидов // Материалы Всероссийской конференции «Самородное золото: типоморфизм минеральных ассоциаций, условия образования месторождений, задачи прикладных исследований». Москва: ИГЕМ РАН, **2010**. Т. 1. С. 56–58.

Балмасова Е.А., Смольская Л.С., Лопатина Л.А., Лопатин Г.Г., Лазаренков В.Г., Малич К.Н. Самородный осмий и иридосмин Гулинского массива // Докл. АН. **1992**. Т. 323. № 4. С. 748–751.

Баранников А.Г. О цифровизации параметров частиц самородного золота при изучении россыпей и шлихо-минералогических исследованиях // Известия УГГУ. **2021**. Вып. 2(62). С. 60–72.

Дриц М.Е, Бочвар Н.Р., Гузей Л.С., Лысова Е.В., Падежнова Е.М., Рохлин Л.Л., Туркина Н.И. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / отв. ред. Абрикосов Н.Х. Москва: Наука, **1979**. 248 с.

Егоров Л.С. Ийолит-карбонатитовый плутонизм (на примере маймеча-котуйского комплекса Полярной Сибири). Л.: Недра, **1991**. 260 с.

Когарко Л.Н., Сенин В.Г. Первая находка золота в коренных породах Гулинского массива (Полярная Сибирь) // Докл. АН. **2011**. Т. 441. № 1. С. 81–82.

Лопатин Г.Г. К открытию россыпей благородных металлов в Маймеча-Котуйской провинции / Очерки по истории открытий минеральных богатств Таймыра (отв. ред. Самойлов А.Г.). Новосибирск: Издательство Новосибирского университета, филиал «Гео» Издательства СО РАН, **2001**. С. 156–158.

Малич К.Н. Платиноиды клинопироксенит-дунитовых массивов Восточной Сибири (геохимия, минералогия, генезис). Санкт-Петербург: Санкт-Петербургская картографическая фабрика ВСЕГЕИ, **1999**. 296 с.

Малич К.Н. Комплексные платинометальные месторождения Полярной Сибири (состав, источники вещества и условия образования): дис. ... докт. г.-м. наук, Новосибирск, **2022**. 269 с.

Малич К.Н., Лопатин Г.Г. Геология и формационная принадлежность ультрамафитов Гулинского интрузива / Недра Таймыра. **1997а**. Вып. 2. С. 86–103.

Малич К.Н., Лопатин Г.Г. Новые данные о металлогении уникального Гулинского клинопироксенит-дунитового массива (Северная Сибирь, Россия) // Геол. рудн. месторожд. **19976**. Т. 39. № 3. С. 247–257.

Малич К.Н., Рудашевский Н.С. О коренной минерализации платиноидов хромититов Гулинского массива // Докл. АН. **1992.** Т. 325. № 5. С. 1026–1029.

Малич К.Н., Баданина И.Ю., Гончаров М.М., Лопатин Г.Г., Науменко Н.Г., Туганова Е.В. Маймеча-Котуйский регион – новая платинометальная провинция России // Докл.АН. **1996**. Т. 348. № 2. С. 232–235.

Малич К.Н., Малич Н.С., Симонов О.Н., Лопатин Г.Г., Науменко Н.Г. Иридиево-осмиевые россыпи Маймеча-Котуйской провинции — новый российский источник тугоплавких платиноидов // Отечественная геология. **1998**. № 3. С. 30-35.

Малич К.Н., Сорохтина Н.В., Баданина И.Ю., Кононкова Н.Н. О коренных источниках благороднометальных россыпей Гулинского массива (Полярная Сибирь): новые минералогические данные // Доклады АН. **2013**. Т. 451. № 1. С. 87–89.

Малич К.Н., Пухтель И.С., Баданина И.Ю., Вотяков С.Л., Солошенко Н.Г., Белоусова Е.А., Веливецкая Т.А., Иенатьев А.В. Источники рудного вещества платинометалльных месторождений Полярной Сибири и Среднего Урала по данным радиогенных (Re-Os, Pt-Os) и стабильных (Cu, S) изотопных систем. Геология и геофизика // **2024**б. Т. 65. № 3. С. 401–426.

Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н., Сазонов А.М., Кононкова Н.Н. Условия формирования золоторудной минерализации в щелочно-ультраосновных магматических комплексах // Доклады АН. 2016. Т. 468. № 6. С. 680–683.

Сазонов А.М., Романовский А.Э., Гринев О.М., Лаврентьев Ю.Г., Майорова О.Н., Поспелова Л.Н. Благороднометальная минерализация Гулинской интрузии (Сибирская платформа) // Геология и геофизика. **1994**. Т. 35. № 9. С. 51–65.

Сазонов А.М., Звягина Е.А., Леонтьев С.И., Гертнер И.Ф., Краснова Т.С., Колмаков Ю.В., Панина Л.И., Чернышов А.И., Макеев С.М. Платиноносносные щелочно-ультраосновные интрузии Полярной Сибири. Томск: изд. ЦНТИ, **2001**. 510 с.

Сорохтина Н.В., Когарко Л.Н., Зайцев В.А., Кононкова Н.Н., Асавин А.М. Сульфидные ассоциации карбонатитов и фоскоритов Гулинского массива (Полярная Сибирь) и их перспективность на благородные металлы // Геохимия. **2019**. Т. 64. № 11. С. 1111–1132.

Спиридонов Э.М. Обзор минералогии золота в ведущих типах Аи минерализации / Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов (Труды Всероссийской (с международным участием) научной конференции, посвященной 80-летию Кольского НЦ РАН. Апатиты, 26-29 сентября 2010 г.). Апатиты: изд. К&М, **2010**. С. 143–171.

Morphology and Composition of Gold Minerals from the Placer Deposit of Dunitovaya River (Maimecha-Kotui Province, Polar Siberia)

K. N. Malitch, A. A. Voitin

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch RAS, Ekaterinburg, Russia e-mail: dunite@yandex.ru

Complex gold-iridium-osmium placer deposits are associated with the Guli massif of ultramafic, alkaline rocks and carbonatites within the Maimecha-Kotui province in the northern part of the Siberian Platform. Unlike natural Os-Ir alloys, which are genetically related to ultramafic rocks, the bedrock source of gold remains controversial. We report, for the first time, morphological and compositional features of gold mineralization from the Quaternary deposits of the Dunitovaya River in the southern part of the Guli massif. According to the morphology, gold grains are subdivided into drop-shaped-rounded, lumpy, flattened-lumpy and lamellar varieties; their main morphometric parameters, gold fineness and average statistical characteristics of the chemical composition are presented. Based on their internal structure, the studied gold grains are subdivided into homogeneous, consisting predominantly of electrum of homogeneous composition,

and heterogeneous, containing (1) several minerals (e.g., electrum, tetra-auricupride, auricupride) or (2) formed by electrum with a highly variable composition (i.e., from Au-bearing silver to Ag-bearing gold). The first copper isotopic data for gold grains from various morphological types of the Dunitovaya River are characterized by similar δ^{65} Cu values in the range from -0.59 to 0.11% (δ^{65} Cu average = $-0.30\pm0.23\%$, n = 5), which is in favor of a primitive source of ore matter. Taking into account the geological background of the location of channel and terrace deposits of the Dunitovaya River, the insignificant character of the transfer for placer gold (4–6 km), and the similarity of gold minerals from the Dunitovaya River with gold minerals from calcite carbonatite, we propose that the main bedrock sources of the studied morphological varieties of gold were the rocks of the Maimecha-Kotui ijolite-carbonatite complex.

Keywords: morphology, morphometric parameters, native gold, Cu-isotopic composition, carbonatite, placer deposit of the Dunitovaya River, bedrock sources, Guli massif, Maimecha-Kotui Province, Polar Siberia

REFERENCES

Badanina I.Yu., Malitch K.N., Goncharov M.M., Tuganova E.V. Precious metal placers of the Gulinsky massif (north of the Siberian platform): new data on unusual mineral associations of gold and platinum group metals. In: Mat. All-Rus. conf. "Native gold: typomorphism of mineral associations, conditions for the formation of deposits, problems of applied research" Moscow: IGEM RAS, 2010. Vol. 1. P. 56–58.

Balmasova Y.A., Smol'skaya L.S., Lopatina L.A., Lopatin G.G., Lazarenkov V.G., Malitch K.N. Native osmium and iridosmine from the Guli massif. Doklady Earth Sci. **1992**. Vol. 325. N 5. P. 154–157 (*in Russian*).

Barannikov A.G. About the digitalization of the parameters of native gold particles in the study of placers and schlich-mineralogical studies. *Proc. Ural State Mining Univ.* **2021**. N 2(62). P. 60–72 . (*in Russian*). DOI: 10.21440/2307-2091-2021-2-60-72

Ben Othman D., Luck J.M., Bodinier J.L., Arndt N.T., Albarede F. Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle. Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70 (18 suppl. 1). P. A46.

Cailleux A., Tricart J. Introduction to the study of sand and pebbles. Paris: Cent. Doc. Univ., **1959**. Vol. 3. 364 p.

Drits M.E., Bochvar N.R., Guzei L.S., Lysova E.V., Padezhnova E.M., Rokhlin L.L., Turkina N.I. Binary and multicomponent copper-based systems: Handbook (Abrikosov N.Kh., ed.). Moscow: Nauka, **1979**. 248 p. (*in Russian*).

Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., O'Reilly S.Y. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 207. P. 147–169.

Hérail G., Fornari M., Viscarra G., Miranda V. Morphological and chemical evolution of gold grains during the formation of a polygenic fluviatile placer: the Mio-Pleistocene Tipuani placer example (Andes, Bolivia). *Chronicle of Mining Res.* **1990**. Vol. 500. P. 41–49.

Egorov L.S. Ijolite-carbonatite plutonism (the Maimecha-Kotui Complex of Polar Siberia as an example). Leningrad: Nedra, **1991**. 260 p. (*in Russian*).

Kogarko L.N., Senin V.G. The first find of native gold in parent rocks of the Gulinskii Massif (Polar Siberia). *Dokl. Earth Sci.* **2011**. Vol. 441. N 1. P. 1512–1513.

Kogarko L.N., Kononova V.A., Orlova M.P., Wooley A.R. Alkaline rocks and carbonatites of the world. Part 2: Former USSR. London, UK: Chapman and Hall, **1995**. 226 p.

Krumbein W., Sloss L. Stratigraphy and Sedimentation. 2nd Edition. San Francisco: W.H. Freeman and Co., **1963**. 660 p.

Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z.S., Gaspar M., Meinert L.D. Copper-isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chem. Geol. 2003. Vol. 201. N 3–4. P. 337–350.

Li W.-Q., Jackson S.E., Pearson N.J., Alard O., Chappell B.W. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chem. Geol.* **2009**. Vol. 258. P. 38–49.

Liu S.-A., Huang J., Liu J., Wörner G., Yang W., Tang Y.-J., Chen Y., Tang L., Zheng J., Li S. Copper isotopic composition of the silicate Earth. Earth Planet. Sci. Lett. **2015**. Vol. 427. P. 95–103.

Luck J.-M., Ben Othman D., Albarede F. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2005**. Vol. 69. P. 5351–5363.

Loen J.S. Use of placer gold characteristics to locate bedrock gold mineralization. *Expl. Mining Geol.* **1995**. Vol. 4. P. 335–339.

Lopatin G.G. About the discovery of noble-metal placers in the Maimecha-Kotui province. In: *Feature articles about the history of discoveries of mineral wealth of Taimyr* (Samoilov A.G. ed.). Novosibirsk: Novosibirsk University, **2001**. P. 156–158 (*in Russian*).

Malitch K.N. Platinum-group elements in clinopyroxenite-dunite massifs of the Eastern Siberia (geochemistry, mineralogy, genesis). Saint Petersburg: Saint Petersburg Cartographic Factory VSEGEI, **1999**. 296 p. (*in Russian*).

Malitch K.N. Complex PGE deposits of the Polar Siberia (composition, sources and conditions of Formation). Habil. Dr. thesis. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2022**. 269 p. (*in Russian*).

Malitch K.N., Lopatin G.G. Geology and petrographic association of ultramafites of the Guli intrusion. In: Resources of Taimyr (Simonov O.N., Malitch N.S., eds.). Norilsk: VSEGEI Press, **1997a**. N 2. P. 86–103 *(in Russian)*.

Malitch K.N., Lopatin G.G. New data on the metallogeny of the unique Guli clinopyroxenite-dunite Massif, Northern Siberia, Russia. *Geol. Ore Deposites.* **1997b.** Vol. 39. N 3. P. 209–218.

Malitch K.N., Rudashevskiy N.S. Bedrock platinum-metal mineralization in chromitite of the Guli Massif. *Doklady Earth Sci.* **1992**. Vol. 327. N 8. P. 165–169.

Malitch K.N., Badanina I.Yu., Goncharov M.M., Lopatin G.G., Naumenko N.G., Tuganova E.V. The Maimecha-Kotui Region: a new platinum province in Russia. *Doklady Earth Sci.* **1996**. Vol. 348. N 4. P. 574–577.

Malitch K.N., Malitch N.S., Simonov O.N., Lopatin G.G., Naumenko N.G. Iridium-osmium placers of the Maimecha-Kotuy province – the new Russian source for refractory platinum-group elements. *Native Geol.* **1998.** N 3. P. 30–34 (*in Russian*).

Malitch K.N., Auge T., Badanina I.Yu., Goncharov M.M., Junk S.A., Pernicka E. Os-rich nuggets from Au-PGE placers of the Maimecha-Kotui Province, Russia: a multidisciplinary study. *Miner. Petrol.* **2002**. Vol. 76. P. 121–148.

Malitch K.N., Sorokhtina N.V., Badanina I.Yu., Kononkova N.N. Parent sources of noble-metal placers of the Guli massif (Polar Siberia): new mineralogical data. *Dokl. Earth Sci.* **2013**. Vol. 451. N. 1. P. 743–745.

Malitch K.N., Lipenkov G.V., Ozornin D.A., Naumov M.V., Badanina I.Yu, Bulatov V.A., Voitin A.A. Gold mineralization from calcite-dolomite carbonatite of the Guli massif (Maimecha-Kotui province, Polar Siberia): first results. Dokl. Earth Sci. 2024a. Vol. 519. N 1. P. 1899–1905.

Malitch K.N., Puchtel I.S., Badanina I.Yu., Votyakov S.L., Soloshenko N.G., Belousova E.A., Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V. Sources of ore material in the platinum-group element deposits of Polar Siberia and the Middle Urals based on the data from radiogenic (Re-Os, Pt-Os) and stable (Cu, S) isotopes. *Russian Geol. Geophys.* **2024b.** Vol. 65. N 3. P 366–387.

Maréchal C., Albarède F. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 1499–1509.

Maréchal C., Telouk P., Albarede F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.* **1999**. Vol. 156. P. 251–273.

Melchiorre E.B., Mathur R., Kamenov G., Paredes J. Geochemical overprinting and secondary placer crystal formation in the La Cholla District, Quartzsite, Arizona, USA: evidence from copper isotopes, morphology, and trace elements. *Minerals.* **2023**. Vol. 13. Paper 1444.

Okamoto H., Chakrabarti D.J., Laughlin D.E., Massalski T.B. The Au-Cu (Gold-Copper) system. J. Phase Equilibria. 1987. Vol. 8. N 5. P. 454–474.

Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaya M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC ICP-MS using the AG MP-1 resin. *Geodynamics & Tectonophysics.* **2022.** Vol. 13(2s). 0615.

Ryabchikov I.D., Kogarko L.N., Sazonov A.M., Kononkova N.N. Formation of gold mineralization in ultramafic alkalic magmatic complexes. *Dokl. Earth Sci.* **2016**. Vol. 468. N 2. P. 623–625.

Sazonov A.M., Romanovsky A.E., Grinev O.M., Mayorova O.N., Pospelova L.N. Precious-metal mineralization of the Guli intrusion. Russian. Geol. Geophys. 1994, Vol. 35. N 9. P. 51–65 (in Russian).

Sazonov A.M., Zvyagina E.A., Leontyev S.I., Gertner I.F., Krasnova T.S., Kolmakov Yu.V., Panina L.I., Chernyshov A.I., Makeev S.M. Platinum-bearing alkaline-ultrabasic intrusions of Polar Siberia. Tomsk: CNTI Press, **2001**. 510 p. (*in Russian*).

Sazonov A.M., Romanovsky A.E., Gertner I.F., Zvyagina E.A., Krasnova T.S., Grinev O.M., Silyanov S.A., Kolmakov Yu.V. Genesis of precious metal mineralization in intrusions of ultramafic, alkaline rocks and carbonatites in the north of the Siberian Platform. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. Paper 354.

Sorokhtina N.V., Kogarko L.N., Zaitsev V.A., Kononkova N.N., Asavin A.M. Sulfide mineralization in the carbonatites and phoscorites of the Guli Massif (Polar Siberia), and their noble-metal potential. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 64. N 11. P. 1125–1146.

Spiridonov E.M. Review of gold mineralogy in the leading types of Au mineralization. In: Gold of the Kola Peninsula and adjacent regions (Proc.All-Russ. sci. conf. dedicated to the 80th anniv. of the Kola Scientific Centre of the RAS. Apatity, September 26–29, 2010) (ed. Yu.L. Voitekhovsky). Apatity: K&M Press, **2010**. P. 143–171 (*in Russian*).

Youngson J.H., Craw D. Variation in placer style, gold morphology, and gold particle behavior down gravel bed-load rivers: an example from the Shotover/Arrow-Kawarau-Clutha River System, Otago, New Zealand. *Econ. Geol.* **1999**. Vol. 94. P. 615–634.

— НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ —

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ. LXXVIII

© 2024 г. Д. чл. В. Н. Смольянинова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия *e-mail: smolvernik@yandex.ru

> Поступила в редакцию 21.05.2024 После доработки 21.05.2024 Принята к публикации 17.06.2024

Представлен обзор новых минералов, опубликованных в 2023 г. Для каждого минерала приведены: кристаллохимическая формула, параметры кристаллической структуры, главные физические свойства, химический состав, место находки, этимология названия, ссылка на первую публикацию о нем. Всего в обзоре приводятся данные для 102 минералов, утвержденных ММА. Кроме того, приводятся ссылки на публикации, посвященные вопросам классификации и номенклатуры минералов, уточнения состава и структуры уже известных минеральных видов.

Ключевые слова: новые минералы, обзор, классификация

DOI: 10.31857/S0869605524060023, EDN: NWPWGL

ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

1. Сидоровит (sidorovite) — PtFe₃. Куб.с. Pm3m. a = 3.725. Z = 1. Кристаллы до 5 мкм, сросшиеся с тетраферроплатиной, окаймленные изферроплатиной. Непрозрачный. Бл. метал. Плотн. 11.815 (выч.). Хим. (м.з., EDS, средн. из 3 опр.): Fe 43.76, Pt 54.72, Cu 0.92, Ni 0.41, сумма 99.81. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.711(48)(100), 2.161(100)(111), 1.871(36)(200), 1.673(27)(210), 1.323(22)(220), 1.248(<10)(300). В тяжелой фракции россыпи реки Снеговая, Корякское нагорье (Россия). Назван в честь русского геолога Сидорова Евгения Геннадиевича (Sidorov Evgeniy Gennaievich, 1955–2021). *Киtyrev A. Mcdonald A.M, Татига N., Cabri L.J., Tolstykh N., Pekov I.V.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 5, p. 1021–1030.

2. Дрикопит (driekopite) — PtBi. Гекс.с. $P6_3/mmc. a = 4.1993, c = 5.6194Å. Z = 2. Голотипные зерна до 22×13 мкм. В сложном агрегате до 120 мкм, состоящем из ядра изоферроплатины и холлингуортита, обрастающего смесью дрикопита, висмутсодержащего геверсита, инсизваита, соболевскита, возможно, татьянаита, нового минерала андреесломбаардита (andrieslombaardite) и сам. осмия. Плотн. 12.91 (выч.). В отр. св. слегка оранжевый. Двуотражение среднее до сильного от светло-желтого до коричневато-желтого. <math>R_{max}$ и R_{min} на воздухе (%): 55.7 и 49.7 при 470 нм, 62.0 и 56.2 при 546, 66.8 и 59.4 при 589, 69.0 и 62.6 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): S 0.04, Fe 0.13, As 0.39, Pd 10.32, Sn 0.79, Sb 15.40, Pt 38.98, Pb 0.47, Bi 33.88, сумма 100.40. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.1011(<u>5</u>5)(101), 2.2195(81)(102), 2.1666(100)(210), 1.5502(36)(202), 1.2607(49)(312), 1.1616(23)(214). В концентрате из платиновой трубки

м-ния Дрикоп, комплекс Бушвельд (ЮАР). *McDonald A.M., Cabri L.J., Tamura N., Melcher F., Vymazalová A.V.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 3, p. 537–547.

СИЛИЦИДЫ, ФОСФИДЫ

3. Перриит (perryite) – (Ni,Fe)₁₆PSi₅. Триг.с. $R\overline{3}c. a = 6.6525, c = 37.998Å. Z = 6. Прямоугольные сетки до 30–100 мкм тонких ламелей, уплощенных по {001} шириной до 10 мкм, пронизывающих <math>\alpha$ -(Fe,Ni) метал. матрицу. В отр. свете желтоватокремовый. Плеохроизм отчетливый в кремоватых тонах. Анизотропия слабая. Плотн. 7.563 (выч.). Хим. (м.з., средн. из 11 опр.): Ni 70.89, Fe 13.34, Co 0.04, Si 12.01, P 3.40, сумма 99.68. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.620(14)(119), 2.300(13)(0.2.10), 2.180(22) (211), 2.019(100)(1.1.15), 1.980(27)(128), 1.925(62)(300). В обрите Маунт-Эджертон (Зап. Австралия) с α -(Fe,Ni) и шрейберзитом. Установлен также в метеоритах Horse Creek, шт Колорадо (США), Коta-Коta (Южный Оман) и Norton County, шт. Канзас (США). Назван в честь американского знатока метеоритов Стюарта Перри (Stuart H. Perry, 1874–1957). Britvin S.N., Krivovichev S.V., Vereshchagin O.S., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V., Krzhizhanovskaya M.G., Lozhkin M.S., Obolonskaya E.V., Kopylova Y.O. J.Geosci. 2023, vol. 66, n 4, p. 189–198.

4. Вэньцзиит (wenjiite) — $Ti_{10}(Si,P,\Box)_7$. Гекс.с. $P6_3/mcm. a = 7.30, c = 5.09Å. Z = 1.$ Изоструктурен с цзифенгитом, мавляновитом, синт. Ti_5Si_3 и $Ti_5P_{3.15}$. Сфероиды до 20 мкм, ламели до 100 мкм. Для синт. аналога — серебристо-серый, бл. метал., тв. 6.5. Плотн. 4.762 (выч.). Хим. для сфероида (м.з., EDX, средн. из 4 опр., норм.): Si 21.67, P 6.24, Ti 66.39, V 1.37, Cr 2.20, Mn 0.97, Fe 1.17, сумма 100.01. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.55(10.52)(002), 2.39(31.33)(210), 2.36(16.77)(102), 2.16(100.00) (211), 2.11(38.90)(300), 2.09(80.22)(112). В корунде в хромититовом рудном теле Cr-11 (типовое), офиолитовый комплекс Луобуса, Тибет (Китай) с баденчжуитом, канцзиньлаитом, чжициньитом, К-содержащим дмиштейнбергитподобным минералом, дельталюмитом, цзинсуйитом, осборнит-хамрабаевитом. Назван в честь китайского геолога Бай Вэньцзи (Bai Wenji, 1935–2019). *Xiong F., Xu X., Mugnaioli E., Gemmi M., Wirth R., Yang J., Grew E.S.* Amer.Miner. 2023, vol. 108, n 1, p. 197–210.

5. Канцзиньлаит (kangjinlaite) – $Ti_{11}(Si,P)_{10}$. Тетр.с. *I4/mmm. a* = 9.4, *c* = 13.5Å. Z = 4. Изоструктурен с синт. Ho₁₁Ge₁₀. Сфероиды до 20 мкм. Синт. аналога нет. Плотн. 4.538 (выч.). Хим. (м.з., EDX, средн. из 4 опр., норм.): Si 25.56, P 9.68, Ti 62.35, V 0.21, Cr 0.83, Mn 0.42, Fe 0.95, сумма 100. Рентгенограмма (интенс. л.): 2.35(35.35) (400), 2.27(84.51)(215), 2.26(100.00)(323), 2.23(33.44)(314), 2.22(39.93)(402), 2.22(63.48) (330), 2.05(36.68)(305). В корунде в хромититовом рудном теле Cr-11, офиолитовый комплекс Луобуса, Тибет (Китай) с баденчжуитом, вэньцзиитом, чжициньитом, К-содержащим дмиштейнбергитподобным минералом. Название по району Каньцзиньла, где находится хромититовое тело Cr-11. *Xiong F., Xu X., Mugnaioli E., Gemmi M., Wirth R., Yang J., Grew E.S.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 1, p. 197–210.

СУЛЬФИДЫ, СУЛЬФОСОЛИ, СЕЛЕНИДЫ

6. Вранчицеит (vrančiceite) — $Cu_{10}Hg_3S_8$. Трикл.с. *P*1. *a* = 7.9681, *b* = 9.7452, *c* = 10.0710Å, α = 77.759°, β = 76.990°, γ = 79.422°. *Z* = 2. Ангедральные зерна до 100 мкм. Непрозрачный. Черный. Бл. метал. Тв. предположительно 2 3 . Плотн. 6.652 (выч.). R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 33.6 и 31.2 при 470 нм, 33.9 и 30.6 при 546, 33.1 и 30.0 при 589, 32.1 и 29.1 при 650 нм. Хим. (м.з., средн. из 6 опр.): Cu 43.87, Ag 0.06, Hg 39.24, Sb 0.05, Bi 0.09, S 17.49, сумма 100.80. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.354(76)(201), 3.111(68)(222), 2.833(100)(213), 2.733(93)(231), 2.705(76)(221), 2.647(71)(212). В кальцитовом прожилке на м-нии Вранчице, Богемия (Чехия) с киноварью, джарлеитом, галенитом и гедифаном. Назван по месту находки. Sejkora J., Biagioni C., Škácha P., Mauro, D. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 670–678.

7. Аргентополибазит (argentopolybasite) – $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ – гр. полибазита. Триг.с. *Р*321. *a* = 15.0646, *c* = 12.2552Å. *Z* = 2. Отдельные хорошо оформленные (псевдо)гексагональные кристаллы до 4 мм, их агрегаты до 5 мм. Цв. темно-серый до черного. Непрозрачный. Черта черная. Бл. метал. Тв. ~3. Очень хрупкий. Изл. раков. Плотн. 6.403 (выч.). В отр. св. серый. Плеохроизм слабый. Анизотропия умеренная в слабо-зеленоватых и зелено-голубых тонах. R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 31.0 и 30.3 при 470 нм, 29.3 и 28.8 при 546, 28.6 и 28.1 при 589, 27.8 и 27.4 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): Ag 74.22, Cu 0.49, As 1.97, Sb 7.33, S 14.67, Se 0.85, Cl 0.05, сумма 99.58. Рентгенограмма (интенс. л.): 12.169(40)(001), 3.162(100)(041,401), 3.045(54) (004), 2.881(45)(042,402), 2.4256(28)(421). На эпитермальном Au-Ag м-нии Кремница (Словакия) (голотип) с пираргиритом, полибазитом, стефанитом, миаргиритом, рождественскаяитом-(Zn), науманнитом, золотом и пиритом, а также в Шибенични-Врх, около Нова Бана, Банска Быстрица (Словакия) (котип) и на эпитермальном Au-Ag м-нии Арыкэваам, Чукотка (Россия) (котип). Назван по составу в соответствии с номенклатурой гр. полибазита (Bindi et al.,2007). *Števko M., Mikuš T., Sejkora J., Plášil J., MakovickyE., Vlasáč J., Kasatkin A*. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 382–395.

8. Теннантит-(Ni) [tennantite-(Ni)] – Cu₆(Cu₄Ni₂)_{Σ6}As₄S₁₃. Гр. тетраэдрита. Куб.с. *I*43*m. a* = 10.2957. Z = 2. Мелкие включения сложного состава (теннантит-(Ni) и ваэсит в герсдорфите), ангедрально-субгедральные округлые зерна до 2–15 мкм. Цв. черный. Черта красновато-черная. Бл. метал. Тв. 3-3.5. Хрупкий. Изл. раков. Сп. невнятная. Плотн. 4.626 (выч.). В отр. св. стально-серый. *R* на воздухе (%): 31.0 при 470 нм, 29.6 при 546, 29.6 при 589, 29.3 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): Cu 43.96, Ni 3.74, Fe 1.85, As 14.47, Sb 8.49, S 26.90, сумма 99.41. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.640(10)(220), 2.972(100)(222), 2.574(28)(400), 1.880(10) (521), 1.820(83)(440), 1.552(18)(622), 1.287(7)(800). На хромитовом м-нии Луобуса, Тибет (Китай). Назван по составу и за сходство с минералами теннантитовой серии. *Wang Y., Chen R., Gu X., Hou Z., Nestola F., Yang Z., Fan G., Dong G., Ye L., Qu K.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p.591–598.

9. Тетраэдрит-(Ni) [tetrahedrite-(Ni)] – Cu₆(Cu₄Ni₂)_{Σ6}Sb₄S₁₃. Куб.с. $I\overline{43}m$. a = 10.3478. Z = 2. Ангедральные и субгедральные зерна до 20 мкм. Черный, черта красновато-черная. Бл. метал. Тв. предположительно 3–3.5. Хрупкий. Изл. раков. Плотн. 5.073 (выч.). В отр. св. стально-серый. *R* на воздухе (%): 29.9 при 470 нм, 29.2 при 546, 28.2 при 589, 26.7 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): Cu 39.83, Ni 5.67, Fe 1.45, Sb 21.69, As 5.45, S 25.39, сумма 99.48. Рентгенограмма (расч., интенс. л.): 3.659(9.80)(022), 2.987(100.00)(222), 2.587(21.20)(004), 1.829(41.20) (044), 1.560(20.90)(226). На хромитовом м-нии Луобуса, Тибет (Китай) с герсдорфитом, ваэситом и халькостибитом. Назван по составу и за сходство с минералами гр. тетраэдрита. *Wang Y., Chen R., Gu X., Nestola F., Hou Z., Yang Z., Dong G., Guo H., Qu K.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 10, p. 1984–1992.

10. Тетраэдрит–(Cd) [tetrahedrite-(Cd)] – Cu₆(Cu₄Cd₂)₂₆Sb₄S₁₃. Куб.с. $I\overline{4}$ 3*m*. *a* = 10.504. Z = 2. Ангедральные зерна до 200 мкм. Непрозрачный. Черный, черта черная. Бл. метал. Тв. предположительно 4. Плотн. 5.094. В отр. св. изотропгный. Серый с зеленоватыми оттенками. *R* на воздухе (%): 30.8 при 470 нм, 31.1 при 546, 31.1 при 589, 28.8 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 13 опр.): Cu 34.85, Ag 2.09, Fe 0.18, Zn 0.26, Cd 11.03, Hg 0.75, Pb 0,31, Sb 28.07, S 23.38, сумма 100.92. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.714(7)(220), 3.032(100)(222), 2.626(24)(400), 1.857(40)(440), 1.584(21)(622). В кварц-кальцитовой жиле на шахте Радетице, м-ние Пршибрам (Чехия) с галенитом, бурнонитом, сфалеритом, пиритом, геокронитом, серебром, штромейритом, тетраэдриом-(Zn), тетраэдритом-(Fe), тетраэдритом-(Cu) и неизвестной богатой Рb тетраэдритоподобной фазой. Назван по составу и за сходство с минералами гр. тетраэдрита. Установлен также в старом музейном образце из Змеиногорского м-ния, Алтай (Россия). *Sejkora J., Biagioni C., Škácha P., Musetti S., Kasatkin A. V., Nestola F.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 6, p. 897–907.

11. Аргентотетраэдрит-(Cd) [argentotetrahedrite-(Cd)] – $Ag_6(Cu_4Cd_2)_{\Sigma 6}Sb_4S_{13}$. Ангедральные зерна до 30 мкм. Цв. стально-серый до черного. Черта черная. Бл. метал. Тв. 3.5–4. Хрупкий. Сп. неясная. Изл. раков. Плотн. 5.580 (выч.). В отр. св. изотропный. Серый с кремовым оттенком, быстро (в течении 10 минут) тускнеющий до оранжево-коричневого. *R* на воздухе (%): 30.4 при 470 нм, 30.3 при 546, 30.3 при 589, 28.7 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 14 опр.): Ag 18.92, Cu 22.92, As 0.62, Sb 24.19, Fe 0.80, Zn 0.56, Cd 10.11, S 21.95, сумма 100.07. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.0744(100.0)(222), 2.8463(5.6)(123), 2.6625(26.3)(004), 2.5102(6.1)(114), 1.9444(5.9) (125), 1.8827(48.1)(044), 1.6055(30.3)(226). На Аи-Ад эпитермальном м-нии Руднонад-Гроном, район Банска-Быстрица (Словакия) с гринокитом, другими минералами гр. тетраэдрита, минералами основных металлов (base-metal minerals), сульфидами гр. тетраэдрита. *Mikuš T., Vlasáč J., Majzlan J., Sejkora J., Steciuk G., Plášil J., Rőßler C., Matthes C.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 262–270.

12. Голубит (holubite) – $Ag_3Pb_6(Sb_8Bi_3)_{\Sigma11}S_{24}$ – гр. лиллианита. Монокл.с. $P2_1/n$. *a* = 19.374, *b* = 13.201, *c* = 8.651Å, β = 90.112°. *Z* = 2. Зернистые агрегаты и каймы замещения более ранних Ag-Pb-Bi минералов до 200×50 мкм. Непрозрачный. Цв. стально-серый. Черта серая. Бл. метал. Плотн. 5.899 и 5.905 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). В отр св. сероватый. Двуотражение и плеохроизм слабые в серых оттенках. Анизотропия слабая до умеренной от серого до голубовато-серого. R_{min} и R_{max} на воздухе (%): 35.1 и 38.9 при 470 нм, 33.5 и 37.2 при 546, 32.7 и 36.4 при 589, 32.0 и 35.5 при 650 нм. Хим. (м.з., WDS, средн. из 6 опр.): Ag 8.34, Cu 0.05, Fe 0.03, Pb 32.76, Cd 0.02, Sb 23.95, Bi 15.47, S 19.74, сумма 100.36. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.7864(21)(2 1 2), 3.4706(27)(3 1 2), 3.4647(33)(31 2), 3.3416(100)(5 20), 3.3003(23)(040), 2.9405(37)(-2-32), 2.9381(33)(232), 2.27820(22)(332). В отвалах средневековой шахты в рудном районе Кутна Гора (Чехия) с другими членами гр. лиллианита, а также серебро- и висмутсодержащими галенитом и терриуолситом. Назван в честь чешского геолога Милана Голуба (Milan Holub, b. 1938). *Pažout R., Plášil J., Dušek M., Sejkora J., Dolníček Z.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p. 582–590.

13. Жуйчжунит (ruizhongite) – $(Ag_2\Box)_{\Sigma 3}Pb_3Ge_2S_8$. Куб.с. $\overline{I4}3d$. a = 14.0559. Z = 8. Ангедральные зерна до 10 мкм. Непрозрачный. Цв. серый. Черта черная. Бл. метал. Тв. 3–3.5. Хрупкий. Плотн. 5.706 (выч.). *R* на воздухе (%): 34.0 при 470 нм, 34.1 при 546, 32.2 при 589, 30.5 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 18 опр.): Pb 57.37, S 21.39, Ge 11.53, Ag 7.34, Zn 1.57, Fe 0.27, сумма 99.47. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.755(100)(123), 3.511(76)(004), 2.992(73)(233), 2.574(21)(125), 2.482(79)(044), 2.276(46)(235), 2.075(24)(136) 1.784(39)(237). На Pb-Zn м-нии Усыхэ, пров. Сычуань (Китай) с галенитом и пиритом в сфалеритовой матрице. Назван в честь китайского геолога Жуйчжун Ху (Ruizhong Hu, b. 1958). *Meng Y.-M., Gu X., Meng S., Huang X.-W.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 9, p, 1818–1823.

14. Ауроселенид (auroselenide) – AuSe. Монокл.с. C2/m. a = 8.319, b = 3.616, c = 6.276Å, $\beta = 104.54^{\circ}$. Z = 4. Ангедральные и каплеобразные зерна до 0.05×0.02 мм в сам. золоте, иногда их сложные агрегаты до 0.06 мм с минералами серии твердого р-ра малетойваямит-толстыхит, минералами серии фаматинит-люцонит, гачингитом, фаматинитом, трипугиитом и сам. золотом. Непрозрачный. Цв. голубовато-серый. Черта серая. Бл. метал. Плотн. 9.750 (выч.). В отр. св. серый с голубоватым оттенком. Двуотражение очень слабое. R_{\min} и R_{\max} на воздухе (%): 28.4 и 31.5 при 470 нм, 30.2 и 33.3 при 546, 31.9 и 34.9 при 589, 34.3 и 37.3 при 650 нм. Дан рамановский

спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): Au 71.52, Ag 0.46, Se 23.11, <u>Te</u> 2.29, S 2.02, сумма 99.40. Рентгено<u>г</u>рамма (интенс. л.): 4.015(54)(200), 3.033(25)(111,002), 2.780(100)(202,111), 2.172(20)(311,310), 1.811(25)(113). На м-нии Малетовайям, Камчатка (Россия). Назван по составу. *Tolstykh N., Kasatkin A., Nestola F., Vymazalová A., Agakhanov A., Palyanova .G., Korolyuk V.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 284–291.

15. Зайковит (zaykovite) – Rh₃Se₄. Монокл.с. C2/m. a = 10.877, b = 11.192, c = 6.4796Å, $\beta = 108.887^{\circ}$. Z = 6. Зерна-кристаллы до 40 мкм в зернах Pt₃Fe сплава. В отр. св. серый с голубовато-зеленоватым оттенком. В иммерсии имеет желто-зеленоватый оттенок. Бл. метал. Черта черная. Двуотражение и анизотропия слабые. R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 30.1 и 29.3 при 470 нм, 32.2 и 31.0 при 546, 33.4 и 32.0 при 589, 35.1 и 33.7 при 650 нм. Хим. (SEM EDA, средн. из 5 опр.): Ir 7.77, Ru 0.21, Rh 36.90, Pt 14.26, Pd 0.14, Fe 0.06, S 6.15, Se 34.66, Te 0.45, сумма 100.60. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.43(37)(111), 3.275(75)(310), 3.199(100)(131), 3.061(87)(002), 2.568(62)(400), 2.545(41) (041). Среди РГМ на Казанском россыпном м-нии, Ю.Урал (Россия). Назван в честь русского минералога Виктора Владимировича Зайкова (Victor Vladimirovich Zaykov, 1938–2017). Belogub E., Britvin S., Shilovskikh V., Pautov L., Kotlyarov V., Zaykova E. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 118–129.

16. Толстыхит (tolstykhite) – Au₃S₄Te₆. Трикл.с. PI. a = 8.977, b = 9.023, c = 9.342Å, $<math>\alpha = 94.03^{\circ}, \beta = 110.03^{\circ}, \gamma = 104.27^{\circ}. Z = 2$. Отдельные ангедральные зерна до 0.05 мм. Непрозрачный. Голубовато-серый. Черта серая. Бл. метал. Хрупкий. Изл. неровн. Сп. хорошая по {010} и {001}. Плотн. 7.347 (выч.). В отр. св. серый с голубоватым оттенком. Слабо анизотропен с голубоватыми и коричневатыми оттенками. R_1 и R_2 на воздухе (%): 32.6 и 34.3 при 470 нм, 32.4 и 34.1 при 546, 32.6 и 34.5 при 589, 33.0 и 35.0 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Эмпирическая ф-ла (Au_{2.98}Ag_{0.01}) $\Sigma_{2.99}(S_{3.59}Se_{0.41})_{\Sigma 4.00}$ Te_{6.01}. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.59(18)(010), 2.90(100)(013), 2.23(13)(133), 1.89(21)(134). На участке Гачинг м-ния Малетойваям, Камчатка (Рос сия) с сам. Se и Te, трипугиитом, калаверитом, фишессеритом, Cu-Te-содержащими блеклыми рудами, галенитом, золотом, малетойваямитом, минералами се рии фаматинит-люцонит, пиритом, баритом, ильменитом, магнетитом, кварцем и V-содержащим рутилом. Назван в честь русского минералога Надежды Дмитриев ны Толстых (Nadezhda Dmitrievna Tolstykh, b. 1954). *Kasatkin A.V., Nestola F., Plášil J., Sejkora J., Vymazalová A., Škoda R.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 34–39.

ГАЛОГЕНИДЫ

17. Наполиит (napoliite) — Pb₂OFCl. Terp.c. $P4_2/mcm. a = 5.7418, c = 12.524Å. Z = 4. Хорошо оформленные пластинч. кристаллы до <math>0.25 \times 0.25 \times 0.01$ мм, их кластеры до 0.4×0.4 мм на поверхности вулканического шлака. Прозрачный, бесцветный. Черта белая. Бл. алм. Хрупкий. Изл. расщепленный. Тв. ~ 3. Сп. совершенная по {001} Плотн. 7.797 (выч.). Одноосный. $n_{средн.}$ предположительно 2.10. В отр. св. серый. Анизотропия очень слабая. R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 15.3 и 14.3 при 470 нм, 15.2 и 14.1 при 546, 14.9 и 13.8 при 589, 14.7 и 13.3 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): PbO 91.71, F 3.89, Cl 7.34, -O=F + Cl 3.30, сумма 99.64. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.860(85)(111), 3.139(20)(004), 2.914(100)(113), 2.866(63) (200), 2.118(19)(204), 2.027(19)(220), 1.665(20)(313), 1.642(23)(117). В образце из фумаролы, действовавшей после извержения Везувия в 1944 г., Неаполь (Италия). Название от итальянского названия Неаполя — Napoli. *Kasatkin A.V., Siidra O.I., Nestola F., Pekov I.V., Agakhanov A.A., Koshlyakova N.N., Chukanov N.V., Nazarchuk E.V., Molinari S., Rossi M.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 711–718.

18. Майккоксит (mikecoxite) – (CHg₄)OCl₂. Монокл.с. $P2_1/n$. a = 10.164, b = 10.490, c = 6.547Å, $\beta = 90.037^{\circ}$. Z = 4. Агрегаты пластинчатых кристаллов

до 0.1 мм в длину. Непрозрачный. Цв. черный. Бл. субметал. до метал. с сильным отражением. Тв. не опр., но минерал мягкий при работе с иголкой. Плотн. 8.58 (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 18 опр.): Hg <u>86.38</u>, Cl 11.58, Br 0.46, C 1.81, сумма 100.23. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.49(3<u>4</u>)(101,10<u>1</u>), 4.65(32)(120), 2.989(81)(301,301,112,112,131,131), 2.884(100)(230), 2.673(79)(122,122,212,212), 2.300(30) (312,312), 1.7443(40)(060,432,432). На м-нии Мак-Дермит, округ Гумбольдт, шт. Невада (США) с клейнитом. Назван в честь американского минералога Майкла Ф. Кокса (Michael F. Cox, b. 1958). *Cooper M.A., Dunning G., Hawthorne F.C., Ma C., Kampf A.R., Spratt J., Stanley C.J., Christy A.G.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 3, p. 606–613.

19. Калиталлит (kalithallite) — $K_3TI^{3+}CI_6\cdot 2H_2O$. Тетр.с. *I4/mmm. a* = 15.9333, *c* = 18.1088Å. Z = 14. Пластинч. до таблитч. кристаллы до 5×30×40 мкм, уплощенные по [001], их кластеры и округлые агрегаты до 1 мм. Основные простые формы: {001} (пинакоид) и {100} и {010} (тетр. призмы). Прозрачный, бесцветный (в агрегатах белый до бледно-кремового). Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 3.01 (выч.). Одноосный (-). n_o = 1.656, n_e = 1.662. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): К 17.72, Zn 0.85, Tl 38.76, Cl 35.91, H₂O 5.99 (выч.), сумма 99.23. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.98(100)(202), 5.64(36)(220), 3.984(20)(400), 3.528(30)(105,224), 3.315(22) (422), 2.890(15)(334), 2.817(24)(206,503,440), 2.201(11)(624,552). В фумарольных отложениях Северного фумарольного поля Первого шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с криобострикситом, галитом, сильвином, опалом и гипсом. Назван по составу — *kali*um и *thall*ium. *Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Sidorov E.G., Zhegunov P.S.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 186–193.

20. Боунахасит (bounahasite) – $Cu^+Cu^{2+}_2(OH)_3Cl_2$. Монокл.с. $P2_1/n. a = 8.5925$, b = 6.4189, c = 10.4118Å, $\beta = 111.804^\circ$. Z = 4. Псевдогекс. пластинки до $3 \times 30 \times 40$ мкм, их кластеры. Цв. зеленый. Бл. стекл. Сп. совершенная по {110}. Плотн. 3.90 (выч.). Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн.): Cu_2O 23.26, CuO 51.72, Cl 23.36, H_2O 8.71, -O=Cl 5.27, <u>с</u>умма 101.78. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.71(70)(101), <u>5</u>.34(22)(011), <u>3.856(100)</u> (012, 202), 2.673(36)(022), 2.665(30)(103), 2.350(71)(1 23,301,2 14). В зоне окисления м-ния Боу Нахас, (Марокко) с сам. медью и параатакамитом. Назван по месту находки. *Lykova I., Rowe R., Poirier G., Friis H., Helwig K.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 218–224.

21. Полит (pohlite) – Pb₇(IO₃)(OH)₄Cl₉. Трикл.с. $P\overline{1}$. a = 7.3366, b = 9.5130, c = 16.2434Å, $\alpha = 81.592^{\circ}$, $\beta = 84.955^{\circ}$, $\gamma = 89.565^{\circ}$. Z = 2. Пластинчатые кристаллы до 4 мм в длину, удлиненные и исштрихован<u>н</u>ые по [010] и уплощен<u>н</u>ые по {001}. Простые формы: {001}, {011}, {012}, {013}, {014}, {013}, {102}, {104}, {102}, {111}, {110}, {120}, {121} и {123} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный до бледно-серого. Черта белая. Бл. алмаз. Хрупкий. Тв. ~2.5. Изл. раков. При комнатной т-ре в разбавл. HCl становится мутным и очень медленно растворяется. Плотн. 5.838 и 5.975 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный (+). $aNp = 20^{\circ}$, $bNg = 30^{\circ}$. $n_p = 2.01$, $n_m = 2.02$ (выч.), $n_g = 2.05$ (выч.), $2V = 60^{\circ}$ (изм.), 60.7° (выч.). Дисперсия умеренная, r > v. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр.): PbO 78.88, I₂O₅ 8.75, Cl 17.28, H₂O 2.00 (выч. по стр-ре), -O=Cl 3.90, сумма 103.01. Рентгенограмма (интенс. л. *d. J*): 5.77(34), 3.818(91), 3.674(85), 3.399(47), 3.321(38), 1.994(45), 2.486(40), 2.378(100). На м-нии Компанья, Сьерра-Горда, Антофагаста (Чили) с массивным арагонитом и ангидритом. Назван в честь амери-канского геолога Деметриуса Пола (Demetrius Pohl, b. 1944). *Kampf A.R., Harlow G.E., Ma C.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 171–177; https://www.mindat.org/min-470382.html

ОКИСЛЫ, ГИДРООКИСЛЫ

22. Рэйдемаркит (raydemarkite) — $MoO_3 \cdot H_2O$. Природный аналог искусств. соединения α -MoO₃. Трикл.с. *P*I. *a* = 7.3750, *b* = 3.70920, *c* = 6.6833Å, α = 108.1080°, β = 112.779°, $\gamma = 91.7420^{\circ}$. Z = 2. Агрегаты игольчатых или призмат. кристаллов до $1.00 \times 0.10 \times 0.06$ мм, удлиненных по [010]. Бесцветный, прозрачный. Черта белая. Бл. стекл. Гибкий. Тв. ~ 1.5. Сп. совершенная по {100} и {001}. Плотн. 3.44 (изм.), 3.41 (выч.). $n_{\text{средн.}} = 1.85$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 10 опр.): MoO₃ 88.48, Sb₂O₃ 0.13, сумма 88.61. Рентенограмма (интенс. л.): 6.693(18)(100), 5.759(100)(001), 3.334(40)(110), 3.277(36)(111), 3.181(16)(102), 3.058(18)(111), 2.892(16)(110). В одной из штолен группы разработок Саммит, шт. Нью-Мексико (США) с сидуиллитом, ильземаннитом, йордизитом, повеллитом, флюоритом, ангидритом, гипсом, боушкаитом, пиритом и кварцем. Назван в честь американского минералога и коллекционера минералов Рэймона (Рэй) Демарка [(Ramon (Ray) S. Demark, b. 1937]. *Yang H., Gu X., Sousa F.X., Gibbs R.B., McGlasson J.A., Downs R.T.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 2817–1713.

23. Вирджиллуетит (virgilluethite) – β -МоО₃·H₂O. Монокл.с. $P2_1/c. a = 7.2834$, b = 10.6949, c = 7.4861Å, $\beta = 112.779^{\circ}$. Z = 4. Агрегаты пластинч. кристаллов (псевдоморфозы по сидуиллиту) до 10 мкм. Прозрачный. Цв. бледно-желто-зеленый. Черта белая. Бл. стекл. Гибкий. Тв. ~ 2. Сп. совершенная по {010}. Плотн. 3.71 (изм.) и 3.69 (выч.). $n_{\rm средн.} = 1.92$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 6 опр.): МоО₃ 87.07. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.346(62)(020), 3.531(90)(012), 3.445(100) (210), 2.938(8)(131), 2.654(26)(040), 2.587(19)(202), 1.865(11)(004). В небольшой безымянной штольне группы разработок Саммит, округ Луна, шт. Нью-Мексико (США) с сидуиллитом, рэйдемаркитом, ильземаннитом, йордизитом, повеллитом, флюоритом, баритом, пиритом и кварцем. Назван в честь американского минералога Вирджила Луета (Virgil Lueth). *Yang H., Gu X., Gibbs R.B., Downs R.T.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 6, p. 1151–1162.

24. Ниобоиксиолит-(Mn^{2+}) [nioboixiolite-(Mn^{2+})] – (Nb_2Mn)₅₃O₆. Ромб.с. *Pbcn*. a = 4.762, b = 5.739, c = 5.149Å. Z = 4. Призмат., преимущественно пластинч. кристаллы до 0.8×1.5×5 мм, удлиненные по [001] и уплощенные по [100], их кластеры до 4 мм на 1 см. Цв. темно-коричневый до коричнево-черного. Черта коричневая. Бл. субметал. на гранях и алмаз. на сколе. Изл. раков. Микротв. 303, тв. 4.5–5. Плотн. 5.803 (выч.). В отр. св. серый с очень сильными желто-коричневыми внутренними рефлексами. R₁ и R₂ на воздухе (%): 16.1 и 16.9 при 470 нм, 15.3 и 15.9 при 546, 15.0 и 15.66 при 589, 14.9 и 15.5 при 650 нм. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 14 опр.): MnO 14.94, Sc₂O₃ 1.80, Fe₂O₃ 0.20, Y₂O₃ 1.34, TiO₂ 7.66, ZrO₂ 1.74, SnO₂ 1.01, ThO₂ 0.26, UO₂ 1.44, Nb₂O₅ 42.80, Ta₂O₅ 26.77, сумма 99.96. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.662(29)(110), 2.984(100)(111), 2.505(21)(021), 1.775(21)(130), 1.748(28) (202), 1.726(35)(221), 1.553(20)(113), 1.473(19)(023), 1.463(30)(311,132). В гранитном пегматите Соседка Малханского пегматитового поля, Забайкалье (Россия) с альбитом, кварцем, микроклином, эльбаитом, бериллом, висмутином, эвксенитом-(Y), цирконом, рутилом, касситеритом и каннонитом. Назван по составу и за сходство с минералами гр. иксиолита. Chukanov N.V., Pekov I, V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Yu.S., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu. Записки РМО. 2023, ч. CLII, № 1, c. 8–17.

25. Шинколобвеит (shinkolobweite) – Pb_{1,333}[U⁵⁺O(OH)(UO₂)₅O_{4,67}(OH)_{5,33}](H₂O)₅. Ромб.с. *Рппт. а* = 14.4808, *b* = 7.0681, *c* = 11.9423Å. Z = 2. Призмат. и пластинч. кристаллы до 0.5 мм, уплощенные по {010} и удлиненные [001]. Простые формы: {100}, {010}, {101}, {101}. Полупрозрачный. Цв. глубокий красновато-коричневый. Черта светло-бронзово-желтая. Бл. субалмазн. Тв. ~ 2. Хрупкий. Сп. совершенная по {010} и и несовершенная по {100}. Изл. ровный. Плотн. 5.853 и 5.850 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Медленно раств. в разбавленной HCl, становясь желтовато-оранжевым. Двуосный (+). *Np* = *c*, *Nm* = *a*, *Ng* = *b*. n_p = 1.865, n_m = 1.875, n_g = 1.890, $2V = 77^{\circ}$ (изм.), 79° (выч.). Дисперсия сильная, $r \gg v$. Плеохроизм: по *Np*

оранжнво-желтый, по *Nm* желто-коричневый, по *Ng* темно-оливково-зеленый. Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (м.з., средн. из 5 опр.): UO₃ 67.47, U₂O₅ 13.07, PbO 13.48, H₂O 6.92, сумма 100.94. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 7.27(27), 3.614(15), 3.486(49), 3.149(100), 2.519(15), 2.031(15), 1.993(23), 1.771(16). На м-нии Шинколобве (ДР Конго) с фурмарьеритом, рёзерфордином, соддиитом и склодовскитом. Назван по месту находки. *Olds T.A., Lussier A.J., Petříček V., Plášil J., Kampf A.R., Oliver A.G., Burns P.C., Dembowski M., Steele I.M.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 5, p. 999–1020; https://www.mindat.org/min-51555.html

26. Ботуобинскит (botuobinskite) – SrFe²⁺($Ti^{4+}_{12}Cr^{3+}_{6}$)_{Σ18}Mg₂[O₃₆(OH)₂] – гр. кричтонита. Триг.с. R3. a = 10.3644, c = 20.6588Å. Z = 3. Игольчатые и пластинч. включения в пиропе до 1 мм в длину и 30 мкм в диаметре. Непрозрачный. Цв. угольночерный. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 4.3582 (выч.). В пр. св. коричневый до темновишнево-красного. В поляр. св. серовато-белый со слабым коричневатым оттенком. В скрещ. николях анизотропный с голубовато-серыми до зеленовато-коричневых оттенками. R₁ и R₂ на воздухе (%): 18.7 и 18.7 при 470 нм, 17.6 и 17.4 при 546, 17.4 и 17.2 при 589, 17.6 и 17.4 при 650 нм. Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (м.з., WDS, средн.): Nb₂O₅ 0.03, TiO₂ 55.80, ZrO₂ 1.52, Al₂O₃ 1.40, V₂O₅ 0.56, Cr₂O₃ 18.23, La₂O₃ 0.94, Ce₂O₃ 0.92, MgO 3.63, CaO 0.56, MnO 0.11, FeO 4.63, Fe₂O₃ 6.03, NiO 0.04, SrO 1.53, ВаО 1.95, Na₂O 0.06, K₂O 0.11, H₂O 0.52 (выч. по FTIR-спектру), сумма 98.57. Рентгенограмма (интенс. л, d, I): 3.388(100), 3.040(65), 2.868(71), 2.836(75), 2.132(89), 1.792(70), 1.590(87), 1.437(91). В ксенокристах пиропа в кимберлитовой трубке Интернациональная в районе г. Мирный, Якутия (Россия) с рутилом, пикроильменитом и Сг-шпинелью. Название по Ботуобинской геолого-разведочной экспедиции. Rezvukhin D.I., Rashchenko S.V., Sharvgin I.S., Malkovets V.G., Alifirova T.A., Pautov L.A., Nigmatulina E.N., Seryotkin Y.V. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 433-442; https://www. mindat.org/min-55114.html

27. Мирныит (mirnyite) – SrZr(Ti⁴⁺₁₂Cr³⁺₆)_{Σ18}Mg₂O₃₈ – гр. кричтонита. Триг.с. $R\overline{3}$. a = 10.3734, c = 20.6910Å. Z = 3. Игольчатые и пластинч. удлиненные кристаллы до 1 мм в пиропе. Непрозрачный. Цв. угольно-черный. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 4.3867 (выч.). В пр. св. коричневый до темно-вишнево-красного. В поляр. св. серовато-белый со слабым коричневатым оттенком. В скрещ. николях анизотропный с голубовато-серыми до зеленовато-коричневых оттенками. R_1 и R_2 на воздухе (%): 19.6 и 23.0 при 470 нм, 17.5 и 20.5 при 546, 18.0 и 21.0 при 589, 19.6 и 22.3 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): Nb₂O₅ 0.08, TiO₂ 55.45, ZrO₂ 4.20, Al₂O₃ 1.49, V₂O₅ 0.54, Cr₂O₃ 16.09, La₂O₃ 1.04, Ce₂O₃ 1.02, MgO 3.27, CaO 0.53, MnO 0.09, FeO 4.05, Fe₂O₃ 7.35, NiO 0.05, SrO 1.81, BaO 1.24, PbO 0.08, Na₂O 0.07, K₂O 0.13, сумма 98.58. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 3.392(100), 3.043(73), 2.872(71), 2.839(76), 2.135(79), 1.794(70), 1.592(85), 1.439(88). В ксенокристах пиропа в кимберлитовой трубке Интернациональная в районе г. Мирный, Якутия (Россия) с рутилом, пикроильменитом и Сг-шпинелью. Название по городу Мирный. Rezvukhin D.I., Rashchenko S.V., Sharygin I.S., Malkovets V.G., Alifirova T.A., Pautov L.A., Nigmatulina E.N., Servotkin Y.V. Miner, Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 433–442; https://www. mindat.org/min-55116.html

ФОСФАТЫ, АРСЕНАТЫ, АРСЕНИТЫ, ВАНАДАТЫ

28. Дейнекоит (deynekoite) — $Ca_9 \square Fe^{3+}(PO_4)_7$ — гр. мерриллита. Триг.с. *R3c.* a = 10.3516, c = 37.1599Å. Z = 6. Изоструктурен с мерриллитом. Агрегаты зерен до 30–40 мкм. Прозрачный. Цв. светло-желтый и светло-коричневый. Черта белая с желтоватым оттенком. Хрупкий. Микротв. 319 (тв. 4.5). Изл. раков. Плотн. 3.09 (выч.). Одноосный (-). $n_o = 1.658$, $n_e = 1.652$. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): V₂O₅ 0.41, P₂O₅ 46.11, Fe₂O₃ 4.59, Al₂O₃ 0.25, CaO 46.40, MgO
1.14, К₂О 0.10, Na₂O 0.32, Н₂О 0.25 (выч. по зарядному балансу), сумма 99.57. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.451(51)(104), 3.433(25)(1.0.10), 3.183(64)(214), 2.861(100) (0.2.10), 2.737(24)(128), 2.588(81)(220), 1.919(24)(4.0.10), 1.716(28)(2.0.20). В фосфиди фосфат-содержащей фации паралавы комплекса Хатрурим, Даба-Сивака (Иордания). Назван в честь русского химика Дины Валерьевны Дейнеко (Dina V. Deyneko, b. 1988). Galuskin E.V., Stachowicz M., Galuskina I.O., Woźniak K., Vapnik Y., Murashko M.N., Zieliński G. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 10, p. 943–954.

29. Монацит-(Gd) [monazite-(Gd)] – GdPO₄. Монокл.с. $P_{1}/n. a = 6.703, b = 6.914, c = 6.383Å, \beta = 103.8°. Z = 4. Ангедральные домены до 100 мкм. Плотн. 5.55 (выч.). Хим. (м.з., средн. 6 опр.): <math>P_2O_5$ 29.68, As_2O_5 0.15, SiO_2 0.07, ThO_2 0.01, UO_2 0.04, Y_2O_3 1.30, La_2O_3 3.19, Ce_2O_3 6.93, Pr_2O_3 1.12, Nd_2O_3 10.56, Sm_2O_3 17.36, Eu_2O_3 1.49, Gd_2O_3 22.84, Tb_2O_3 1.57, Dy_2O_3 2.27, Ho_2O_3 0.24, Er_2O_3 0.20, Tm_2O_3 0.02, Y_2O_3 0.28, Lu_2O_3 0.01, FeO 0.08, MnO 0.03, CaO 0.21, PbO 0.01, Cl 0.03, -O=Cl 0.01, сумма 99.68. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 3.450(32), 3.227(68), 3.024(100), 2.804(48), 2.394(54), 2.335(25), 2.140(24), 1.833(28). В REE-U-Au кварцевой жиле около Зимна Вода, Праковце (Словакия) с монацитом-(Sm), Gd-содержащим ксенотимом-(Y) и Gd-содержащим хинганитом-(Y), фторапатитом и уранинитом. Назван по составу по аналогии с минералами гр. монацита. *Ondrejka M., Uher P., Ferenc Š., Majzlan J., Pollok K., Mikuš T., Milovská S., Molnárová A., Škoda R., Kopáčik R., Kurylo S., Bačík, P. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p. 568–574; https://www.mindat.org/min-470481.html*

30. Мазорит (mazorite) – $Ba_3(PO_4)_2$. Р аналог гуримита. Триг.с. *R*3*m*. *a* = 5.6617, c = 21.1696Å. Z = 3. Стр-ра типа пальмиерита. Пластинчатообразные кристаллы до 15х100 мкм, редко их агрегаты. Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Сп. хорошая по (001). Хрупкий. Микротв. 461 (тв. ~ 4.5). Изл. неровн. или неправ. Плотн. 4.81 (выч.). Одноосный (+). $n_o = 1.760$, $n_e = 1.766$. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 8 опр.): SO₃ 3.23, P₂O₅ 13.95, V₂O₅ 8.77, SiO₂ 0.32, Al₂O₃ 0.36, СаО 0.21, SrO 0.09, BaO 69.82, Na₂O 0.22, <u>К</u>₂O 1.74, сумма 9<u>8</u>.71. Рентгеногра<u>м</u>ма (интенс. л.): 3.5968(15.6)(104), 3.2045(100)(115), 2.8309(82.5)(210), 2.2245(13.7)(224), 2.1216(36.5)(205), 1.9435(20.9)(1.0.10), 1.6977(23.8)(225), 1.3944(13.4)(3.1.10). В ранкинитовых паралавах в пирометаморфических породах формации Хатрурим (Израиль) (голотип) с задовитом, цельзианом, гексацельзианомбенешеритом, санборнитом, уолстромитомитомитом, фресноитом, гуримитом, алфорситом и бариоферритом. Установлен также в ксенолитах вулкана Беллеберг (Германия). Назван в честь израильского геолога Эмануила Мазора (Emanuil Mazor, 1933–2021). Juroszek R., Galuskina I., Krüger B., Krüger H., Vapnik Y., Kahlenberg V., Galuskin E. Miner. Mag. 2023. vol. 87, n 5, p. 679-689.

31. Крокобелонит (crocobelonite) – CaFe³⁺₂(PO₄)₂O. Установлены две полиморфные модификации – 20 и 1*М*. Игольчатые агрегаты до 0.5 мм призмат. до игольчатых кристаллов до 30×150 мкм. Цв. шафраново-красный (ближе к крокоиту). Черта оранжевая. Бл. стекл. до смол. Хрупкий. Сп. совершенная в двух напавлениях (2*O*) и в одном направлении (1*M*), || удлинению. Тв. 4. Плотн. выч. 3.55 (2*O*) и 3.604 (1*M*). Крокобелонит-2*O* ромб.с. *Pnma. a* = 14.2757, *b* = 6.3832, *c* = 7.3169Å. *Z* = 4. Двуосный (-). n_p = 1.885, n_m = 1.885, n_g = 1.950, 2*V* = 10° (изм.). Плеохроизм: по *Np* и *Nm* бледно-желтый, по *Ng* темно-коричневато-оранжевый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 7 опр.): CaO 16.03, MgO 0.56, Fe₂O₃ 43.37, Al₂O₃ 0.33, SiO₂ 0.32, P₂O₃ 39.45, сумма 100.06. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.54(16)(200), 5.12(26) (201), 3.549(100)(102), 3.200(50)(401), 2.912(19)(220), 2.869(40)(411), 2.662(21)(501). Крокобелонит-1*M* монокл.с. *P*₂*/m. a* = 7.2447, *b* = 6.3832, *c* = 7.3993Å, β = 106.401°. *Z* = 2. Двуосный (-). n_p = 1.835, n_m = 1.935, n_g = 1.955, 2*V* = 44° (выч.). Плеохроизм: по *Np* и *Nm* бледно-желтый, по *Ng* темно-коричневато-оранжевый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 8 опр.): CaO 15.56, MgO 0.16, NiO 0.78, Fe₂O₃ 41.28, Al₂O₃ 0.45, V₂O₃ 0.42, Cr₂O₃ 0.23, TiO₂ 0.79, P₂O₅ 39.94, сумма 99.61. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.98(17)(100), 4.40(22)(101), 3.547(100)(201), 3.485(21)(200), 3.195(50) (020), 2.855(38)(102), 2.389(33)(122). В пирометаморфических породах формации Хатрурим (Израиль и Иордания) с водными Fe-Ni фосфатами, гематитом, диопсидом, анортитом, баррингеритом, трансиорданитом, мурашкоитом, халамишитом и негевитом. Название от греческих слов хро́хос (шафран) и βελόνα (иголка). Britvin S.N., Murashko M.N., Krzhizhanovskaya M.G., Vlasenko N.S., Vereshchagin O.S., Vapnik Y., Bocharov V.N. Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 10, p. 1973–1983.

32. Фторалфорсит (fluoralforsite) – $Ba_5(PO_4)_3F$ – надгруппа апатита. Гекс.с. $P6_3/m$. *a* = 10.0031, *c* = 7.5382Å. *Z* = 2. Кристаллы до 50 мкм в длину. Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Микротв. 320.4 (тв. 4–4.5). Плотн. 4.57 (выч.). Одноосный (-). n_o = 1.689, n_e = 1.687. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): F 1.82, Cl 0.53, Na₂O 0.23, K₂O 0.25, CaO 6.16, SrO 0.56, BaO 65.42, FeO 0.39, SiO₂ 1.24, P₂O₅ 18.48, V₂O₅ 2.92, SO₃ 1.93, -O=F+Cl 0.88, сумма 99.05 (в оригинале 98.62). Рентгенограмма (интенс. л.): 3.272647(34.75269)(120), 3.008043(76.4814)(112), 3.008043(38.02324)(112), 3.001576(100)(121), 3.001576(51.32224) (211), 3.001576(49.71637)(121), 2.886203(47.08972)(300). В ранкинитовых паралавах, заполняющих трещины в геленитовых роговиках, формация Хатрурим, пустыня Негев (Израиль) с уолстромитом, минералами серии задовит-арадит, гуримитом, беннешеритом, бариоферритом и баритом. Назван по составу и за сходство с алфорситом. *Krzątała A., Skrzyńska K., Cametti G., Galuskina I., Vapnik Y., Galuskin E.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 866–877.

33. Фторпироморфит (fluorpyromorfite) – $Pb_5(PO_4)_3F$. Надгр. апатита. Гекс.с. $P6_3/m$. a = 9.779, c = 7.241Å, Z = 2. Описание дается для голотипа. Ангедральные зерна до 0.2×0.15 мм. Бесцветный. Полупрозрачный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Сп. несовершенная по (001). Тв. 3.5-4 (по аналогии с пироморфитом). Плотн. 7.382. Одноосный (-). $n_{\text{средн.}} = 2.04$ (выч.). R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 16.6 и 15.8 при 470 нм, 17.3 и 16.2 при 546, 16.9 и 15.9 при 589, 16.2 и 15.4 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): CaO 0.10, SrO 0.17, PbO 83.51, P₂O₅ 16.13, F 1.00, CI 0.29, H₂O 0.13, -O=(F+Cl) 0.49, сумма 100.84. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.236(25)(200), 3.337(30)(102), 3.189(28)(210), 2.931(100)(112), 2.806(20)(300), 1.838(48)(402), 1.534(20)(502). В кварцевой жиле на небольшом свинцовом рудопроявлении Суховяз (Суховязское) на горе Суховяз, Южный Урал (Россия) (голотип) с фторапатитом, гердсдорфитом, монацитом-(Се), мусковитом, рутилом, цирконом и гипергенными пироморфитом, гидроксилпироморфитом, акантитом, фторфосфогедифаном и миметизитом. Установлен также в палеофумарольном поле на западном склоне горы 1004, шлаковом конусе Толбачика, Камчатка (Россия) (котип). Назван по составу по аналогии с пироморфитом и гидроксилпироморфитом. Kasatkin A.V., Pekov I.V., Škoda R., Chukanov N.V., Nestola F., Agakhanov A.A., Kuznetsov A.M., Koshlyakova N.N., Plášil J., Britvin S.N. Jour. Geosci. 2023, vol. 68, n 1, p. 81-93.

34. Якубовичит (yakubovichite) – CaNi₂Fe³⁺(PO₄)₃. Ромб.с. *Ітта. a* = 10.3878, *b* = 13.0884, *c* = 6.4794Å. *Z* = 4. Поликристаллические обособления до 0.2 мм изометричных зерен. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. от темно-желтого до лимонно-желтого. Черта желтовато-белая. Бл. стекл. Тв. 4. Плотн. 3.657 (выч.). Двуосный (-). n_p = 1.725, n_m = 1.765, n_g = 1.775, 2V = 38° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 7 опр.) (голотип): NaO 1.82, K₂O 1.76, CaO 6.37, SrO 0.49, BaO 1.37, MgO 2.13, NiO 21.39, CuO 0.16, Fe₂O₃ 18.80, Al₂O₃ 1.06, V₂O₃ 0.44, Cr₂O₃ 0.15, P₂O₅ 44.15, сумма 100.09. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.82(44)(011), 5.51(73)(101), 5.21(32)(200), 4.214(34)(121), 3.013(31)(112), 2.772(97)(240), 2.748(100)(202), 2.599(38)(400). В паралавах в заброшенном фосфоритовом карьере комплекса Даба-Сивака, Трансиорданское плато, мухафаза (обл.) Амман (Иордания) с крокобелонитом, гематитом и другими фосфатами и фосфидами. Назван в честь российского кристаллохимика Ольги Всеволодовны Якубович (Olga Vsevolodovna Yakubovich, b. 1950). Britvin S. N., Murashko M. N., Krzhizhanovskaya M. G., Vapnik Ye., Vlasenko N. S., Vereshchagin O. S., Pankin D. V., Zaitsev A. N., Zolotarev A. A. Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 11, p. 2142–2150.

35. Кирюит (kiryuite) – NaMnAl(PO₄)F₃. Монокл.с. $P2_1/m$. a = 5.425, b = 7.128, c = 6.817Å, $\beta = 109.41^{\circ}$. Z = 2. Порошок в трещинах кристаллов триплита и на контакте триплита и кварца. Иногда пористые пластинчатоподобные агрегаты до 5 мм с размером зерен в несколько мкм. Цв. белый, черта белая, бл. стекл. Тв. 5. Плотн. 3.32 (выч.). $n_{\text{срелн.}} = 1.578$ (выч.). Хим. (SEM EDS, средн. из 14 опр.): Na₂O 11.99, CaO 8.54, MnO 15.88, FeO 1.20, MgO 0.25, Al₂O₃ 19.98, P₂O₅ 28.72, F 17.37, H₂O 2.53 (выч. по стехиометрии), -O=F 7.31, сумма 99.15 (в оригинале 100.13). Рентгенограмма (интенс. л.): 3.123(57)(002), 2.923(53)(012,120), 2.877(100)(121), 2.560(27)(200), 2.263(43)(103), 2.155(76)(221). На м-нии Цукубара, город Кирю, преф. Гумма (Япония) с гояцитом, горсейкситом и флюоритом. Назван по месту находки. *Nishio-Hamane D., Yajima T., Ikari I., Ohki Y., Hori H., Ohara Y.* J. Miner. Petrol. Sci. 2023, vol. 118, n 1, doi:10.2465/ jmps.230605

36. Гунмаит (gunmaite) – $(Na_2Sr)_{\Sigma 3}Sr_2Al_{10}(PO_4)_4F_{14}(OH)_{12}$. Триг.с. $R\overline{3}m. a = 6.9972$, c = 50.270Å. Z = 3. Эвгедраьные до субгедральных ядра (до 200 мкм) в гексагональных таблитч. кристаллах (до 500 мкм), каймы вокруг которых сложены кинтореитом или сегнититом. Бесцветный, прозрачный. Бл. смол. Сп. совершенная по {001}. Тв. 5. Плотн. 3.38 (выч.). $n_{средн.} = 1.557$ (выч.). Хим. (SEM EDS, средн. из 8 опр.): Na₂O 3.61, SrO 14.19, BaO 7.04, CaO 0.02, MgO 2.05, Al₂O₃ 33.94, P₂O₅ 19.19, F 20.88, H₂O 5.98 (выч. по стехиометрии), -O=F 8.79, сумма 98.11. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.016(23)(101), 5.458(62)(104), 3.499(24)(110), 3.425(23)(113), 2.965(100)(119), 2.138(32) (1.0.22), 1.900(38)(039), 1.749(43)(220). На м-нии Цукубара, город Кию, преф. Гунма (Гумма), Япония с гояцитом, горсейкситом и флюоритом. Назван по месту находки. *Nishio-Hamane D., Yajima T., Ikari I., Ohki Y., Hori H., Ohara Y.* J. Miner. Petrol. Sci. 2023, vol. 118, n 1, doi:10.2465/jmps.230605

37. Плайштайнит (pleisteinite) – $[(H_2O)K]_{\Sigma2}Mn_2Al_3(PO_4)_4F_2(H_2O)_{10}$ -4H₂O, Al аналог бенякарита. Ромб.с. *Pbca. a* = 10.4133, *b* = 20.5242, *c* = 12.2651Å. Z = 4. Изолированные короткие призмы часто с пирамидальным окончанием до 30×100 мкм и их небольшие агрегаты на тонкозернистом цвизелите. Простые формы: {010}, {111}, {100} и {001} (дан чертеж). Бесцветный. Плотн. 2.34 (выч.). Двуосный (+). *Np* = *c*, *Nm* = *b*, *Ng* = *a*, *n_p* = 1.566, *n_m* = 1.580, *n_g* = 1.600, 2*V* = 80° (изм.), 80.7° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): K₂O 5.20, MnO 9.26, ZnO 0.41, MgO 2.13, Al₂O₃ 12.14, FeO 2.14, Fe₂O₃ 1.72, TiO₂ 5.47, P₂O₅ 31.07, F 2.41, H₂O 29.50 (выч. по стр-ре), -O=F 1.01, сумма 100.44. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.29(49)(020), 7.41(65) (111), 6.13(100)(002), 5.20(43)(102,200,131,040), 3.699(59)(113), 3.122(69)(251), 2.867(76) (322). В пегматите Хагендорф-Зюд, Верхний Пфальц, Бавария (Германия) с цвизелитом, норгауитом, рокбриджеитом, флюеллитом, пиритом и колумбитом. Название от городского округа Плайштайн в Верхнем Пфальце. *Grey I.E., Hochleitner R., Rewitzer C., Kampf A.R., MacRae C.M., Gable R.W., Mumme W.G., Keck E., Davidson C.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 2, p. 189–197.

38. Манганрокбриджент (manganrockbridgeite) – $Mn^{2+}{}_{2}Fe^{3+}{}_{3}(PO_{4})_{3}(OH)_{4}(H_{2}O)$ – гр. рокбриджерита. Монокл.с. $P2_{1}/m$. a = 5.198, b = 16.944, c = 7.451Å, $\beta = 110.170^{\circ}$. Z = 2. Плотные прорастания и кластеры пластинчатых кристаллов до 200х20 *n* мкм, удлиненных по [100] и уплощенных по {001}. Сп. совершенная по {001}. Цв. черный. Бл. перл. В пр. св. зеленый, в скрещееных николях – красный. Черта серовато-зеленая. Плотн. 3.40 (выч.). Двуосный (+/–). Np = b, Ng = a, $n_p = 1.795$, $n_m = 1.805$, $n_g = 1.815$, $2V = 90^{\circ}$ (выч.). Дан мёссбауэровский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): МпО 11.64, FeO 7.60, Fe₂O₃ 37.18, P₂O₅ 32.61, H₂O 9.00 (выч. по стр-ре), сумма 98.03.

Рентгенограмма (интенс. л.): 4.880(61)(100), 4.734(32)(110), 3.638(<u>3</u>2)(041), 3.458(71) (102), 3.404(30)(112), 3.209(100)(121), 2.435(70)(112), 1.5961(49)(244). В пегматите Хагендорф-Зюд, Верхний Пфальц, Бавария (Германия) с гематитом, кеннготтитом, кварцем, коррейянвеситом, таворитом, свитцеритом, берманитом, минералами гр. джансита, стюартитом, лауэитом и псевдолауэитом. Назван по составу и за сходство с рокбриджеитом. *Grey I.E., Hochleitner R, Kampf A.R., Boer S., MacRae C.M., Cashion J.D., Rewitzer C., Mumme W.G.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 2, p. 295–304.

39. Дунчуаньит (dongchuanite) — $Pb_4ZnZn_2(PO_4)_2(PO_4)_2(OH)_2$. Трикл.с. *P*1, *a* = 4.7620, *b* = 8.5070, *c* = 10.3641Å, α = 97.110°, β = 101.465°, γ = 92.273°. *Z* = 1. Сферические радиальные агрегаты до <u>1</u> мм пластинчатых кристаллов до 20 мкм. Простые формы: {100}, {010}, {011} и {011} (дан чертеж). Прозрачный. Цв. бирюзово-зеленоватый. Черта бесцветная. Бл. стекл. Хрупкий. Сп. хорошая по {011}. Тв. 2–2.5, микротв. 91.3. Плотн. 6.06 (выч.). Двуосный (-). *n*_{средн.} = 1.90 (выч.), 2*V* = 70° (изм.). Дисперсия очень слабая, *r* < *v*. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): ВаО 0.05, CdO 0.21, As₂O₃ 4.62, SiO₂ 0.03, ZnO 14.91, CuO 2.45, FeO 0.02, V₂O₃ 0.01, PbO 59.59, SO₃ 0.05, P₂O₅ 16.19, H₂O 1.23 (выч. по стр-ре), сумма 99.36. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.6519(45)(101), 3.4419(100)(112), 3.1302(30)(121), 3.0347(50) (112), 2.9231(40)(113), 2.8106(30)(030), 2.3843(35)(-2 01), 1.8582(17)(212). На медном м-нии Дунчуань, пров. Юньнань (Китай) с кварцем, тейситом, весцелиитом, кипушитом, тангданитом, тиролитом, арсеновесцелиитом, байлдонитом, купродунчуаньитом и гемиморфитом. Назван по месту находки. *Li G., Sun N., Shen H., Xue Y., Hao J., de Fourestier J*. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p. 611–618.

40. Лумисит (loomisite) – Ва[Ве₂Р₂O₈]·H₂O. Монокл.с. *Pn. a* = 7.6292, *b* = 9.429, *c* = 4.7621Å, β = 91.272°. *Z* = 2. Первое природное соединение с цеолитным каркасом **ABW** типа. Кластеры расходящихся тонких пластинчатых кристаллов до 0.80×0.06×0.03 мм с конусовидными до тупых окончаний. Прозрачный. Цв. тускло-белый. Черта белая. Бл. шелк. до стекл. Хрупкий. Тв. 3.5–4. Сп. совершенная по {100} и {110}. Плотн. 3.46 (изм), 3.512 (выч.). Двуосный (+). *n_p* = 1.579, *n_m* = 1.591, *n_g* = 1.606, 2*V* = 82° (изм.), 85° (выч.). Дисперсия очень слабая, *r* > *v*.Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): P₂O₅ 38.66, CaO 0.85, FeO 1.12, BaO 40.17, BeO 13.39 (ISP-MS), H₂O 4.94, сумма 99.13. Рентгенограмма (интенс_л.): 5.945(27.2) (110), 4.259(38.9)(011), 3.068(44.5)(121), 2.897(100.0)(130), 2.869(65.1)(211), 2.816(54.0) (211), 2.385(57.8)(002). На м-нии Биг-Чиф майн, округ Пенниннгтон, шт. Юж. Дакота (США) с дондоэллитом, эрлшаннонитом, митридатитом, рокбриджеитом, джанситом-(CaMnFe) и кварцем. Назван в честь американского геологического деятеля Томаса Лумиса (Thomas A. Loomis). *Yang H., Gu X., Gibbs R.B., Downs R.T.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 79–85.

41. Джансит-(NaMnMn) [jahnsite-(NaMnMn) – NaMn²⁺(Mn²⁺Fe³⁺) ₅₂Fe³⁺₂(PO₄)₄(OH)₂·8H₂O. Монокл.с. *P2/a. a* = 15.1359, *b* = 7.2035, *c* = 9.9876Å, β = 110.361°. Z = 2. Агрегаты сдвойникованных призмат. кристаллов, удлиненных по [100] до 80×25 мкм. Простые формы; {001}, {100}, {011} и {201}(дан чертеж). Цв. оранжево-желтый. Черта бледно-желтая. Хрупкий. Изл. неровн. Тв. ~ 4. Сп. хорошая по {001}. Плотн. 2.774 (выч.). Двуосный (-). *Ng* = *b. n_p* = 1.645, *n_m* = 1.671, *n_g* = 1.674, *2V* = 36° (изм.). Плеохроизм: по *Np* бледно-желто-коричневый, по *Nm* и *Ng* светложелто-коричневый. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): Na₂O 2.18, CaO 2.48, Al₂O₃ 0.35, Fe₂O₃ 20.49, MgO 1.36, MnO 17.39, Mn₂O₃ 3.00, P₂O₅ 32.87, H₂O 18.99, сумма 99.11. Рентгенограмм<u>а</u> (интенс. л.): 9.310(<u>5</u>8)(001), 5.035(26)(210), 4.940(24)(11<u>1</u>), 4.664(25)(002), 3.948(24)(212,310), 3.551(34)(312,400), 2.851(100)(022), 2.606(27)(421). В пегматите Випераминга Хилл (Юж. Австралия) с берманитом, фосфосидеритом, штренгитом и неизвестным Mn-Fe фосфатом. Назван по составу в соответствии номенклатурой надгр. джансита. *Elliott P., Kampf, A.R.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 6, p. 1163–1173.

42. Уайтит-(CaMnFe) – [whiteite-(CaMnFe) – CaMn²⁺Fe²⁺₂Al₂(PO₄)₄(OH)₂·8H₂O – гр. джансита. Монокл.с. *P2/a. a* = 14.925, *b* = 7.0100, *c* = 10.053Å, β = 111.31°. Z = 2. Агрегаты стержнеподобных кристаллов до 50×500 мкм, сложенных из субпараллельно сросшихся пластинок до *n* мкм толщиной, уплощенных по {001} и удлиненных по [010]. Цв. бледно-желтый. Плотн. 2.80 (изм.), 2.78 (выч.). Двуосный (+). *Nm* = *b*, *n_p* = 1.608, *n_m* = 1.612, *n_g* = 1.624, 2*V* = 59° (изм.), 60.4° (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 18 опр.): CaO 4.80, 15.40, ZnO 0.57, MgO 1.44, Al₂O₃ 11.56, FeO 10.71, Fe₂O₃ 1.20, P₂O₅ 34.19, H₂O 19.79 (выч. по идеальной ф-ле), сумма 99.66. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.397(35)(001), 4.932(38)(210), 4.707(20)(002), 3.493(20)(400), 2.923(29)(401), 2.807(100)(022), 1.950(20)(024). В пегматите Хагендорф-Зюд, Верхний Пфальц, Бавария (Германия) с рокбриджеитом, кварцем, слюдой, полевым шпатом, вторичным трифилитом. Назван по составу согласно номенклатуре минералов гр. джансита (Мооге, Ito, 1978). *Hochleitner R., Rewitzer C., Grey I.E., Mumme W.G., MacRae C.M., Kampf A.R., Keck E., Gable R.W., and Glenn A.M.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 1, p. 95–103.

43. Хохляйтнерит (hochleitnerite) – [K(H₂O)]Mn₂(Ti₂Fe)_{Σ3}(PO₄)₄O₂(H₂O)₁₀·4H₂O – гр. паулькеллерита. Ромб.с. *Рbca. a* = 10.5513, *b* = 20.6855, *c* = 12.4575Å. Z = 4. Изолированные и сросшиеся таблитч. кристаллы до 80 мкм, уплощенные по {010} и слегка удлиненные по [001], ограниченные {111} и {010} формами (дан чертеж). Цв. бледно-желтый. Плотн. 2.40 (выч.). Двуосный (+). *Np* = *b*, *Nm* = *c*, *Ng* – *a*. *n_p* = 1.615, n_m = 1.621, n_g = 1.645, 2V = 53.8° (выч.). Дисперсия умеренная, r < v. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): K₂O 4.64, MnO 10.65, MgO 0.04, Al₂O₃ 0.64, FeO 3.36, Fe₂O₃ 9.78, TiO₂ 12.95, P₂O₅ 28.08, F 0.44, H₂O 26.87 (выч.), -O=F 0.19, сумма 97.26. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.32(51)(020), 7.51(55)(111), 6.24(72) (002), 5.23(43)(200,131), 3.747(52)(222), 3.141(100)(251), 2.881(59)(260,124), 2.619(60) (342,262,144). В пегматите Хагендорф-Зюд, Верх. Пфальц, Бавария (Германия) с фторапатитом, рокбриджеитом, колумбитом и уранофаном. Назван в честь немецкого минералога Руперта Хохляйтнера (Rupert Hochleitner, b. 1954). *Grey I.E., Keck E., Kampf A.R., MacRae C.M., Gable R.W., Mumme W.G., Wilson N.C., Glenn A.M., Davidson C.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 4, p. 635–643.

44. Ревитцерит (rewitzerite) – $K(H_2O)Mn_2(Al_2Ti)(PO_4)_4[O(OH)](H_2O)_{10}·4H_2O. – гр. полкеррита. Монокл.с. <math>P2_1/c. a = 10.444, b = 20.445, c = 12.2690Å, \beta = 90.17^{\circ}. Z = 4.$ Агрегаты удлиненных гексагональных призмат кристаллов до 0.1 мм, уплощенных по {010} и удлиненных по [100]. Простые формы: {010}, {001}, {111} и {111} (даны чертежи). Бесцветный до очень светло-бежевого. Плотн. 2.33 (выч.). Двуосный (+). $Np = c, Np = b, Ng = a, n_p = 1.585, n_m = 1.586, n_g = 1.615, 2V = 25^{\circ}$ (изм.), 21.3° (выч.) Хим. (м.з., WDS, средн. из 12 опр.): K_2O 3.93, MnO 6.33, MgO 2.80, Al_2O_3 8.37, Fe₂O₃ 7.44, TiO₂ 9.18, P₂O₅ 30.90, F 0.87, H₂O 30.39 (выч.), -O=F 0.37, сумма 99.84. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.26(53)(020), 7.44(55)(111), 6.16(92)(002), <u>3</u>.703(57)(113,222,240), 3.111(97)(251,004), 2.862(100)(233,260,124,153), 2.600(46)(342,262,144). В пегматите Хагендорф-Зюд, Верх. Пфальц (Германия) с рокбриджеитом. Назван в честь немецкого коллекционера минералов Кристиана Ревитцера (Cristian Rewitzer, b. 1955). *Grey I.E., Hochleitner R., Kampf A.R., Boer S., MacRae C.M., Mumme W.G., Keck E.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 830–838.

45. Регерит (regerite) – КFe₆(PO₄)₄(OH)₇(H₂O)₆·4H₂O. Монокл.с. $P2_1/c. a = 15.408$, b = 17.311, c = 9.870Å, $\beta = 95.42^{\circ}$. Z = 4. Кластеры призмат. кристаллов до 20х100 мкм с зубилоподобными окончаниями, уплощенными по {100} и удлиненными по [001]. Простые формы: {100}, {010} и {011}. Цв. желтовато-зеленый. Плотн. 2.69 (изм.), 2.66 (выч.). Двуосный (+). $Nm = b, cNg \approx 10^{\circ}$, $n_p = 1.670$, $n_m = 1.690$,

 $n_g = 1.730, 2V = 76^{\circ}$ (изм.), 72° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): K₂O 4.28, Fe₂O₃ 43.1, TiO₂ 3.41, P₂O₅ 26.7, H₂O 22.8 (выч. по стрре), сумма 100.29. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.52(63)(110), 7.69(100)(200), 5.85(20) (121,220), 3.877(33)(321,141), 3.797(28)(141,240), 2.934(22)(242), 2.543(21)(143,352). В пустоте кварцевой друзы в пегматите Кройцберг, Плайштайн, Бавария (Германия) с рокбриджеитом, штренгитом и фосфосидеритом. Назван в честь супружеской пары Греты (Grete, b. 1948) и Вернера (Verner, b. 1946) Регер (Reger), основателей музея минералов Кройцберга и Хагендорфа. *Rewitzer C., Hochleitner R., Grey I.E., Kampf A.R., Boer S., MacRae C.M.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 5, p. 805–812.

46. Евсеевит (evseevite) – Na₂Mg(AsO₄)F. Ромб.с. *Pbcn.* a = 5.3224, b = 14.1255,c = 12.0047Å. Z = 8. Первый природный арсенат с антиперовскитовой стр-рой. Длиннопризмат, до игольчатых или волосовидных кристаллы до 0.1, редко до 0.7 мм в длину и до 0.03 мм толшиной, их кластеры до 0.5 мм. Прозрачный, беспветный или бледно-розоватый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 3.377 (выч.). Представлен двумя хим. разностями. Хар-ка приводится для голотипа. Двуосный (+). *Np* = *a*. *n_p* = 1.545, *n_m* = 1.546, *n_g* = 1.549, 2*V* = 40° (изм.), 60° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): Na₂O 26.67, K₂O 0.23, CaO 0.66, MgO 17.05, CuO 0.23, ZnO 0.30, Fe₂O₃ 0.45, SiO₂ 0.22, As₂O₅ 48.83, F 8.01, -O=F 3.37, сумма 99.28. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.001(100)(121), 3.527(31)(040,130), 3.479(56) (023), 3.041(45)(042), 2.998(29)(004), 2.657(44)(200), 2.642(68)(133,142), 2.613(36)(104), 2.002(33)(242,006), 1.741(32)(046). В продуктах фумаролы Арсенатная, Второй шлаковый конус Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с санидином, гематитом, теноритом, эгирином, касситеритом, сильвином, галитом, йохиллеритом, бадаловитом, кальциойохиллеритом, хатертитом, асмирандитом, юрмаринитом, полиарситом, афтиталитом, калиймагнезиоарфведсонитом, литидионитом, феррисанидином и трилимитом. Назван в честь русского минералога Евсеева Александра Андреевича (Evseev Aleksandr Andreevich, b. 1949). Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Vigasina M.F., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Zhitova E.S., Pushcharovsky D.Y. Miner. Mag. 2023, vol.87, n 6, p. 839-848.

47. Нишанбаевит (nishanbaevite) – KAl₂O(AsO₄)(SO₄). Ромб.с. *Pbcm. a* = 15.487, b = 7.2582, c = 6.6014Å. Z = 4. Удлиненные призмат. пластинч. кристаллы до $0.01 \times 0.01 \times 0.05$ мм или пластинки до 0.02×0.03 мм, их кластеры до 0.5 мм или корочки до 1.5 мм. Прозрачный. Бесцветный в кристаллах и снежно-белый в агрегатах. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 3.012 (выч.). Двуосный (-). *n*_n = 1.552, *n*_m = 1.567, *n*_s не опр., близок к *n*_m. Хим. (м.з., средн. из 7 опр.): Na₂O 3.79, K₂O 8.01, CaO 0.10, CuO 0.21, Al₂O₃ 30.08, Fe₂O₃ 0.50, SiO₂ 1.62, P₂O₅ 0.66, As₂O₅ 32.23, SO₃ 22.59, сумма 99.79. Рентгенограмма (интенс. л.): 15.49(100)(100), 6.56(30) (110), 4.653(29)(111), 3.881(54)(400), 3.298(52)(002), 3.113(29)(121), 3.038(51)(202,411).В сублиматах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с эвхлорином, алюмоключевскитом, лангбейнитом, ламмеритом, параламмеритом, эриклаксманитом, козыревскитом и гематитом. Назван в честь российского минералога Турсын Прназоровича Нишанбаева (Tursun Prnazorovich Nishanbaev, 1955–2017). Pekov I.V, Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Agakhanov A.A., Turchkova A.G., Evgeny G. Sidorov E.G., Kutyrev A.V., Blatov V.A., Pushcharovsky D.Y. Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 247-257.

48. Пикколиит – (piccoliite) – NaCaMn³⁺₂(AsO₄)₂O(OH). Ромб.с. *Рbcm. a* = 8.876, b = 7.5190, c = 11.689Å. Z = 4. Хорошо развитые призмат. кристаллы до 1 мм. Цв. черный, на плоскостях излома может быть очень темно-красным. Черта коричневая. Бл. смол. до стекл. Тв. 5–5.5. Плотн. 4.084 (выч.). В отр. св. серый. Анизотропия отчетливая в серых тонах. Внутр. рефлексы коричневых оттенков. R_{min} и R_{max} на воздухе (%): 7.7 и 9.8 при 470 нм, 7.7 и 9.5 при 546, 7.4 и 9.3 при 589, 7.4 и 9.2 при

650 нм. Дан рамановский спектр. $n_{средн.} = 1.878$ (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): $P_2O_5 0.06$, $V_2O_5 0.47$, $As_2O_5 48.06$, SiO₂ 0.10, Mn_2O_4 17.48, Fe₂O₃ 9.74, MgO 1.67, CaO 13.84, Na₂O 5.54, H₂O 1.86 (выч.), сумма 98.82. Рентгенограмма (интенс. л.): Peнтгенограмма (интенс. л.): 4.85(57)(102), 3.470(59)(120,113), 3.167(100)(022), 2.742(30) (310,213), 2.683(53)(311,023), 2.580(50)(222,114), 2.325(19)(320,214,223). В метакварцитах Мп м-ния Монтальдо-ди-Мондови, Пьемонт (Италия) с кварцем, кальцитом, берцелиитом (манганберцелиитом). Найден также на Мп м-нии Валлетта, Пьемонт (Италия). Назван в честь итальянских коллекционеров минералов Джиана Паоло Пикколи (Gian Paolo Piccoli), отца (1926–1996) и Джиана Карло Пикколи (Gian Carlo Piccoli), сына (р. 1953). *Cámara F., Biagioni C., Ciriotti M.C., Bosi F., Kolitsch U., Paar W.H., Hålenius U., Lepore G.O., Blass G., Bittarello E.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 204–217.

49. Алюмолукранит (alumolukrahnite) – CaCu²⁺Al(AsO₄)₂(OH)(H₂O). Трикл.с. *P*1. $a = 5.343, b = 5.501.329, c = 7.329Å, \alpha = 67.72°, \beta = 69.06°, \gamma = 69.42°. Z = 1. Грубые$ $алмазоподобные таблички до 0.1 мм, уплощенные по {111}, их срастания в виде сфе$ рических агрегатов до 0.5 мм. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. яблочно-зеленый. Черта белая. Бл. стекл. Тв. 3.5. Хрупкий. Изл. неправ. Плотн. 4.094 и 4.085 (выч. $по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный (+). <math>n_p = 1.73, n_m = 1.74, n_g = 1.76, 2V = 71°$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр.): CaO 12.20, CuO 15.62, ZnO 2.25, Al₂O₃ 10.48, Fe₂O₃ 0.22, As₂O₅ 48.52, H₂O 6.03 (выч. по стр-ре), сумма 95.32. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.89(86)(010,100), 3.396(100)(112), 3.196(70)(012), 3.115(70)(102,1 10), 2.882(90)(1 1 1), 2.714(52)(121), 2.488(82)(201,212,020), 1.6945(65) (133,224,231). На м-нии Хоте, пров. Копьяпо, Атакама (Чили) с конихальцитом, коронадоитом, гипсом, оливенитом, фармакосидеритом, рруффитом и скородитом. Назван по составу и за сходство с лукранитом. *Катрf А.R., Mills S.J., Nash B.P., Dini M., Molina Donoso A.A.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 465–469.

50. Акселит (axelite) – Na₁₄Cu₇(AsO₄)₈F₂Cl₂. Тетр.с. *P4bm. a* = 14.5957, c = 8.34370Å. Z = 2. Таблитч. квадратные, чаще прямоугольные, уплощенные по {001}, иногда слегка удлиненные по [100] кристаллы до 0.02×0.1×0.1 мм. Простые формы: {001} (пинакоид), {100} и {110} (призм. грани). Прозрачный. Цв. небесно-голубой. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 3.662 (выч.). Одноосный (-). n_a = 1.650, n_e= 1.678. Плеохроизм: по Ne зеленый, по No светло-зеленый. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): Na₂O 22.54, K₂O 0.08, CaO 0.04, MgO 0.05, CuO 26.69, P₂O₅ 1.75, V₂O₅ 0.15, As₂O₅ 44.14, SO₃ 0.04, F 1.57, Cl 3.60, -O=(F+Cl) 1.47, сумма 99.18. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.32(44)(001), 5.156(47)(220,211), 4.168(21)(002), 3.246(34)(420,222), 3.180(61)(331), 2.747(100)(402), 2.709(36)(511), 2.580(29)(440,521). В продуктах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с сильвином, галитом, арсмирандитом, йохиллеритом, тилазитом, эриклаксманитом, ламмеритом, гематитом, тенориом, касситеритом, псевдобрукитом, сульфатами гр. афтиталита, санидином и фторфлогопитом. Назван в честь финскорусского кристаллографа и минералога Акселя Гадолина (Axel Gadolin, 1828–1892). Pekov I.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., Sidorov E.G., Kutyrev A.V., Pushcharovsky D.Yu. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 109-117.

51. Прачаржит (prachařite) — CaSb⁵⁺₂(As³⁺₂O₅)₂·10H₂O. Триг.с. $P\overline{3}$ cl. a = 13.951, c = 19.899Å. Z = 6. Тонкие таблитч., гексагональные кристаллы до 2.5 мм. Прозрачный до полупрозрачного. Бесцветный до белого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Сп. отчетливая по {1010}. Тв. 2–2.5. Плотн. 2.848 (изм. по рент. данным), 2.836–2.853 (выч.). Одноосный (-). $n_o = 1.619$, $n_e = 1.553$. Хим. (м.з., средн. из 8 опр.): СаО 6.28, МgO 0.09, Sb₂O₅ 39.22, As₂O₃ 47.59, H₂O 21.65 (выч. по идеальному составу), сумма 114.83. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.894(100)(002), 6.045(8) (200), 5.156(10)(202), 4.946(11)(004), 3.297(19)(311,006,222), 2.988(22)(400, 313,116).

В подземной выработке Плака Майн № 80, рудный район Лаврион (Греция) с фармаколитом, серой и редким смамитом на матрице, состоящей из сфалерита, галенита и карбонатов. Назван в чешского минералога Ивана Прачаржа (Ivan Prachař, b. 1957). *Kolitsch U, Sejkora J., Topa D., Kampf A.R., Plášil J., Rieck B., Fabritz K.H.* Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 269–280.

52. Ермаковит (ermakovite) – $(NH_4)(As_2O_3)_2Br. Гекс.с.$ *Р6/mmm. a*= 5.271,*c*= 9.157Å.*Z*= 1. Таблитч. или призмат. гекс. кристаллы до 200 мкм. Простые формы:*c* ${001},$ *m* ${010}$ *up* ${014} (дан чертеж). Цв. желтый. Кристаллы часто зональны с про$ зрачным ядром желтоватого цвета и полупрозрачной каймой желтого цвета. Черта белая с желтоватым оттенком. Бл. субалмаз. Очень хрупкий, отдельные пластинки эластичные. Сп. совершенная по (001). Изл. неровн. Тв. 1–1.5. Одноосный (-). $<math>n_o = 1.960, n_e = 1.716.$ Плотн. 3.64 (изм.), 3.747 (выч.). Даны рамановский и ИКспектры. Хим. (SEM EDS, средн. из 5 опр.): N 2.51, H 0.72 (выч.), Na 0.03, As 58.61, Sb 1.43, Br 15.05, C10.57, I 0.24, O 18.72, S 0.79, сумма 98.68. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.160(80)(001), 4.560(90)(002), 3.228(100)(102), 2.629(80)(110), 2.522(60)(103). На Фан-Ягнобском угольном м-нии (Таджикистан) с серой, реальгаром, аморфными As-сульфидами, нашатырем, алакранитом, бонацциитом и термессаитои-(NH₄). Назван в честь русского минералога Николая Порфирьевича Ермакова (Nikolai Porfirievich Ermakov, 1913–1993). *Кагрепko V.Yu., Pautov L.A., Siidra O.I., Mirakov M.A., Zaitsev A.N., Plechov P.Yu., Makhmadsharif S.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 69–78.

53. Финчит (finchite) – Sr(UO₂)₂(V₂O₈)·5H₂O. Ромб.с. *Pcan. a* = 10.363, *b* = 8.498, *c* = 16.250Å. Z = 4. Пластинч. кристаллы до 10 мкм (дан чертеж). Цв. ярко-желтый. Черта светло-желтая. Тв. ~ 2. Хрупкий. Изл. неправ. Сп. совершенная по (001). Плотн. 4.429 и 4.352 (выч. по эмприч. и идеальной ф-лам). Двуосный (-). Np = c, Nm = a, Ng = b. $n_p = 1.70$, $n_m = 1.85$, $n_g = 1.90$, $2V = 53^{\circ}$ (изм.), 55.9° (выч.). Дисперсия слабпя, r < v. Плеохроизм: по *Np* бесцветный, по *Nm* и *Ng* желтый. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 10 опр.): К₂O 0.91, SrO 10.43, CaO 0.65, MgO 0.16, FeO 0.08, Al₂O₃ 0.19, V₂O₃ 21.57, UO₃ 65.60, H₂O 10.61, сумма 110.20. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.19(100) (002), 5.14(21)(200,112), 4.093(39)(004), 3.790(19)(022), 3.292(19)(220), 3.205(33) (204,310,123), 3.082(22)(222), 2.987(58)(312), 1.9605(24)(240,512,118,143). В районе Сульфур Спринг Дроу, шт. Техас (США) с карнотитом. Позднее обнаружен на м-нии Пандора, шт. Юта (США). Назван в честь американского геолога Уоррена Финча (Warren I. Finch, 1924–2014). *SpanoT.L., Olds T.A., Hall S.M., Van Gosen B.S., Kampf A.R., Burns P.C., Marty J.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 2, p. 383–388.

54. Бакакинит – (bakakinite) – Са₂V₂O₇. Трикл.с. *P*1. *a* = 6.64, *b* = 6.92, *c* = 7.01Å, $\alpha = 86.59^\circ, \beta = 63.77^\circ, \gamma = 83.47^\circ. Z = 2$. Уплощенные кристаллы до 10×5 мкм. Прозрачный. Бесцветный или бледно-желтый. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 3.463 (выч.). Анизотропный. *п*_{средн.} = 1.93 (выч.). В отр. св. серый. Двуотражение слабое. R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 15.3 и 14.4 при 470 нм, 14.3 и 12.8 при 546, 14.8 и 13.6 при 589, 14.9 и 13.9 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 9 опр.): CaO 37.04, SrO 0.26, SiO₂ 0.16, P₂O₅ 1.48, V₂O₃ <u>4</u>9.47, As₂O₅ 10.85, SO₃ 0.35, сумма 99.61. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.647(27)(111,011), 3.138(76)(002), 3.103(100) (120,121), 3.027(20)(021), 2.960(81)(200), 2.158(19)(031,302), 1.791(16)(320), 1.682(16)(114), 1.584(17)(133,403). В продуктах фумаролы Арсенатная Второго шлакового конуса Северного прорыва БТТИ, Камчатка (Россия) с ангидритом, свабитом, плиниуситом, шеферитом, берцелиитом, диопсидом, гематитом, повеллитом, баритом, фторапатитом, кальциойохиллеритом, людвигитом, магнезиоферритом, анортитом, титанитом и эссенеитом. Назван в честь русского кристаллографа и кристаллохимика Владимира Васильевича Бакакина (Vladimir Vasilievich Bakakin, b. 1933). Pekov, I., Agakhanov A., Koshlvakova N., Zubkova N., Yapaskurt V., Britvin S., Vigasina M.F., Turchkova A.G., Nazarova M. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 695-701.

СУЛЬФАТЫ, СУЛЬФИТЫ, ХРОМАТЫ, СЕЛЕНАТЫ, ТУЛЛУРАТЫ, ТУЛЛУРИТЫ

55. Асагиит (asagiite) – NiCu₄(SO₄)₂(OH)₆·6H₂O. Монокл.с. $P2_1/c. a = 5.6095$, b = 6.1259, c = 23.758Å, $\beta = 95.288^{\circ}$. Z = 2. Тонкопластинч. кристаллы до 0.5 мм. Прозрачный. Цв. светло-голубо-зеленый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Сп. совершенная по {001}. Тв. 2.5. Плотн. 2.90 (изм.), 2.92 (выч.). Двуосный (-). $n_p = 1.577$, $n_m = 1.620$, $n_g = 1.631$, $2V = 52.4^{\circ}$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): СиО 38.90, NiO 8.11, ZnO 6.80, CoO 1.90, FeO 0.10, SO₃ 22.79, H₂O 23.15 выч. по стехиометрии), сумма 101.75. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.830(100)(002), 5.9<u>1</u>2(64)(004), 4.845(55)(013), 3.920(45)(006), 2.953(33)(008), 2.668(57)(202), 2.571(36) (123). Вторичный на агрегатах смитсонита в трещинах серпентинита на м-нии Накаури, преф. Аити (Япония). Название от японского слова «асаги-аро», традиционно обозначающего светло-голубо-зеленый цвет. *Nishio-Hamane D., Yajima T., Shimobaya-shi N., Ohnishi M., Niwa T.* J. Miner. Petrol. Sci. 2023, vol. 118, n 1, doi:10.2465/jmps.230711

56. Олдсит (oldsite) K₂Fe²⁺[(UO₂)(SO₄)₂]₂(H₂O)₈ – Fe²⁺-аналог сворностита. Ромб.с. $Pmn2_1$. a = 12.893, b = 8.276, c = 11.239Å. Z = 2. Кристаллы прямоуголных пластинок до 0.3 мм, уплощенные по {010} и удлиненные по [001], их агрегаты. Простые формы: {100}, {010}, {001}, {001} и возможно {101} и/или {102}. Прозрачный. Цв. желтый. Черта бледно-желтая. Бл. стекл. Тв. ~2 (по аналогии со сворноститом). Хрупкий. Изл. неправ., заноз. Сп. весьма совершенная по {100} и совершенная по {010}. Легко раств. в воде при комн. т-ре. Плотн. 3.31 (изм.), 3.298 и 3.330 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный (+). Np = b, Nm = a, Ng = c. $n_p = 1.552$, $n_m = 1.556$, $n_g = 1.588$, $2V = 37^{\circ}$ (изм.), 39.6° (выч.). Дисперсия умеренная, r' < v. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): K₂O 7.47, FeO 3.16, ZnO 2.10, MgO 0.27, V₂O₃ 0.53, UO₃ 45.90, SO₃ 26.46, H₂O 11.87 (выч. по стр-ре), сумма 97.76. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 8.29(59), 6.47(82), 5.10(62), 4.65(100), 3.332(55), 3.020(63), 2.670(51), 2.106(56). Вторичный на м-ниях Норд Меса, шт. Юта (США) с квасцами-(К), галотрихитом, метавольтином, кварцем, рёмеритом, стэнлиитом, серой, ссомольнокитом и матезиуситом. Назван в честь американского минералога Тревиса А. Олдса (Trevis A. Olds, b. 1990). Plášil J., Kampf A.R., Ma C., Desor J. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 151-159; https://www.mindat.org/min-55694.html

57. Навроцкиит (navrotskyite) – $K_2Na_{10}(UO_2)_3(SO_4)_9$ ·2H₂O. Ромб.с. *Pbcm. a* = 5.4456, *b* = 21.328, *c* = 33.439Å. Z = 4. Игольчатые кристаллы до 1 мм в длину, их агрегаты. Прозрачный. Цв. бледно-зеленовато-желтый. Бл. стекл., шелк. Хрупкий. Отдельные длинные кристаллы гибкие. Тв. ~ 2. Сп. хорошая по {100}. Плотн. 3.453 (выч.). Двуосный (-). *Np* = *a*, *Nm* = *c*, *Ng* = *b*. n_p = 1.520, n_m = 1.557, n_g = 1.565, 2*V* = 48.2° (изм.), 48.9° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 6 опр.): Na₂O 15.37, K₂O 4.82, UO₃ 42.94, SO₃ 35.74, H₂O 1.78 (выч. по стр-ре), сумма 100.65. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.70(43)(020), 5.59(27)(006), 5.28(100)(110), 3.845(36)(046,134,116), 3.533(29)(060,061,029,136), 3.225(30)(153), 3.050(44)(049,119), 2.822(29)(139). На м-нии Блу Лизард, округ Сан-Хуан, шт. Юта (США) с белаковскиитом, блёдитом, бобкукитом, чангоитом, фермитом, ферринатритом, ильземаннитом, ивситом, мейссеритом, псевдомейссеритом-(NH₄), сиборгитом и тамаругитом. Назван в честь американского геохимика Александры Навроцки (Alexandra Navrotsky, b. 1943). *Olds T.A., Kampf A.R., Perry, S.L., Guo X., Marty J., Rose T.P., Burns P.C.* J. Geosci. 2023, vol. 68, n 3, p. 249–259.

58. Цинкоритвельдит (zincorietveldite) – $Zn(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_5$. Ромб.с. *Ртп*2₁. *a* = 12.8712, *b* = 8.3148, *c* = 11.2959Å. Z = 4. Субпараллельные агрегаты пластинок до 1 мм, удлиненных по [001] и уплощенных по {010}. Простые формы: {100}, {010}, {110}, {011}, {011}, {101}, {101}. {111} и {111} (дан чертеж). Прозрачный. Цв. желтый до оранжево-желтого. Черта очень бледно-желтая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. искривл.

45

Тв. ~ 2.5. Сп. отличная по {010}, хорошая по {100} и удовлетворительная по {001}. Плотн. 3.376 (выч.). Легко раств. в воде при комн. т-ре. Двуосный (+). Np = b, Nm = a, $Ng = c. n_p = 1.568$, $n_m = 1.577$, $n_g = 1.595$, $2V = 70^\circ$ (изм.), 71.2° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 6 опр.): MgO 0.68, MnO 0.50, FeO 1.01, CoO 0.41, ZnO 9.10, SO₃ 26.53, UO₃ 48.73, H₂O 14.86, сумма 101.82. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 8.35(37), 6.42(62), 5.09(58), 4.67(100), 4.23(38), 3.916(46), 3.429(47), 3.340(39). На м-нии Блу Лизард, округ Сан-Хуан, шт. Юта (США) с бобкукитом, кокимбитом, галотрихитом, либбиитом, метавольтином, ромбоклазом, рёмеритом, тамаругитом и вольтаитом. Назван по составу и за сходство с ритвельдитом. *Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Marty J.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p. 528–533; https://www.mindat.org/min-470378.html

59. Либбиит (libbyite) – $(NH_4)_2(Na_2\Box)_{\Sigma3}[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)]_2 ·7H_2O. Тетр.с.$ *P*4₁2₁2.*a*= 10.7037,*c* $= 31.824Å. Z = 4. Агрегаты изометричных, иногда округленных кристаллов до 160×65×20 мкм. Прозрачный. Простые формы {001}, {011} и {111}. Цв. светло-зелено-желтый. Черта очень бледно-зелено-желтая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 2.2. Изл. искривл. Сп. отличная по {001}. Плотн. 3.465 (выч.). Флюоресценция в сильных зеленых тонах (при 405 мкм). Легко раств. в воде при комн. т-ре. Одноосный (-). <math>n_o = 1.581$, $n_e = 1.540$. Плеохроизм: по *No* желтый, по *Ne* бледно-желтый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр., норм.): (NH₄)₂O 2.63, K₂O 0.21, Na₂O 3.26, UO₃ 60.12, SO₃ 25.25, H₂O 8.52, сумма 99.99. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 7.97(100), 4.77(23), 4.58(79), 3.553(71), 3.385(25), 2.963(21), 2.648(31), 2.053(25). Вторичный на м-нии Блу Лизард, округ Сан-Хуан, шт. Юта (США) с бобкукитом, кокимбитом, галотрихитом, ромбоклазом, рёмеритом, тамаругитом, вольтаитом и цинкоритвельдитом. Назван в честь американского физико-химика Уиларда Ф. Либби (Willard F. Lybby, 1908–1980). *Kampf A.R, Olds T.A, Plášil J., Nash B.P, Marty J.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 767–772; https://www.mindat.org/min-470492.html

60. Шинарампит (shinarumpite) $- [Co(H_2O)_6][(UO_2)(SO_4)_2(H2O)] \cdot 4H2O$. Монокл.с. $P2_1/c. a = 21.0549, b = 6.8708, c = 12.9106Å, \beta = 96.678^{\circ}. Z = 4. Уплощенные пря$ моугольные призмы до 1 мм в длину, удлиненные по [010], уплощенные по {100}, их агрегаты. Простые формы: {100}, {010} и {001}. Прозрачный. Цв. желтый. Черта белая. Бл. стекл. Тв. 2.5. Изл. неправ., искривл. Сп. совершенная по {100}. Охотно раств. в воде при комн. т-ре. Плотн. 2.58 (изм.), 2.569 и 2.575 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Двуосный (-). Ng = b, $aNp = 30^{\circ}$. $n_p = 1.515$, $n_m = 1.526$, $n_g = 1.529$, $2V = 54.8^{\circ}$ (изм.), 54° (выч.). Дисперсия сильная, r < v. Плеохроизм: по Np очень бледно-желтый, по Nm бледно-желтый, по Ng светло-желтый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): FeO 2.11, CoO 5.35, NiO 2.92, UO₃ 39.84, SO₃ 22.46, H₂O 27.74 (выч. по стр-ре), сумма 100.42. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): (10.37)(100), (6.39)(26), (5.73)(43), (5.20)(70), (4.983)(23), (4.698)(31), (3.380)(24),(3.326)(30). Вторичный, на м-нии Сеник, шт. Юта (США) с гипсом, делиенситом, Со-содержащим ритвельдитом, сеникитом, шамвейитом и серой. Название по свите триасового возраста Шинарамп, формации Чинл, к породам которой приурочено м-ние. Kamp A.R., Plášil J., Olds T.A., Ma C., Marty J. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 348-355; https://www.mindat.org/min-55957.html

61. Майкньюит (mikenewite) $-\alpha$ -Mn²⁺(S⁴⁺O₃)·3H₂O. Монокл.с. *P*₂₁/*n. a* = 6.6390, *b* = 8.8895, *c* = 8.7900Å, β = 96.095°. *Z* = 4. Сферические агрегаты пластинчатых кристаллов до 0.50×0.10×0.04 мм. Прозрачный. Цв. желтоватый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 2.5–3. Сп. совершенная по {101}. Плотн. 2.48 (изм.), 2.467 (выч.). Двуосный (+). *n_p* = 1.606, *n_m* = 1.614, *n_g* = 1.627, 2*V* = 69° (изм.), 77° (выч.). Дисперсия слабая, *r* > *v*. Плеохроизм от серого до желтоватого. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр., масс. %): МпО 31.75, ZnO 5.25, FeO 1.64, *CaO* 0.56, SO₂ 32.<u>5</u>4, H₂O 28.15, сумма 99.89. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.547(42)(101), 4.707(100)(111), 3.947(49)(021), 3.924(49)(012),

3.327(60)(121), 3.097(45)(210), 2.774(57)(103). На м-нии Охуэла, Мапими (Мексика) с гётитом, криптомеланом, адамином и лотармейеритом. Назван в честь американского дилера минералами Майка Эдвина Нью (Michael Edwin New, 1942–2022). *Yang H., Jenkins R.A., McGlasson J.A., Gibbs R.B., Downs R.T.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 4, p. 534–541.

62. Никельалюмит (nickelalumite) – NiAl₄(SO₄)(OH)₁₂(H₂O)₃. Монокл.с. $P2_1/n$. $a = 10.2567, b = 8.8815, c = 17.0989Å, \beta = 95.548°. Z = 4. Радиальные агрегаты пла$ стинчатых кристаллов до 0.50 мм. Прозрачный. Цв. от почти бесцветного до светло $голубого и фисташково-зеленого. Черта белая. Бл. стекл. Сп. совершенная по {001}.$ Тв. 2. Хрупкий. Изл. заноз. Плотн. 2.231 (выч.). Раств. в теплой (1:1) HCl. Двуос $ный. <math>n_p = 1.542, n_m = 1.533, n_g$ не опр. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): Al₂O₃ 39.94, SiO₂ 0.17, SO₃ 15.20, V₂O₃ 0.29, FeO 0.15, NiO 8.00, ZnO 6.21, H₂O 31.87 (выч.), сумма 101.83. Рентгенограмма (и<u>н</u>тенс. л.): 8.35(10)(002), 4.27(9)(004), 2.508(8) (402,231), 2.276(7)(233,404), 1.981(9)(406). На урановом м-нии Кара-Танги (Киргизия) с кварцем, кальцитом, алюмогидрокальцитом, аллофаном, крандалитом, кыргызстанитом, анкиновичитом и неизвестным Al-OH минералом. Ранее был описан в Трансваале (ЮАР), но не был утвержден. *Каrpenko V.Yu, Agakhanov A.A., Pautov L.A., Bekenova G.K., Uvarova Y.A., Sokolova E., Dikaya T.V., Hawthorne F.C.* Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 219–229.

63. Черокиит (cherokeeite) – $[Pb_3Zn(OH)_4](SO_4)$ H₂O. Монокл.с. $P2_1/n$. a = 17.1697, b = 6.47173, c = 17.5304Å, $\beta = 115.440^{\circ}$. Z = 8. Кристаллы до 1 мм коротких или удлиненных призм с зубилообразным окончанием или пластинки, их дивергентные срастания. Простые формы: {100}, {001}, {110}, {101} (дан чертеж). Прозрачный. Бл. стекл. Бесцветный до бледно-розового. Черта белая. Тв. ~ 2.5. Хрупкий. Изл. заноз. Три сп., две совершенные в направлении [010], возможно по {100} и {001} и/или по {101}. Плотн. 5.011 и 4.998 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). В HCl при комн. т-ре мгновенно становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (+). $Np = b, cNm = 56^{\circ}$ в тупом углу β . $n_p = 1.745, n_m = 1.770, n_g = 1.805, 2V = 85^{\circ}$ (изм.), 81.8° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр., норм.): PbO 67.16, ZnO 12.25, SO₃ 12.08, S 0.73, H₂O 8.14, -O=S 0.36, сумма 100. Рентгенограмма (интенс. л, d, I): 5.29(100), 4.42(29), 3.197(71), 3.012(34), 2.969(29), 2.741(29), 2.595(34), 2.348(40). В массивном галенит-сфалерит-халькопирит-кварцевом агрегате на м-нии Редмонд, шт. Сев. Каролина (США) с купрочерокиитом, англезитом, бехереритом, ченитом, элиитом, хейвудитом, гидроредмондитом, ланаркитом, редмондитом, стивраститом, сульфаторедмондитом, сузаннитом и несколькими потенциально новыми минералами. Название от народа чироки, коренных жителей районов вокруг м-ния Редмонд. Kamp A.R., Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 3, p. 2817–1713; https://www.mindat.org/min-56154.html

64. Купрочерокиит (cuprocherokeeite) – $[Pb_8Zn_3Cu^{2+}(OH)_{16}](SO_4)_4$ ·4H₂O. Монокл.с. $P2_1/n. a = 12.6828, b = 9.4629, c = 14.7876Å, \beta = 94.798°. Z = 2. Кристаллы до 1 мм коротких или удлиненных призм или пластинок, удлиненных по [100] и уплощенных по {001}, их дивергентные срастания. Простые формы: {100}, {001}, {011}, {112} (дан чертеж). Прозрачный. Бл. стекл. Цв. светло-голубой. Черта очень бледно-голубовато-белая. Две хорошие сп. в направлении [100]. Тв. ~ 2.5. Плотн. 5.032 и 4.986 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). В HCl при комн. т-ре мгновенно становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (+). <math>Nm = b$, $Np \approx a. n_p = 1.760, n_m = 1.770, n_g = 1.800, 2V = 65° (изм.), 60.8° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр.): PbO 67.80, ZnO 7.64, CuO 3.99, SO₃ 11.95, S 1.11, H₂O 8.06, -O=S 0.55, сумма 100. Рентгенограмма (интенс. л.$ *d*,*I*): 5.27(100), 4.53(48), 3.431(34), 3.315(24), 3.130(), 3.081(68), 2.924(26), 2.435(22). В массивном галенит-сфалерит-халькопирит-кварцевом агрегате на м-нии Редмонд, шт. Сев. Каролина (США) с черокиитом.

Kamp A.R., Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 3, p. 2817–1713; https://www.mindat.org/min-470493.html

65. Хейвудит (haywoodite) – [Pb(H₂O)₁₀][Zn₁₂(OH)₂₀(H₂O)(SO₄)₃]. Трикл.с. *P*1. $a = 8.35298, b = 13.2769, c = 18.2744\text{\AA}, \alpha = 92.427^\circ, \beta = 90.419^\circ, \gamma = 108.214^\circ. Z = 2.$ Псевдогекс. пластинч. кристаллы, уплощенные по {011}, и бочкообразные призмы до 0.5 мм. Простые формы: {011 }, {101}, {011} и {1 11} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный до бледно-розового. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~ 2.5. Изл. искривл. и ступенч. Сп. совершенная по {011}. Плотн. 3.27 (изм.), 3.265 (выч.). При комн. т-ре в разбавл. НСІ быстро становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (-). $bNp = 35^{\circ}$, $cNm = 45^{\circ}$, $aNg = 13^{\circ}$. $n_p = 1.588$, $n_m = 1.600$, $n_q = 1.607$, $2V = 76^{\circ}$ (изм.), 74.2° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр., масс. %): PbO 16.81, ZnO 53.90, SO₃ 13.29, H₂O 20.60, сумма 104.60. Рентгенограмма (интенс. л, d, I): 10.62(100), 7.26(45), 6.04(40), 3.306(48), 3.219(53), 2.731(51), 2.652(93), 2.402(37). На м-нии Редмонд, округ Хейвуд, шт. Сев. Каролина (США) в очень необычном комплексе вторичных минералов, представленных редкими Pb-Zn-Cu сульфатами, тиосульфатами и карбонатами. Назван по месту находки. Kampf A.R., Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 6, p. 1137–1149; https://www.mindat.org/min-56030.html

66. Ханаханит (hanahanite) – $[Zn_8(OH)_{14}(SO_4)] \cdot 3H_2O$. Гекс.с. *P*6₃. *a* = 8.312, *c* = 15.295Å. *Z* = 2. Гексагональные призмы с плоским окончанием до 0.3 мм. Простые формы: {100} (призма) и {001} (базальный пинакоид). Прозрачный. Цв. голубой. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. ~ 3. Плотн. 3.28 (изм.), 3.293 (выч.). Легко раств. при комн. т-ре в разбавл. HCl. Одноосный (-). n_o = 1.636, n_e = 1.620. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр., масс. %): ZnO 61.91, CuO 11.51, CoO 0.12, SO₃ 9.10, H₂O 20.52, сумма 103.16. Рентгенограмма (интенс. л. *d, I*): 7.64(100), 3.633(16), 3.374(30), 2.716(27), 2.561(38), 2.216(21), 1.858(32), 1.566(37). На м-нии Редмонд, округ Хейвуд, шт. Сев. Каролина (США) в очень необычном комплексе вторичных минералов, представленных редкими Pb-Zn-Cu сульфатами, тиосульфатами и карбонатами. Назван в честь американского геолога Джона Ханахана (John Hanahan, 1924–2001). *Катрf А.R., Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 6, p. 1137–1149; https://www.mindat.org/min-56042.html

67. Батониит (batoniite) – $[Al_8(OH)_{14}(H_2O)_{18}](SO_4)_5 \cdot 5H_2O.$ Трикл.с. $P\overline{1}$. a = 9.1757, b = 12.0886, c = 20.9218Å, $\alpha = 82.901^\circ$, $\beta = 87.334^\circ$, $\gamma = 86.999^\circ$. Z = 2. Полусферические агрегаты до 1 мм таблитчатых кристаллов, уплощенных по {011}. Бесцветный до белого. Черта белая. Бл. стекл. Сп. совершенная по {011}. Плотн. 1.949 (выч.). Медленно раств. в воде. Двуосный (-). $n_p = 1.4833$, $n_m = 1.4948$, $n_g = 1.5019$, $2V = 71^\circ$ (изм.), 75.8° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): Al_2O_3 33.48, Fe_2O_3 0.05, SO_3 33.00, H_2O 44.41 (выч. по стехиометрии), сумма 110.94. Рентгенограмма (расч., интенс. <u>л.)</u>: 10.97(91)(011), 8.50(86)(101), 7.45(100)(110), 5.19(42)(004), 4.835(58)(121), 4.055(43)(114), 3.781(25)(015), 3.550(40)(213). На м-нии Четине де Которньяно, Тоскана (Италия). Назван в честь итальянского минералога Массимо Батони (Massimo Batoni, b. 1948). *Mauro D., Biagioni C., Sejkora J., Dolníček Z., Škoda R.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 5, p. 703–714.

68. Чинлеит-(Nd) [chinleite-(Nd)] – NaNd(SO₄)₂(H₂O). Триг.с. $P3_221$. a = 6.9540, c = 12.8590Å. Z = 3. Гексаг. {100} призмы до 0.3×0.1 мм с пирамидальными окончаниями с гранями {101} и {012} (дан чертеж). Бесцветный. Прозрачный. Черта белая. Бл. стекл. Тв 2.5 – 3. Хрупкий. Изл. заноз. Сп. хорошая II [001] и возможно по {100}. Плотн. 3.436 (выч.). Медленно раств. в воде при комн. т-ре. Одноосный (+). $n_o = 1.566$, $n_e = 1.604$. Хим. (м.з., WDS, средн. из 6 опр.): Na₂O 3.32, CaO 8.18, SrO 0.90, Y₂O₃ 3.58, La₂O₃ 0.37, Ce₂O₃ 5.80, Pr₂O₃ 1.90, Nd₂O₃ 11.15, Sm₂O₃ 7.11, Eu₂O₃ 1.85, Gd₂O₃ 5.55, Dy₂O₃ 3.11, Ho₂O₃ 0.30, SO₃ 43.46, H₂O 4.23 (выч. по стр-ре), сумма 100.81.

Рентгенограмма (интенс. л.): 6.02(50)(100), 5.46(70)(101), 3.479(44)(110), 3.014(84) (200), 2.837(100)(104), 2.148(38)(212,006), 1.8592(55)(124). В выцветах на стенках туннеля шахты на м-нии Маркей, шт. Юта (США) с гипсом и натроциппеитом на асфальте. Назван по составу и за сходство с чинлеитом-(Y). *Kampf A.R., Ma C., Marty J.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023. vol. 61, n 2, p. 411–418.

69. Редмондит (redmondite) – $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](S_2O_3)_4$. Монокл.с. $P2_1/c. a = 9.1672$, b = 10.6576, c = 14.0620Å, $\beta = 101.173^\circ$. Z = 2. Изометричные ромбические кристаллы до 1 мм. Простые формы: {100}, {011}, {101} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. алмаз. Тв. ~ 2. Хрупкий. Изл. раков. Плотн. 5.757 и 5.680 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам соответственно). При комн. т-ре в разбавл. HCl мгновенно становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (+). $n_p = 1.96-1.97$, $n_m = 1.97-1.98$, $n_g = 1.97-1.98$. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 16 опр., норм.): PbO 77.94, ZnO 3.48, SO₃ 13.61, S 5.45, H₂O 2.23, -O=S 2.72, сумма 99.99. Рентгенограмма (интенс. л, *d, I*): 6.56(64), 5.01(32), 3.442(100), 3.173(32), 2.912(35), 2.847(42), 2.479(38), 2.280(27). На м-нии Редмонд, шт. Сев. Каролина (США) с необычным комплексом вторичных минералов, включающим редкие Pb-Zn-Cu сульфаты, тиосульфаты и карбонаты. Название по месту находки. *Катрf A.R. Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 189–202; https://www.mindat.org/min-55689.html

70. Куботиоплюмбит (cubothioplumbite) – $[Pb_4(OH)_4]Pb(S_2O_3)_3$. Куб.с. *Pa3*. *a* = 14.9179. Z = 8. Куб. кристаллы до 0.5 мм. Простые формы: {111} (октаэдр), {110} (ромбододекаэдр), {210} (пентадодекаэдр) и {211} (трапецоэдр). Прозрачный. Цв. желтый, черта белая. Бл. алмаз. Тв. ~ 3. Хрупкий. Изл. раков. Плотн. 5.748 и 5.763 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам соответственно). Изотропный. Вычисл. пок. преломления: *n* = 2.002 для эмп. ф-лы, и 2.021 для идеальной. При комн. т-ре в разбавленной HCl становится двупреломляющим и очень медленно растворяется. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр., норм.): PbO 77.74, SO₃ 16.71, S 6.07, H₂O 2.51, -O+S 3.02, сумма 100.01. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 5.28(56), 3.732(57), 3.619(100), 3.346(64), 3.262(81), 2.490(92), 1.803(52), 1.700(49). В пустотах в массивных галенит-сфалерит-халькопирит-кварцевых агрегатов на м-нии Реймонд, шт. Сев. Каролина (США) с гексатиоплюмбитом, англезитом, церусситом, фассинаитом, гидроредмондитом, ланаркитом и стивраститом. Название по структурной принадлежности и по составу (тиосульфат свинца). *Катрf A.R., Smith J.B.*, Hughes J.M., Ma C., Emproto C. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 3, p. 623–633; https://www.mindat.org/min-55762.html

71. Гексатиоплюмбит (hexathioplumbite) – $[Pb_4(OH)_4]Pb(S_2O_3)_3$. Гекс.с. *P6*₃. *a* = 10.721, *c* = 8.6541Å. Z =2. Гекс. Призмы до 1 мм в длину. Кристаллы гемиморфные с плоскими базальными окончаниями и сужающимися основаниями с гранями {100}, {001}, {201} (даны чертежи). Прозрачный. Бесцветный, черта белая. Бл. алмаз. Тв. ~ 2.5. Хрупкий. Изл. искривл. Плотн. 5.531 и 5.552 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Медленно раств. при комнатн т-ре в разбавленной HCl. Одноосный (-). n_o = 2.005, n_e = 1.995. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр., норм.): PbO 77.75, SO₃ 16.74, S 5.99, H₂O 2.51, -O+S 2.99, сумма 100.01. Рентгенограмма (интенс. л, *d, I*): 6.32(67), 3.511(100), 3.359(70), 3.249(86), 2.733(77), 2.536(89), 2.476(), 1.837(52). В пустотах массивных галенит-сфалерит-халькопирит-кварцевых агрегатов на м-нии Реймонд, шт. Сев. Каролина (США) с куботиоплюмбитом, англезитом, церусситом, фассинаитом, гидроредмондитом, ланаркитом и стивраститом. *Kampf A.R., Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Emproto C.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 3, p. 623–633; https://www.mindat.org/min-55763.html

72. Гидроредмондит (hydroredmondite) – $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](S_2O_3)_4$ ·2H₂O Монокл.с. $P2_1/n. a = 12.5991, b = 9.2819, c = 12.9774Å, \beta = 90.443°. Z = 2. Призмат., пластинч.$

и таблитч. кристаллы до 1 мм, удлиненные по [010] и уплощенные по {101}. Простые формы: {101}, {101}, {011} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. <u>Бл</u>. алмаз. Тв. ~ 2. Хрупкий. Изл. искривл., ступенч. Сп. хорошая по {101} и по {101}. Плотн. 5.124 и 5.123 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). При комн. т-ре в разбавленной HCl мгновенно становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (+). $Np = b. n_p = 1.830, n_m = 1.880$ (выч.), $n_g = 1.950$ (выч.), $2V = 83^\circ$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 6 опр., норм.): PbO 76.34, ZnO 3.45, SO₃ 13.67, S 5.36, H₂O 3.86, -O=S 2.67, сумма 100.01. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 9.05(29), 6.49(100), 4.83(34), 3.638(46), 3.017(52), 2.825(40), 2.794(27), 2.729(32). На м-нии Редмонд, шт. Сев. Каролина (США) с необычным комплексом вторичных минералов, включающим редкие Pb-Zn-Cu сульфаты, тиосульфаты и карбонаты. Назван по составу и за сходство с редмондитом. *Катрf A.R. Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Етрого C.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 189–202; https://www.mindat.org/min-55691.html

73. Сульфаторедмондит (sulfatoredmondite) – $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](SO_4)_4 \cdot 6H_2O.$ Монокл.с. *C2/m. a* = 17.294, *b* = 7.3668, *c* = 12.7271Å, β = 110.622°. *Z* = 2. Короткостолбчатые призмы до 2 мм с клинообразными окончаниями, иногда уплощенные по {100}. Простые формы: {100}, {001}, {110}, {011} (дан чертеж). Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. алмаз. Тв. ~ 2. Хрупкий. Изл. искривл., неправ. Плотн. 5.173 и 5.177 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). При комн. т-ре в разбавленной HCl мгновенно становится непрозрачным и медленно растворяется. Двуосный (+). *Ng* = *b*, *aNp* = 28°. *n_p* = 1.780, *n_m* = 1.850 (выч.), *n_g* = 1.860 (выч.), *2V* = 40° (выч.). Дисперсия умеренная, *r* > *v*. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 5 опр.): PbO 75.02, ZnO 3.40, SO₃ 13.46, S 1.20, H₂O 6.82, -O=S 0.60, сумма 99.30. Рентгенограмма (интенс. л, *d*, *I*): 8.10(100), 6.23(48), 5.86(46), 3.115(78), 2.892(63), 2.779(63), 2.706(47), 1.827(46). На м-нии Редмонд, шт. Сев. Каролина (США) с необычным комплексом вторичных минералов, включающим редкие Pb-Zn-Cu сульфаты, тиосульфаты и карбонаты. Назван по составу и за сходство с редмондитом. *Каmpf A.R. Smith J.B., Hughes J.M., Ma C., Етргоto C.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 189–202; https://www. mindat.org/min-55760.html

74. Хасановит (hasanovite) – KNa(MoO₂)(SO₄)₂. Монокл.с. $P2_2/c. a = 9.6225$, b = 11.4049, c = 8.1421Å, $\beta = 99.1790^{\circ}$. Z = 4. Мелкие до 200 мкм зерна на обожженном алевролите. Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Микротв. 103. Тв. 3. Плотн. 2.93 (изм.), 2.94 (выч.). Двуосный (+). $n_p = 1.584$, $n_m = 1.590$ (выч.), $n_g = 1.620$, $2V = 50^{\circ}$ (изм.). Раств. при комн. т-ре в HCl (1:1). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): Na₂O 4.54, K₂O 13.81, Tl₂O 1.80, MoO₃ 38.75, SO₃ 40.1<u>0</u>, сумма 99.00. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.30(36)(<u>1</u>10), 6.57(48)(<u>0</u>11), 4.34(75)(121), 3.64(100)(2<u>11</u>), 3.44(58)(031), 3.34(202,022), 3.20(63)(212), 2.829(73)(231), 2.729(50)(140), 2.436(44)(123). В возгонах природного подземного угольного пожара на Фан-Ягнобском угольном м-нии (Таджикистан) с ангидритом, баритом, англезитом, молибдитом, сам. теллуром и недоизученными сульфатами Sb-R, R-Mg, Tl-V и Sn. Назван в честь таджикского петрографа Хасанова Абдурахмана Хасановича, р. 1933. *Мираков М.А., Паутов Л.А., Сийдра О.И., Махмадшариф С., Карпенко В.Ю., Плечов П.Ю.* Записки РМО. 2023, ч. CLII, № 1, с. 18–36.

75. Коллерит (kollerite) – $(NH_4)_2$ Fe(OH)(SO₃)₂·H₂O. Ромб.с. *Стет. a* = 17.803, *b* = 7.395, *c* = 7.096Å. Z = 4. Агрегаты до 1.5 мм длиннопризмат кристаллов длиной до 0.1мм и шириной до 10 мкм. Полупрозрачный. Цв. желтый. Черта бледно-желтая. Бл. стекл. Тв. ~ 2. Плотн. 2.04 (выч.). Хрупкий. Изл. неровн. $n_{средн.}$ = 1.66 (выч.). Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): P₂O₅ 0.12, SiO₂ 0.27, SO₂ 44.05, TiO₂ 0.01, Al₂O₃ 0.29, Fe₂O₃ 26.91, MgO 0.02, CaO 0.13, Na₂O 0.02, K₂O 0.04, (NH₄)₂O 17.87, H₂O 9.37 (выч. по стехиометрии), сумма 99.10. Рентгенограмма (интенс. л. *d*, *I*): 8.905(100), 6.830(61), 3.887(8), 3.417(17), 3.283(8), 2.973(15), 2.847(16), 2.643(9). В заброшенной угольной разработке Печ-Вашаш, горы Мечек (Венгрия) с двумя другими неназванными сульфитами (NH₄)₂Fe³⁺(SO₃)₆ и (NH₄)₂Fe³⁺(SO₃)₂. *Fehér B., Szakáll S., Ende M., Effenberger H.S., Mihály J., Sajó I., Kótai L. Szabó D.* Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 231–245; https://www.mindat.org/min-53409.html

76. Эваничит (evanichite) – $Pb_6Cr^{3+}(Cr^{6+}O_4)_2(SO_4)(OH)_7FCl. Триг.с.$ *РЗ. а*= 7.7651,*с* $= 9.6199Å. Z = 1. Единственное обособление короткопризмат. кристаллов до 0.70×0.20×0.20 на кварцевой матрице. Прозрачный. Цв. оранжево-коричневый до красно-коричневого. Черта белая. Бл. алмаз. Хрупкий. Тв. 2.5–3. Сп. совершенная по {100}. Плотн. 5.878 (выч.). <math>n_{срелн.}$ = 2.024 (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 15 опр.): PbO 74.02, Fe₂O₃ 0.47, Cr₂O₃ 3.47, CrO₃ 11.24, SO₃ 4.79, F 1.06, Cl 2.08, -O=F,Cl 0.92, H₂O 3.54, сумма 99.75. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.805(30) (002), 3.599(100)(111), 3.023(45)(212), 2.473(42)(113), 2.245(28)(300). На м-нии Тайгер, шт. Аризона (США) с джоржробинсонитом, бобмейеритом, пиналитом, диаболеитом, болеитом, ледгиллитом, каледонитом, церусситом, кальцитом, баритом и флюоритом. Назван в честь американского коллекционера минералов Даниэля Эванича (Daniel J. Evanich, b. 1951). *Yang H., Gibbs R.B., Sousa F.X., Downs R.T.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 2, p. 419–429.

77. Бернардэвансит (bernardevansite) — Al₂(Se⁴⁺O₃)₃·6H₂O. Монокл.с. P_{2_1}/c . $a = 16.5016, b = 7.770, c = 9.8524Å, \beta = 98.258°. Z = 4. Al-аналог мандариноита, ди$ морфен с альфредпетровитом. Агрегаты пластинчатых кристаллов на матрице Сосодержащего крутаита и пенрозеита. Кристаллы до 0.1×0.03×0.01 мм, удлиненные $по [001]. Простые формы {100}, {110}, {110}, {001}. Бесцветный. Прозрачный. Черта$ белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 2.5–3. Плотн. 2.93 (изм.), 2.997 (выч.). Двуосный (+). $<math>n_p = 1.642, n_m = 1.686, n_g = 1.74, 2V = 84°$ (изм.), 87° (выч.). Плеохроизм очень слабый от бледно-серого до серого. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 11 опр.): Al₂O₃ 11.38, Fe₂O₃ 11.60, SeO₂ 57.70, H₂O 19.14, сумма 99.82. Рент<u>г</u>енограмма (интенс. л.): 8.147(39)(200), 7.036(100)(110), 3.385(47)(402), 2.943(80)(222), 2.769(37) (222). На м-нии Эль-Драгон, деп. Эль-Потоси (Боливия) с халькоменитом и «*клино халькоменитом*» (не утв. ММА). Назван в честь американского минералога Бернарда Эванса (Bernard W. Evans, b. 1934). *Yang H., Gu X., Jenkins R.A., Gibbs R.B., Downs R.T.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 407–414.

78. Питермегоит (petermegawite) – Al₆(Se⁴⁺O₃)₃[SiO₃(OH)](OH)₉·10H₂O. Ромб.с. *Сmc*2₁. *a* = 16.2392, *b* = 10.96370, *c* = 15.3367Å. *Z* = 4. Агрегаты пластинч. или таблитч. кристаллов до 0.15×0.08×0.03 мм. Простые формы: {001}, {100}, {010}. Прозрачный. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 2 – 2.5. Сп. совершенная по {001}. Плотн. 2.27 (изм.), 2.32 (выч.). Двуосный (+). n_p = 1.545, n_m = 1.554, n_g = 1.567, $2V = 77^{\circ}$ (изм.), 80° (выч.). Плехроизм очень слабый от бледно-серого до серого. Дисперсия слабая, r > v. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): SiO₂ 5.83, Al₂O₃ 33.21, SeO₂ 31.90, SO₂ 2.35, H₂O 29.17, сумма 102.46. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.824(100)(111), 7.642(77.2)(002), 5.839(67.0)(112), 5.580(73.4)(202), 5.514(57.9)(020), 4.860(79.1)(310), 3.880(46.1)(222), 3.017(55.0)(314). На м-нии Эль-Драгон, деп. Эль-Потоси (Боливия) в Со-содержащей крутаит-пенрозеитовой матрице, халькоменитом, «клинохалькоменитом» (не утв. ММА), молибдоменитом, лепидокрокитом, гётитом, альфельдитом и кальцитом. Назван в честь американского геолога Питера Мего (Peter K.M. Megaw). *Yang H., Gu X., Scott M.I M., Jenkins R.A., Gibbs R.B., Mcglasson J.A., Downs R.T.* Сапаd. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 5, p. 987–998.

79. Томбстоунит (tombstoneite) – $(Ca_{0.5}Pb_{0.5})Pb_3Cu^{2+}{}_6Te^{6+}{}_2O_6(Te^{4+}O_3)_6(Se^{4+}O_3)_2(SO_4)_2 \times 3H_2O$. Триг.с. *Р*321. *a* = 9.1377, *c* = 12.2797Å. Z = 1. Тригональные пластинч. кристаллы до 100×20 мкм, уплощенные по {001}, их субпараллельные срастания. Простые формы: {100}, {001} и {101} (дан чертеж). Прозрачный. Цв. зеленый. Черта зеленая.

Бл. алмаз. Тв. ~ 2.5. Хрупкий. Изл. неправ. Сп. совершенная по {001}. Плотн. 5.680 и 5.668 (выч. по эмп. и идеальной ф-лам). Раств. при комн. т-ре в разб. HCl. Двуосный (-). $n_{\text{средн.}} = 2.002$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 4 опр.): CaO 0.90, PbO 24.33, CuO 14.51, TeO₂ 32.24, TeO₃ 10.96, SeO₂ 4.81, SO₃ 5.34, H₂O 1.69 (выч. по стр-ре), сумма 94.78. Рентгенограмма (интенс. л.): 12.36(50) (001), 3.056(100)(113), 2.912(42)(211), 2.867(27)(104,023), 2.691(34)(122), 2.639(31)(300), 1.7918(31)(321,134). На м-нии Гран-Сентрал, район Томбстоун, шт. Аризона (США) с ярозитом и родалкиларитом. Назван по месту находки. *Kampf A.R., Mills S.J., Hous-ley R.M., Ma C., Thorne B.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 10–17.

80. Μερφиит (murphyite) Pb(TeO₄) – Te-аналог распита. Монокл.с. P_1/a . a = 13.6089, b = 5.01750, c = 5.5767Å, β = 107.9280°. Z = 4. Пластинч. или призмат. кри $сталлы до <math>0.20 \times 0.05 \times 0.05$ мм в кварцевой матрице. Обычно двойникование по {100}. Бесцветный до очень бледно-желтого. Черта белая. Бл. алмаз. Хрупкий. Тв. ~ 3.5. Сп. совершенная по {100}. Плотн. 7.579 (выч.). $n_{\text{срелн.}} = 2.15$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): TeO₃ 26.03, WO₃ 21.46, PbO 51.45, FeO 0.51, MnO 0.34, сумма 99.79. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.655(100)(011), 3.604(43.2)(201), 3.513(69.2)(211), 3.235(34.4)(400), 2.768(51.4)(202), 2.718(57.2)(410), 2.515(48.1)(020), 1.857(55.1)(612). На м-нии Гранд Сентрал майн, шт Аризона (США) с хлораргиритом, эммонситом, оттоитом, шеелитом, шиффеленитом, кварцем и ярозитом. Назван в честь американского геолога Брюса Мерфи (Bruce Murphy). Yang H., Gu X., Gibbs R.B., Downs R.T. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 2, p. 401–409.

81. Вортупаит (wortupaite) – MgNi₂(Te⁴⁺O₃)₃·3H₂O. Гекс.с. $P6_3/m$. a = 9.2215, c = 7.5150Å. $Z = \underline{2}$. Игольчаиые и призмат. кристаллы до 25 мкм, их кластеры. Простые формы: {1010} (призма) и {1011}(окончание). Цв. бледно-желтовато-зеленый. Черта бледно-зеленая. Бл. стекл. (у кластеров – землистый). Тв., вероятно, < 3. Хрупкий. Изл. неровн. Плотн. 4.42 (выч.). Одноосный (+). $n_o = 1.882$ (выч.), $n_e = 1.957$ (выч.). Плеохроизм слабый: по *No* зелено-голубой, по *Ne* желтый с зеленым оттенком. Хим. (м.з., WDS, средн.): MgO 3.13, MnO 0.38, Fe₂O₃ 1.53, NiO 22.83, TeO₂ 64.76, H₂O 7.36 (выч. по стр-ре), сумма 99.99. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.059(93)(100), 4.034(92)(200), 2.832(43)(211,121), 2.769(100)(202), 1.920(45)(213,123). На золоторудном м-нии Вортупа (Юж. Австралия) с мелонитом и кальцитом. Назван по месту наход-ки. *Missen O.P., Mills S.J., Brugger J., Birch W.D., Elliott P.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 908–915.

КАРБОНАТЫ

82. Элисуилсонит-(YCe) [alicewilsonite-(YCe)] $Na_2Sr_2YCe(CO_3)_6$ – гр. маккельвиита. Трикл.с. *P*1. a = 9.0036, b = 9.0175, c = 6.7712Å, $\alpha = 102.724^\circ$, $\beta = 116.398^\circ$, $\gamma = 60.003^{\circ}$. Z = 1. Описание приводится для голотипа. Образует кольца до 3 см на доннейите-(Y), сложенные бочко- и веретенообразными призмат. кристаллами до 0.028×0.037×0.058 мм. Цв. от бледно-желтого до желтого, лимонного, зелено-желтого, оранжево-желтого, бледно-зеленого и зеленого, бледно-серого и серого, бежевого и бесцветного. Черта белая. Бл. стекл. Сп. несовершенная по {001}. Изл. неровн. Тв. 3. Плотн. 3.37 (выч.). Двуосный (+). $cNp = 5^{\circ}$. $n_p = 1.554$, $n_m = 1.558$, $n_g = 1.644$, 2V = 20° (изм.), 26° (выч.). Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 6 опр.): Na₂O 7.42, CaO 0.72, SrO 21.49, BaO 1.41, Y₂O₃ 8.52, La₂O₃ 5.93, Ce₂O₃ 9.52, Pr₂O₃ 0.59, Nd₂O₃ 1.75, Sm₂O₃ 0.46, Gd₂O₃ 0.83, Dy₂O₃ 1.65, Ho₂O₃ 0.34, Er₂O₃ 1.21, Yb₂O₃ 0.64, CO₂ 29.33 (выч. по стехиометрии), H₂O 6.13 (выч. по стехиометрии), сумма 97.94. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.07(31)(001), 4.372(100)(120,2-11,110), 4.037(25)(111,121,210), 3.201(25) (121, 212, 111), 2.831(67)(112, 122, 211, 121, 210), 2.601(39)(030, 331, 301), 2.236(24)(210, 210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)(210)), 2.236(24)),-41,221,421), 2.019(23)(003,222,242,420), 1.9742(24)(032,303,333,331,032,301). В щелочном комплексе Монт Сент-Илер, Квебек (Канада) (голотип) с доннейитом-(Ү),

гейдоннеитом, альбитом, кальцитом и пиритом. Установлен также в щелочном комлексе Сент-Амабль, Квебек (Канада) и в Хибинском щелочном массиве, Кольский п-ов (Россия). Назван в честь известного канадского геолога Элис Уилсон (Alice Wilson, 1881–1964). *Lykova I., Rowe R., Poirier G., Friis H., Helwig K.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 1, p. 143–155.

83. Гисинит-(La) [gysinite-(La)] PbLa(CO₃)₂(OH)·H₂O – гр. анкилита. Ромб.с. *Ртсп.* a = 5.0655, b = 8.5990, c = 7.3901Å. Z = 2. Изоструктурен с гисинитом-(Nd). Гранулированные или пластинчатые кристаллы до 50 мкм. Прозрачный. Бесцветный или бледно-желтый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. Тв. 3.5–4. Плотн. 5.007(выч.). Двуосный (-). $n_p = 1.832, n_m = 1.849, n_g = 1.862, 2V = 81.6^{\circ}$ (изм.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн.): CaO 0.08, SrO 0.71, PbO 28.66, La₂O₃ 31.80, Ce₂O₃ 0.05, Pr₂O₃ 5.03, Nd₂O₃ 7.96, Sm₂O₃ 0.53, Eu₂O₃ 0.38, Gd₂O₃ 0.64, CO₂ 18.46, H₂O 7.27, сумма 101.57. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.596(21)(011), 4.349(100)(110), 3.732(68)(111), 2.984(61)(121), 2.667(21)(031), 2.363(48)(131), 2.090(29)(221), 2.028(21) (212). В щелочном комплексе Саима (Saima) (Китай) с нефелином, эгирином, микроклином, натролитом, эвдиалитом, лампрофиллитом, бастнезитом-(Ce), анкилитом-(Ce), бобтрайллитом, бритолитом-(Ce), торитом, кальцитом и галенитом. Назван по составу и за сходство с гесинитом-(Nd). *Wu B., Gu X., Rao C; Wang R, Xing X. Wan J., Zhong F., Bonnetti C.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 143–150.

84. Кальциоанкилит-(La) [calcioancylite-(La)] – (La,Ca)₂(CO₃)₂(OH,H₂O)₂. Ромб.с. *Pmcn. a* = 5.0253, *b* = 8.5152, *c* = 7.2717Å. Z = 2. Субгедральные зерна до 5–20 мкм псевдооктаэдрического дипирамидального габитуса с гранями {111} и {110}, удлиненные по b, их агрегаты от 10 до 200 мкм. Бесцветный до бледно-розовато-серого цвета. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 4, микротв. 175. Изл. неправ. Плотн. 4.324. Двуосный (-). $n_p = 1.662$, $n_m = 1.730$, $n_g = 1.771$, $2V = 70^{\circ}$ (изм.), 73° (выч.). Дисперсия r < v. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): K₂O 0.51, CaO 5.62, SrO 5.39, FeO 0.06, Al₂O₃ 1.34, La₂O₃ 24.59, Ce₂O₃ 23.32, Pr₂O₃ 5.78, Nd₂O₃ 2.49, Sm₂O₃ 0.06, CO_{22.86}, F 0.31, -F=O 0.13, H₂O 6.16, сумма 98.36. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.3218(75)(110), 3.6926(68)(111), 2.9564(80)(121), 2.6396(47)(031), 2.5197(55)(200),2.3353(100)(013), 2.0773(44)(221). В нефелиновых сиенитах щелочного комплекса Гэцзю, пров. Юньнань (Китай) с кальциоанкилитом-(Се), анкилитом-(La), анкилитом-(Се), бритолитом-(Се), фторкальциобритолитом, бобтрайллитом, катаплеитом, бадделеитом, жадеитом, цирконом, магнетитом, андрадитом, ортоклазом, альбитом и др. Назван по составу и за сходство с кальциоанкилитом-(Се). Wang Y, Gu X., Dong G., Hou Z., Nestola F., Yang Z., Fan G., Wang Y., Qu K. Miner. Mag, 2023, vol. 87, n 4, p. 554–560.

СИЛИКАТЫ

85. Фторбритолит-(Nd) [fluorbritholite-(Nd)] – Ca₂Nd₃(SiO₄)₃F – надгр. апатита. Гекс.с. $P6_3/m$. a = 9.599, c = 6.9892Å. Z = 2. Неправильные ангедральные зерна до 250 мкм. Прозрачный. Цв. коричневато-розовый. Черта белая. Бл. стекл. до смол. Тв. 5. Хрупкий. Изл. неровный до субраков. Плотн. 4.92 (выч.). Одноосный (-). $n_{средн.} = 1.795$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 12 опр.): P₂O₅ 0.68, As₂O₅ 0.08, SiO₂ 21.03, Y₂O₃ 7.01, La₂O₃ 3.23, Ce₂O₃ 16.35, Pr₂O₃ 3.31, Nd₂O₃ 19.51, Sm₂O₃ 6.34, Gd₂O₃ 4.95, Tb₂O₃ 0.56, Dy₂O₃ 2.52, Ho₂O₃ 0.32, Er₂O₃ 0.67, Tm₂O₃ 0.07, Yb₂O₃ 0.31, Lu₂O₃ 0.03, CaO 10.86, H₂O 0.15, F 0.60, Cl 0.42, Br 0.17, -F = O 0.25, -Cl = 0.09, -Br = 0.02, сумма 98.81. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.223(30)(102), 3.144(30) (120), 2.866(100)(121), 2.823(55)(112), 2.769(35)(300), 1.997(40)(222). На железорудном м-нии Мальмкерра, Бергслаген (Швеция) с кальцитом, доломитом, магнетитом, лизардитом, тальком, флюоритом, баритом, шеелитом, гадолинитом-(Nd) и др. редкоземельными минералами. Назван по составу и за сходство с бритолитом.

53

Holtstam D., Casey P., Bindi L., Förster H., Karlsson A., Appelt O. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 731–737.

86. Цзинвэньит-(Y) [jingwenite-(Y)] – $Y_2Al_2V^{4+}_2(SiO_4)O_4(OH)_4$. Монокл.с. I2/a. $a = 9.4821, b = 5.8781, c = 19.3987Å, \beta = 90.165°. Z = 4. Агрегаты до 280 мкм пластинч.$ и столбч. кристаллов до 30 мкм. Цв. светло-коричневый. Черта желтовато-серая. Бл. $стекл. Тв. 4.5–5. Плотн. 4.475 (выч.). Двуосный (+). <math>n_p = 1.92, n_m = 1.95, n_g = 1.99$, 2V = 83° (выч.). Дисперсия средняя, r < v. Плеохроизм: по Np светло-коричневый, по Nm коричневый, по Ng темно-коричневый. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн.): SiO₂ 16.45, Al₂O₃ 10.85, Fe₂O₃ 0.89, VO₂ 26.13, TiO₂ 1.83, Y₂O₃ 24.67, Nd₂O₃ 0.03, Sm₂O₃ 0.10, Gd₂O₃ 0.69, Tb₂O₃ 0.32, Dy₂O₃ 3.25, Ho₂O₃ 0.83, Er₂O₃ 3.55, Tm₂O₃ 0.60, Yb₂O₃ 3.99, Lu₂O₃ 2.40, H₂O 4.65 (выч. по стехиометрии), сумма 101.23. Рентгенограмма (интенс. л.): 9.728(58.4)(002), 5.011(61.8)(110), 4.274(36.0)(202), 3.216(50.6) (2 13), 2.676(100)(206), 2.582(95.5)(123), 2.049(82.0)(3 23). В Си-сульфидных рудах м-ния Юйшуй (Юж. Китай) с борнитом, халькопиритом, галенитом, ксенотимом- (Y), ноланитом, тортвейтитом, роскоэлитом, баритом и кварцем. Назван в честь ки тайского геолога Цзинвэня Мао (Jingwen Mao, b. 1956). *Liu P, Gu X., Zhang W., Hu H., Chen X, Wang X., Song W., Yu M., Cook N.J.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 1, p. 192–196.

87. Алюминотайпингит-(CeCa) [aluminotaipingite-(CeCa)] – (Ce₆Ca₃) Al(SiO₄)₃[SiO₃(OH)]₄F₃ – надгр. церита. Триг.с. *R3c. a* = 10.658, *c* = 37.865Å. *Z* = 6. Треугольные пирамидальные кристаллы до 0.07 мм. Прозрачный до полупрозрачного. Цв. светло-розовый <u>до</u>розового или красноватого. Черта белая. Бл. стекл. Простые формы: {001} и {102}. Хрупкий. Изл. неровн. Тв. 5. Плотн. 4.476 (выч.). Одноосный (+). n_o = 1.750, n_e = 1.770. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 6 опр.): CaO 8.38, MnO 0.42, SrO 0.12, Al₂O₃ 2.13, Fe₂O₃ 1.05, Y₂O₃ 2.54, La₂O₃ 7.70, Ce₂O₃ 23.12, Pr₂O₃ 3.14, Nd₂O₃ 14.85, Sm₂O₃ 4.26, Gd₂O₃ 3.45, Dy₂O₃ 0.74, SiO₂ 25.01, TiO₂ 0.19, F 2.32, H₂O 1.08 (выч. по стр-ре), -O=F 0.98, сумма 99.52. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.38(29)(012), 4.499(28)(202), 3.282(41)(214), 2.936(100)(0.2.10), 2.816(51)(128), 2.669(37) (220), 2.207(29)(3.0.12). В полостях лейкогранитов в карьере Касетте, Пьемонт (Италия) с алланитом-(Ce), кайнозитом-(Y), ломонтитом, синхизитом-(Ce), титанитом, вульфенитом и клинохлором. Назван по составу и согласно номенклатуре минералов надгруппы церита (Atencio et al.,2022). *Campostrini I., Demartin F., Finello G., Vignola P.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p.741–747.

88. Хурайимит (khurayyimite) – Ca₇Zn₄(Si₂O₇)₂(OH)₁₀·4H₂O. Монокл.с. $P2_1/c$. $a = 11.2171, b = 9.0897, c = 14.0451Å, \beta = 113.297°. Z = 2. Сферолитовые агрегаты до$ $300 мкм удлиненных пластинчатых кристаллов до <math>50 \times 20 \times 10$ мкм. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Микротв. 242 (тв. 3.5 - 4). Хрупкий. Изл. заноз. Плотн. 2.806 (выч.). Раств в 10% HCl. Двуосный (-). $Ng = b, c Np = 20°. n_p = 1.603, n_m = 1.607, n_g = 1.610,$ 2V = 50° (изм.), 40.9° (выч.). Дисперсия очень слабая. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 11 опр.): SiO₂ 20.81, ZnO 27.32, CaO 34.17, H₂O 13.98 (выч. по зарядном<u>у</u>балансу), сумма <u>96</u>.28. Рентгенограмма (интенс. л.): 10.3107(81)(100,214), 5.455(59)(121), 3.8333(100)(213), 3.4083(42)(204), 2.9519(68)(031), 2.9084(55)(131), 2.6607(57)(114). В небольших полостях в измененных спурритовых мраморах в северной части района пирометаморфических пород Сивака (Siwaqa) в окрестностях горы Джабаль аль-Хурайим (Центр. Иордан) с кальцитом, минералами серии эттрингит-таумасит, Са-гидросиликатом и фошагитом. Назван по месту находки. *Krüger B., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Y., Murashko M*. Miner.Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 191–200.

89. Накарениобсит-(Y) [nacareniobsite-(Y)] – Na₃Ca₃YNb(Si₂O₇)₂OF₃ – гр. ринкита, надгр. сейдозерита. Монокл.с. $P2_1/c. a = 7.4069, b = 5.6540, c = 18.787Å, \beta = 101.36°. Z = 2. Призмат. кристаллы до 1×0.1 мм в агрегате грубозернистого ридмерджнерита. Цв. бледно-желтый. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неровн. до раков.$

Сп. очень хорошая по {100}. Тв.5. Плотн. 3.49 (изм.), 3.515 (выч.). Двуосный (+). $n_p = 1.662$, $n_m = 1.668$, $n_g = 1.690$, $2V = 56^{\circ}$ (выч.). Дисперсия средняя, r < v. Хим. (SEM EDS, средн.): Nb₂O₃ 10.32, TiO₂ 3.75, SiO₂ 29.45, Y₂O₃ 5.05, La₂O₃ 0.89, Ce₂O₃ 3.02, Pr₂O₃ 0.25, Nd₂O₃ 3.29, Sm₂O₃ 1.12, Eu₂O₃ 0.17, Gd₂O₃ 1.43, Tb₂O₃ 0.44, Dy₂O₃ 1.78, Ho₂O₃ 0.52, Er₂O₃ 0.24, Tm₂O₃ 0.18, Yb₂O₃ 0.25, Lu₂O₃ 0.51, SrO 1.82, CaO 21.02, Na₂O 10.72, F 6.98, -O=F 2.94, сумма 100.26. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.44(31) (011), 3.59(26)(104,014), 3.068(100)(006,212,210), 2.944(45)(211,213), 2.707(32)(022,016), 1.853(29)(402,217,219). В щелочном массиве Дараи-Пиоз, Тянь-Шань (Таджикистан) с риджмерджнеритом, лейкофанитом, нордитом-(Ce), микроклином, зеравшанитом, полилитионитом, кентбрукситом, юсуповитом, фторнатропирохлором и кварцем. Назван по составу и за сходстство с накарениобситом-(Ce). *Agakhanov A.A., Day M.C., Sokolova E., Karpenko V.Yu., Hawthorne F.C., Pautov L.A., Pekov I.V., Kasatkin A. V., Agakhanova V.A.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 6, p. 1123–1136.

90. Силезияит (silesiaite) $Ca_2Fe^{3+}Sn(Si_2O_7)(Si_2O_6OH - Fe^{3+}-аналог кристиансенита.$ Название дано по первому месту находки в пегматите Крконоше, Нижняя Силезия (Польша) (Pieczka A. et al., 2017). Как новый минерал описан в известковых скарнах Эль Валле-Бойнас, Астурия (Испания) (*Cepedal A. et al.*, 2021), учтен в обзоре «Новые минералы. LXXVI» (Смольянинова, 2022). В данной работе описан в гранитном пегматите Шклярска-Поремба, Силезия (Польша) (типовой образец) и пегматите Хяйвияйнтиен (Häiviäntien) (Финляндия). Приводится характеристика для типового образца. Трикл.с. *C*1. *a* = 10.0080, *b* = 8.3622, *c* = 13.2994Å, α = 89.987°, β = 109.095°, γ = 89.978°. Z = 2. Тонкие кристаллы до 350×100 мкм. Тв. ~ 6. Плотн. 3.737 (выч.). Двуосный. *п*_{срелн} = ~1.727 (выч.). Дан рамановский спект. Хим. (м.з., WDS, средн. из 3 опр.): SiÖ₂ 40.00, ZrO₂ 0.19, SnO₂ 27.72, Al₂O₃ 0.60, Sc₂O₃ 2.12, Fe₂O₃ 6.96, FeO 0.78, MnO 0.49, CaO 18.69, MgO 0.02, H₂O 1.50 (выч.), сумма 99.07. Рентгенограмма (интенс. л.): 5.178(63.7)(111, 111), 4.563(30.0)(202), 3.142(64.2)(004), 3.090(25.3)(3 11,311), 3.083(100)(222,222), 2.589(28.3)(222,222), 2.137(29.2)(331,331). Pieczka A., Zelek-Pogudz S., Gołebiowska B., Stadnicka K.M., Kristiansen R. Miner, Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 271–283.

91. Дутроуит (dutrowite) Na(Fe²⁺_{2.5}Ti_{0.5})_{Σ3}Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃O – надгр. турмалина. Триг.с. *R3m. a* = 15.9864, *c* = 7.2187А. Z = 3. Химически гомогенные домены до 0.5 мм в ангедральных до субгедральных хернах до 1 мм. Цв. коричневый. Черта светло-коричневая. Прозрачный. Бл. стекл. Изл. неправ. Тв. предположительно 7–7.5. Плотн. 3.203 (выч.). Одноосный (-). $n_{средн.} = 1.800$ (выч.). Плеохроизм: по *No* темно-коричневый, по *Ne* светло-коричневый. Даны рамановский и мёссбауэровский спектры. Хим. (м.з., WDS, средн. из 10 опр.): SiO₂ 34.38, TiO₂ 4.40, B₂O₃ 10.26 (выч.), Al₂O₃ 26.63, V₂O₃ 0.17, MgO 6.25, CaO 1.08, MnO 0.03, Fe₂O₃ 2.11, FeO 10.10, Na₂O₃ 2.46, K₂O 0.06, H₂O 3.01 (выч.), сумма 100.93. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.40(42)(101), 4.24(52)(211), 4.00(60)(220), 3.493(48)(012), 2.971(61)(122), 2.585(100)(051), 2.048(41) (152). В выходах пермских метариолитов вблизи селения Форноволаско, Апуанские Альпы, Тоскана (Италия) с кварцем, измененными п.ш., аннитом, клинохлором, мусковитом и небольшим количеством апатита, ильменита, рутила и циркона. Назван в честь американского геолога Барбары Ли Дутроу (Barnara Li Dutrow, b. 1956). *Biagioni C., Bosi F, Mauro D., Skogby H., Dini A., Zaccarini F*. Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 1, p. 81–91.

92. Ферриандросит-(Се) [ferriandrosite-(Се)] MnCeFe³⁺AlMn²⁺(Si₂O₇)(SiO₄)O(OH) – гр. алланита, надгр. эпидота. Монокл.с. $P2_1/m$. a = 8.8483, b = 5.7307, c = 10.0314Å, $\beta = 113.3659^{\circ}$. Z = 2. Субгедральные зерна и поликристаллические агрегаты до 0.3 мм. Цв. темно-коричневый. Черта светло-коричневая. Бл. стекл. Тв. ~ 6.5 до 7. Хрупкий. Плотн. 4.321 (выч.). Двуосный (+). $n_{средн.} = 1.832$ (выч.). Хим. (м.з., WDS, средн.): SiO₂ 29.43, TiO₂ 0.67, ThO₂ 0.02, Al₂O₃ 9.29, V₂O₃ 0.14, Cr₂O₃ 0.02, Y₂O₃ 0.01,

La₂O₃ 7.14, Ce₂O₃ 14.86, Pr₂O₃ 1.43, Nd₂O₃ 3.80, Eu₂O₃ 0.14, Ho₂O₃ 0.05, Er₂O₃ 0.07, Tm₂O₃ 0.01, Lu₂O₃ 0.01, Fe₂O₃ 5.40, FeO 2.52, MgO 2.84, CaO 3.21, MnO 16.00, PbO 0.01, F 1.01, Cl 0.01, H₂O <u>1.47</u> (выч.), $-O=(\underline{F}, Cl)$ 0.43, сумма 99.13. Рентгенограмма (расч., интенс. л.): <u>3.499</u>(44)(211), 2.888(100)(113), 2.865(41)(020), 2.706(32)(013), 2.702(34)(120), 2.610(54)(311), 2.580(26)(202). На марганцевом проявлении Йюлиус (Július), район Кошице (Словакия) с пироксмангитом, спессартином, родохрозитом, кварцем, баритом и пиросмалитом-(Mn). Назван по составу и за сходство с ферриандроситом-(La). *Števko M., Myšľan P., Biagioni C., Mauro D., Mikuš T*. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 887–895.

93. Селсуртит (selsurtite) (H₃O)₁₂Na₃(Ca₃Mn₃)₅₆(Na₂Fe)₅₃Zr₃□Si[Si₂₄O₆₉(OH)₃] (OH) Cl ·H₂O (OH) – гр. эпидота. Триг.с. R3. a = 14.1475, c = 30.3609Å. Z = 3. Изометричные или слегка уплощенные по (001) кристаллы до 2 мм. Редко призмат. или ромбоэлрические кристаллы до 3 см в длину. Простые формы: {0001} (пинакоид), {1120} (гекс. призма) и {1011} (ромбоэдр). Цв. коричневато-красный до красновато-оранжевого. На некоторых мелких прозрачных зернах наблюдается сильный дихроизм от вишнево-красного по (001) до оранжевого поперек (001). Черта белая. Хрупкий. Тв. 5. Отчетливая отдельность по (0001). Изл. неправ. Плотн. 2.73 (изм.), 2.722 (выч.). Одноосный (-). $n_a = 1.598$, $n_a = 1.595$. Плеохроизм: по *No* розоватый, по *Ne* бледножелто-розоватый. Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (SEM EDS, средн.): Na₂O 6.48, K₂O 0.27, MgO 0.10, CaO 6.83, MnO 4.73, FeO 1.18, SrO 1.88 (WDS), La2O3 0.57, Ce2O3 1.07, Pr2O3 0.20, Nd2O3 0.44, Al2O3 0.29, SiO2 50.81, ZrO2 13.50, HfO₂ 0.45, TiO₂ 0.61, Nb₂O₅ 1.10, Cl 1.01, SO₃ 0.29, H₂O 8.10, -O=Cl 0.23, сумма 99.68. Рентгенограмма (интенс. л.): 7.08(59)(110), 5.69(36)(202), 4.318(72)(205), 3.793(36) (303), 3.544(72)(027), 2.970(100)(315), 2.844(100)(404). В агпаитовых породах горы Флора, северного отрога горы Селсурт Ловозерского щелочного массива, Кольский п-ов (Россия) с эгирином, альбитом, ортоклазом, лоренценитом, кальциомурманитом, натролитом, лампрофиллитом и сергеванитом. Название от горы, где был установлен. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kazheva O.N., Pekov I.V., Varlamov D.A., Vigasina M.F., Belakovskiy D.I., Vozchikova S.A., Britvin S.N. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 241-251.

94. Рябчиковит (ryabchikovite) CuMg(Si₂O₆) – гр. пироксенов. Монокл.с. $P_{1/c}$. $a = 9.731, b = 8.929, c = 5.221Å, \beta = 110.00°. Z = 4. Эпитаксические корочки до 25 мкм. Цв. светло-коричневый до красновато-коричневого. Плотн. 3.68 (выч.). Дву$ $осный (+). <math>cNg = 47°. n_p = 1.685, n_m = 1.690, n_g = 1.703, 2V = 60°$ (изм.), 64° (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 8 опр.): MgO 18.05, CaO 0.77, CuO 26.46, ZnO 2.23, Al₂O₃ 0.93, Fe₂O₃ 1.89, SiO₂ 50.10, сумма 100.43. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.403(38)(011), 3.177(100)(220), 2.953(81)(211), 2.876(75)(310), 2.565(55)(031), 2.134(53)(222), 1.625(71)(431). В продуктах фумаролы Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка (Россия) с диопсидом, гематитом, фторфлогопитом, ангидритом, йохиллеритом, тилазитом и сульфатами гр. афтиталита. Назван в честь русского геохимика и петролога Игоря Дмитриевича Рябчикова (Igor Dmitrievich Ryabchikov, 1937–2017). Shchipalkina N.V., Vereshchagin O.S., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Koshlyakova N.N., Shilovskikh V.V., Pankin D.V., Britvin S.N., Sandalov F.D., Sidorov E.G. Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 7, p. 1399–1408.

95. Ферроферрикатофорит (ferro-ferri-katophorite) Na(NaCa)_{$\Sigma 2$}(Fe²⁺₄Fe³⁺)_{$\Sigma 5$}(Si₇Al) O₂₂(OH)₂ – надгр. амфиболов. Монокл.с. *C2/m. a* = 9.8270, *b* = 18.0300, *c* = 5.316Å, β = 104.626°. *Z* = 2. Зернистые массы или кольца замещения вокруг эгирин-авгитовых кристаллов. В первом случае отдельные кристаллы до 3 см представляют монокл. призмы с неровными окончаниями, удлиненные по [001]. Черный, непрозрачный. Черта бледно-серовато-зеленая. Бл. стекл. Сп. совершенная по {110}. Хрупкий. Изл. неправ. или заноз. Тв. 6.0. Плотн. 3.32 (изм.), 3.358 (выч.). Двуосный (-). В пр. св.

сильная абсорбция. $Ng \parallel b$, Np образует небольшой угол с [001]. $n_p = 1.688$, $n_m = 1.697$, $n_g = 1.698$, $2V = 36.7^{\circ}$ (выч.). Плеохроизм очень сильный: по Np светло-зеленовато-коричневый, по Nm темно-серовато-коричневый, по Ng темно-серовато-оливковозеленый. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): SiO₂ 43.08, TiO₂ 2.76, ZrO₂ 0.15, Al₂O₃ 8.76, Fe₂O₃ 9.28, FeO 13.85, MnO 0.43, MgO 6.88, CaO 6.58, ZnO 0.05, V₂O₃ 0.07, Na₂O 5.55, K₂O 1.18, Cl 0.01, H₂O 1.36 (выч.), сумма 99.99 (в оригинале 99.95). Дан мёссба-уэровский спектр. Рентгенограмма (интенс. л.): 8.446(100.00)(110), 3.135(50.17)(310), 2.815(26.07)(330), 2.720(18.24)(151), 1.4422(15.02)(661). В силикокарбонатитовых дай-ках в районе Сьерра-де Мас (Аргентина) с эгирином, авгитом, альбитом, кальцитом, клинопироксеном. Назван по составу и за сходство с катофоритом. *Colombo F., Ri-usJ., Molins E., Biglia H., Galliski M.Á., Márquez-Zavalía M.F., Baldo E.G.A., Kriscautzky A.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 324–330.

96. Манганиэкерманнит (mangani-eckermannite) NaNa₂(Mg₄Mn³⁺)₅₅Si₈O₂₂(OH)₂ – надгр. амфиболов. Монокл.с. *C2/m. a* = 9.9533, *b* = 18.1440, *c* = 5.2970Å, β = 103.948°. *Z* = 2. Призмат. кристаллы до 0.3×0.2 мм, их агрегаты до 1 мм. Полупрозрачный. Цв. вишнево-красный до очень темно-красного. Черта розовато-белая. Бл. стекл. Хруп-кий. Изл. супенч. по удлинению и неровн. поперек кристалла. Сп. совершенная по {110}. Тв. 6. Плотн. 3.16 (изм.), 3.186 (выч.). В пр. св. коричневый до красновато-ко-ричневого. Двуосный (-). n_p = 1.645, n_m = 1.668, n_g = 1.765, 2*V* = 60° (изм.), 57° (выч.). Даны ИК- и рамановский спектры. Хим. (м.з., WDS, средн. из 7 опр.): Na₂O 7.93, K₂O 1.26, MgO 11.60, CaO 1.55, MnO 13.55, Mn₂O₃ 6.33, Fe₂O₃ 2.31, Al₂O₃ 0.20, SiO₂ 54.18, TiO₂ 0.32, H₂O 1.55, сумма 100.78. Рентгенограмма (интенс_л.): 8.52(100)(110), 4.54(25)(040), 3.41(29)(131), 3.16(23)(310), 2.721(37)(151), 2.533(26)(202). На м-нии Танохата, преф. Иватэ (Япония) с браунитом, виттинкиитом и кварцем. Название согласно теперешней номенклатуре надгруппы амфиболов. *Kasatkin A.V., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Chukanov N.V., Škoda R., Nestola F., Belakovskiy D.I., Pekov I.V.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 935–942.

97. Летниковит-(Се) [letnikovite-(Се)] – $(Na_{\Box})_{\Sigma 2}Ca_2Ce_2[Si_7O_{17}(OH)]F_4(H_2O)_4$. Монокл.с. *С2/т. a* = 7.4726, *b* = 22.9196, *c* = 13.9360Å, β = 105.550°. Z = 4. Изолированные призмат. зерна до 0.1×0.03 мм. Бесцветный. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Сп. совершенная по {001}. Изл. ступенч. Микротв. 239 (тв. ~ 4). Плотн. 2.847 (выч.). В отр. св. серый. Двуотражение слабое. R_{max} и R_{min} на воздухе (%): 4.7 и 4.2 при 470 нм, 5.1 и 4.3 при 546, 5.0 и 4.2 при 589, 4.8 и 4.0 при 650 нм. Дан рамановский спектр. Хим. (SEM EDS, средн. из 5 опр.): SiO₂ 42.38, Gd₂O₃ 0.16, Eu₂O₃ 0.28, Sm₂O₃ 0.07, Nd₂O₃ 5.64, Pr₂O₃ 1.69, Ce₂O₃ 11.73, La₂O₃ 2.24, PbO 1.22, SrO 5.77, FeO 0.32, CaO 11.87, MgO 1.14, Cs₂O 0.57, K₂O 0.65, Na₂O 2.24, F 7.29, H₂O 7.79 (выч. по стр. данным), -O=F 3.07, сумма 99.98. Рентгенограмма (интенс. л.): 3.527(67)(043), 3.357(54) (004), 3.221(58)(024), 3.140(100)(221), 3.048(60)(242), 2.896(65)(044), 2.242(50)(282),1.882(56)(285). В агпаитовом пегматите щелочного массива Дараи-Пиоз, Тянь-Шань (Таджикистан) с кварцем, флюоритом, пектолитом, баратовитом, эгирином, лейкосфеном, нептунитом, ридмерджнеритом, орловитом, соколоваитом, менделеевитом-(Се), одигитрияитом, пековитом, зеравшанитом, кирхгофитом и гармитом. Назван в честь русского геолога Феликса Артемьевича Летникова (Felix Artem'evich Letnikov, b. 1934). Agakhanov A.A, Sokolova E, Camara F., Karpenko V.Yu., Hawthorne F.C., Pautov L.A., Kasatkin A.V., Pekov I.V., Agakhanova V.A. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 6, p. 807-818.

98. Мелансонит (melansonite) $(Na,\Box)\Box_2 KZrSi_8O_{19}$, $5H_2O - гр. родезита. Ромб.с.$ *Ртта. a*= 24.063,*b*= 6.9820,*c* $= 6.5260Å. Z = 2. Агрегаты тонких эвгедральных прямоугольных пластинок до <math>35 \times 50 \times 2$ мкм, уплощенных вдоль [100], ограниченных пинакоидами {100} (преобладающий), {010} и {001} (второстепенные). Прозрачный. Бесцветный до бледно-желтого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Изл. неправ. Предположительно совершенная сп. по {100}. Тв. 3–4. Плотн. 2.408 (выч.). В КУФ флюоресценция в зеленых тонах. Предположительно двуосный. Np = b, Nm = c, Ng = a. $n_p = 1.536$, $n_m = 1.537$, $n_g = 1.538$, $2V = 89.9^{\circ}$ (выч.). Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., WDS, средн. из 15 опр.): Na₂O 2.82, Al₂O₃ 6.32, SiO₂ 53.50, SO₃ 0.91, K₂O 2.64, CaO 1.75, MnO 1.09, Fe₂O₃ 0.46, Y₂O₃ 0.07, ZrO₂ 15.41, BaO 1.35, H₂O 11.32 (выч.), сумма 97.64. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.988(100)(200), 6.971(27)(010), 6.529(19) (001), 3.429(15)(601), 3.060(29)(121), 2.881(25)(321). В карьере Пудрет, Монт Сент-Илер, Квебек (Канада) с альбитом, кальцитом, эгирином, кварцем, гейдоннеитом, натровым клиноамфиболом (арфведсонитом?), минералом гр. апофиллита и пирротином (?). Назван в честь канадского коллекционера минералов Фрэнка Филлипа Мелансона (Frank Phillip Melanson, b. 1937). *Gore T.E., McDonald A.M.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 2, p. 387–400.

99. Слюдянкаит (sludyankaite) Na₂₈Ca₄(Si₂₄Al₂₄O₉₆)(SO₄)₆(S₆)_{1/3}(CO₂)·2H₂O – гр. содалита. Трикл.с. *P*1. a = 9.0523, b = 12.8806, c = 25.681Å, $\alpha = 89.988^{\circ}$, $\beta = 90.052^{\circ}$, $\gamma = 90.221^{\circ}$. Z = 1. Изолированные ангедральные изометричные зерна до 0.5 мм, их агрегаты. Цв. зеленый до бледно-голубого. Черта белая. Бл. стекл. Хрупкий. Тв. 5.5. Изл. неровн. Плотн. 2.46 (изм.), 2.454 (выч.). Двуосный (+). $n_n = 1.506$, $n_m = 1.509$, $n_{g} = 1.513, 2V = 80^{\circ}$ (изм.), 82° (выч.). Плеохроизм: по Np бесцветный, по Nm зеленый, по Ng зеленовато-голубой. Даны рамановский спектр, спектры ИК, ESR, XPS и UV-Vis-NIR IR сектр поглощения. Хим. (м.з., WDS, средн.): Na₂O 19.28, K₂O 0.12, CaO 5.13, Al₂O₃ 27.01, SiO₂ 33.25, SO₃ 10.94, S 1.75, Cl 0.10, CO₂ 1.42, H₂O 0.90, -O=Cl 0.03, сумма 99.87. Рентгенограмма (интенс. л.): 6.45(11)(004,112,020), 3.716(100) (204,220,116,132), 2.878(12)(136,028,044), 2.625(23)(208,240), 2.431(6)(209), 2.275(6) (048), 2.143(12)(0.0.12,336), 1.784(7)(444,1.1.14,356,172). В измененных лазурит-содержащих метасоматических породах на Малобыстринском м-нии лазурита, Слюдянский район, Байкал (Россия) с диопсидом, кальцитом, фторапатитом, флогопитом, лазуритом и пиритом. Назван по месту находки. 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. Amer. Miner, 2023, vol. 108, n 9, p. 1805-1817.

100. Бетцит (betzite) Na₆Ca₂(Al₆Si₆O₂₄)Cl₄ – гр. канкринита. Гекс.с. *P*6₃. a = 12.8166, c = 5.3562Å. Z = 3. Гекс. призмат. кристаллы до 2×0.5 мм. Простые формы: {101 0} и {112 0} (гекс. призмы, основные) и многочисленные (подчиненные) {h0lm} на окончаниях. Бесцветный. Хрупкий. Тв. 5.5. Сп. отчетливая по {1010}. Отчетливая отдельность по {0001}. Плотн. 2.38 (изм.), 2.363 (выч.). Одноосный (+). n_a = 1.528, *n*_e= 1.545. Дан ИК-спектр. Хим. (м.з., средн. из 5 опр.): Na₂O 11.88, K₂O 4.82, CaO 10.74, MgO 0.21, Al₂O₃ 27.32, Fe₂O₃ 0.68, SiO₂ 32.84, SO₃ 1.89, Cl 10.48, H₂O 1.10, -O=Cl 2.37, сумма 99.59. Рентгенограмма (интенс. л.): 11.34(31)(100), 4.833(93)(101), 3.715(95)(300), 3.313(100)(211), 2.787(37)(400), 2.681(56)(002,131), 2.474(35)(112,401),2.146(24)(330). В измененном ксенолите в шелочном базальте палеовулкана Беллерберг, Вост. Айфель (Германия) с анортитом, флогопитом, диопсидом, гроссуляром, флюоритом, кальцитом, тобрморитоподобным минералом и ванадоалланитом-(Ce). Назван в честь немецкого коллекционера минералов Фолкера Бетца (Volker Betz, b. 1947). Chukanov N.V., Zubkova N.V., Kazheva O.N., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Ternes B., Schüller W., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 177–188.

101. Жисмондин-Sr (gismondin-Sr) Sr₄(Al₈Si₈O₃₂)·9H₂O – гр. цеолитов. Ромб.с. *B*22₁2. *a* = 14.0256, *b* = 10.45900, *c* = 13.79360Å. Z = 1. Сферолитовые агрегаты до 180 мкм псевдогексагональных бипирамидальных кристаллов до 50 мкм. Прозрачный до полупрзрачного. Цв. белый, черта белая. Бл. стекл. Сп. несовешенная в направлении [101]. Хрупкий. Изл. неровн. Тв. ~ 4. Микротв. 302. Постпенно раств. В 10% НСІ. Плотн. 2.301 (выч.). Двуосный (-). $n_p = 1.488$, $n_m = 1.492$, $n_e = 1.495$, $2V = 70-80^{\circ}$ (изм.), 81.8° (выч.). Дисперсия слабая. Дан рамановский спектр. Хим. (м.з., средн. из 14 опр.): SiO₂ 34.93, Al₂O₃ 28.99, CaO 4.38, SrO 15.06, BaO 0.26, Na₂O 1.38, K₂O 2.45, H₂O 11.66, сумма 99.11. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.9173(100) (202), 4.9173(<u>5</u>0)(202), 4.1922(88)(220), 4.1922(44)(220), 4.167(46)(022), 3.1281(47)(313), 3.1281(47)(303). В амигдалоидных пустотах в геленитовых роговиках района Халамиш комплекса Хатрурим, пустыня Негев (Израиль) с жисмондином-Са, анальцимом, флёркеитом, андрадитом, геленитом, гроссуляром, перовскитом, и др. Установлен также в пустотах геленитовых роговиков в районе Зоар Вади (Израиль). Назван в соответствии с рекомендуемой номенклатурой минералов гр. цеолитов (Coombs et al., 1997). *Skrzyńska K, Cametti G., Galuskina I.O., Vapnik Y., Galuskin E.V.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 2, p. 249–258.

ОРГАНИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

102. Катсаросит (katsarosite) $Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O - гр. гумбольдтина. Монокл.с. <math>C2/c$. $a = 11.768, b = 5.3882, c = 9.804Å, \beta = 127.045^{\circ}, Z = 4.$ Кристаллы, обычно округлые, до 30 мкм, иногда призмат. вдоль [001] или пластинч. Простые формы: {100}, {001}, {110} и {101}. Цв. белый до желтого. Черта белая. Бл. смол. Ковкий. Тв. 1.5-2. Сп. совершенная по {110}. Изл. неровн. Плотн. 2.50 (изм), 2.508 (выч.). Легко раств. в разбавл. кислотах. Двуосный (+). Np = a, Nm = b. $n_p = 1.488$, $n_m = 1.550$, $n_q = 1.684$, $2V = 71^{\circ}$ (изм.), 73° (выч.). Дисперсия очень слабая. Дан рамановский спектр. Хим. (Thermo iCAP 6000 ICP-OES, средн.): C₂O₃ 38.32, ZnO 38.99, FeO 1.92, MgO 0.64, MnO 0.74, H₂O 19.04, сумма 99.65. Рентгенограмма (интенс. л.): 4.768(94)(202), 4.704(37)(111), 4.675(100)(200), 3.927(33)(002), 3.569(27)(111), 2.953(51)(402), 2.658(22) (113). На м-нии Эсперанса рудного района Лаврион (Греция) со сфалеритом, пиритом, гипсом, гидроцинкитом, госларитом, эпсомитом, халькантитом, гумбольдтином, аммониоярозитом, ярозитом и натроярозитом. Назван в честь греческого минералога-археолога Иракиса Катсароса (Irakis Katsaros, b. 1959). Giester G., Rieck B., Lengauer C.L., Kolitsch U., Nasdala L. Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 259-267.

НЕНАЗВАННЫЕ (НЕДОСТОВЕРНЫЕ), НЕУТВЕРЖДЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

(**Cu**, **Fe**)₁₁(**Pb**, **Ag**)**S**₇ – м-ние Манайла (Румыния). *Damian G., Apopei A.I., Buzatu A., Maetei A.E., Damian F.* Minerals. 2023, vol. 13, n 1, paper 111; https://doi.org/10.3390/min1301011

AgAuSb₂S₆; **Au(Te**_{0.80-0.40}Se_{0.20-0.60}) – м-ние Малетойваям, Камчатка (Россия). *Tolstykh N., Shapovalova M., Podlipsky M.* Minerals. 2023, vol. 13, n 3, paper 420; https://doi. org/10.3390/min13030420

(Th, Ca, Fe)[(PO₄)(CO₃0] $\cdot n$ H₂O – проявление Ичеть, Cp. Тиман (Россия). *Макеев Б.А., Макеев А.Б., Борисовский С.Е.* Региональная геология и металлогения. 2021, № 87, с. 110–117.

 $(NH_4)_9Fe^{3+}(SO_3)_6$, $(NH_4)_2Fe^{2+}(SO_3)_2$ – заброшенная угольная разработка Печ-Вашаш, горы Мечек (Венгрия). *Fehér B., Szakáll S., Ende M., Effenberger H.S., Mihály J., Sajó I., Kótai L. Szabó D.* Miner. Petrol. 2023, vol. 117, n 2, p. 231–245.

ВОПРОСЫ КЛАССИФИКАЦИИ И НОМЕНКЛАТУРЫ МИНЕРАЛОВ

Номенклатура полиморфов и полисомов – новые рекомендации CNMNC IMA. Поменялись названия 25 минералов. *Hatert F., Mills S.J., Pasero M., Miyawaki R., Bosi F.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 2, p. 225–232. **Колумбита надгруппа** — утверждение группы, номенклатура, классификация. *Chukanov N.V., Pasero M., Sergey M. Aksenov S.M., Britvin S.N., Zubkova N.V., Yike L., Witzke T.* Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 1, p. 18–33.

Трифилина группа – номенклатура. *Lyalina L.M., Selivanova E.A., and Hatert F.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 3, p. 427–437.

Паулькеллерита группа — номенклатура, включает бенякарит, мантьеннеит, плайштайнит, хохляйтнерит, паулькеллерит и ревитцерит. *Grey I.E., Boer S., MacRae C.M., Wilson N.C., Mumme W.G., Bosi F.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 6, p. 909–919.

Пальмиерита надгруппа — номенклатура и классификация. Juroszek R., Krüger B., Krüger H., Galuskina I. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 690–694.

НОВЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ. НОВЫЕ ФОРМУЛЫ. НОВЫЕ СТРУКТУРЫ

Андрейивановит — первая земная находка в геленит-содержащей брекчии, формация Хатрурим, пустыня Негев (Израиль). *Galuskin E.V., Kusz J., Galuskina I.O, Książek M., Vapnik Y., Zieliński G.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 8, p. 1506–1515.

Высоцкит – новая формула Pd₂Pd₂Pd₄S₈. *Cabri L.J., McDonald A.M.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 167–175.

Брэггит – новая формула Pd₂Pt₂Pt₄S₈. *Cabri L.J., McDonald A.M.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 1, p. 167–175.

Кайтяньит, Ti³⁺₂Ti⁴⁺O₅ – первая земная находка. В вулканитах района г. Кармель (Израиль). *Ma C., Camara F., Bindi L., Toledo V., Griffin W.L.* Minerals. 2023, vol. 13, n 8, paper 1097; DOI:10.3390/min13081097

Воджинит, W-содержащий — содержание WO_3 до 3.33%, промежуточный член между водженитом м гипотетическим вольфрамоводженитом. М-ние Кестер, Якутия (Россия). *Alekseev V.I., Alekseev I.V.* Minerals. 2023, vol. 13, n 2, paper 231; betzite DOI: 10.3390/min13020231

Свеит — предлагается ϕ -ла ($K_{3-x}\square_x$) Al₈(NO₃)₆O₈Cl₄·nH₂O. *Knaack D.R., Peterson R.C., Reid J.W., Leybourne M.I., Layton-Matthews D.* Canad. J. Miner. Petrol. 2023, vol. 61, n 4, p. 861–872.

Хладниит, новая разновидность, обогащенная As (до 2.47 форм. ед.) — в эксгаляциях фумаролы Арсенатная, вулкан Толбачик, Камчатка (Россия). Пеков И.В., Зубкова Н.В., Агаханов А.А., Турчкова А.Г., Житова Е.С., Пущаровский Д.Ю. Докл. РАН. Науки о Земле. 2023, т. 512, n 2, с. 233–241.

Ярозит моноклинный — Саутсайд Бич, шт. Виктория (Австралия). *Whitworth A.J., Brand H.E.A., Wilson S., Grey I.E., Stephen N.R., Gozukara Y., Frierdich A.J.* Amer. Miner. 2023, vol. 108, n 3, p. 584–594.

Гидроксилклиногумит титанистый — первая находка, содержание TiO_2 до 3.93%, в мраморах м-ния драгоценных камней Лук Йен (Вьетнам). *Krivovichev V.G., Katherine A. Kuksa K.A., Sokolov P.B., Bocharov V.N., Gussiås G.F.* Minerals. 2023, vol. 13, n 7, paper 901. DOI: 10.3390/min13070901

Церита группа — изменения в номенклатуре. Церит-(Се), алюминоцерит-(Се), феррицерит-(La) и тайпингит-(Се) переименованы в церит-(СеСа), алюминоцерит-(СеСа), феррицерит-(LaCa) и тайпингит-(СеСа) соответственно. Описанный в данном обзоре минерал алюмотайпингит-(СеСа) также относится к группе церита. *Atencio D., Azzi A. A., Qu K., Miyawaki R., Bosi F., Momma K.* Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 6, p. 1027–1030.

Кариохроит — решена структура. Моноклинный, пр. гр. *Р2/п. Соболева С.В., Боева Н.М., Карташов П.М., Бортников Н.С.* Докл.РАН. Науки о Земле. 2023, т. 510, № 2, с. 166–173.

Бобтрайллит – в нефелиновых сиенитах Gejiu (Китай). Предполагается формула $(Na, \Box)_{12}(\Box, Na)_{12}Sr_{12}Zr_{14}(Si_3O_9)_{10}[Si_2BO_7(OH)_2]_6\cdot 12H_2O.$ Wang Y., Nestola F., Hou Z., Gu X., Dong G., Yang Z., Fan G., Xiao Z., Qu K. Europ. J. Miner. 2023, vol. 35, n 1, p. 65–74.

Быстрит — переопределен, новая формула $Na_7Ca(Al_6Si_6O_{24})S_5^{2-}Cl^-$. Chukanov N.V., Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Varlamov D.A., Vigasina M.F. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 3, p. 470–479.

ДИСКРЕДИТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ

Боришанскиит – идентичен поляриту. *Cabri L.I., Mcdonald A.M., Evstigneeva T.L.* Canad. J. Miner. Petpol. 2023, vol. 61, n 5, p. 1031–1038.

Платарсит – является As-содержащей разностью сперрилита. *Mcdonald A.M., Cabri L.J.* Canad. J. Miner. Petpol. 2023, vol. 61, n 5, p. 1039–1044.

Минасжерайсит-(Y) – дискредетирован (proposal IMA 23-F). Является промужуточным членом между датолитом и хинганитом-(Y). *Atencio D*. Miner. Mag. 2023, vol. 87, n 5, p. 738–740.

СПИСОК МИНЕРАЛОВ, РАССМОТРЕННЫХ В ДАННОМ ОБЗОРЕ И УТВЕРЖДЕННЫХ КНМ ММА ДО ОПУБЛИКОВАНИЯ¹

 $Na_{14}Cu_7(AsO_4)_8F_2Cl_2$ Акселит (50) Алюминотайпингит-(СеСа) (87) $(Ce_6Ca_3)_{50}Al(SiO_4)_3[SiO_3(OH)]_4F_3$ $CaCu^{2+}Al(AsO_4)_2(OH)(H_2O)$ (49) Алюмолукранит Аргентополибазит (7) $Ag_{16}Sb_{2}S_{11}$ Аргентотетраэдрит-(Cd) (11) $Ag_6(Cu_4Cd_2)_{\Sigma 6}Sb_4S_{13}$ Асагиит (55) $NiCu_4(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O$ Ауроселенид (14)AuSe Бакакинит (54) $Ca_2V_2O_7$ Батониит (67) [Al₈(OH)₁₄(H₂O)₁₈](SO₄)₅·5H₂O Бернардэвансит (77) $Al_2(Se^{4+}O_3)_3 \cdot 6H_2O$ Бецит (100) $Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})Cl_4$ Ботуобинскит (26) SrFe²⁺(Ti⁴⁺₁₂Cr³⁺₆)_{Σ18}Mg₂[O₃₆(OH)₂] (20) $Cu^+Cu^{2+}_2(OH)_3Cl_2$ Боунахасит Вирджиллуетит (23) β -MoO₃·H₂O $MgNi^{2+}_{2}(Te^{4+}O_{3})_{3}: 3H_{2}O$ Вортупаит (81) Вэньцзиит (4) Ті₁₀(Si,P,□)₇ Вранчицеит $Cu_{10}Hg_3S_8$ (6) (71) $[Pb_4(OH)_4]Pb(S_2O_3)_3$ Гексатиоплюмбит Гидроредмондит (72) $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](S_2O_3)_4 \cdot 2H_2O$

¹Курсивом выделены названия минералов, открытых учеными России и СНГ, а также изученных ими совместно с учеными других стран. Цифры в скобках после названия указывают на порядковый номер минерала в данном обзоре.

```
Гисинит-(La)
                           (83)
                                     PbLa(CO_3)_2(OH) \cdot H_2O
Голубит
                  (12)
                           Ag_{3}Pb_{6}(Sb_{8}Bi_{3})_{\Sigma_{11}}S_{24}
Гунмаит
                              (Na_{2}Sr)_{53}Sr_{2}Al_{10}(PO_{4})_{4}F_{14}(OH)_{12}
                    (36)
                                       (41) NaMn<sup>2+</sup>(Mn<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup>)<sub>52</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O
Джансит-(NaMnMn)
                                  Ca_0 \Box Fe^{3+}(PO_4)_7
Лейнекоит
                      (28)
                              PtBi
Дрикопит
                     (2)
Дунчуаньит (39)
                                 Pb_4ZnZn_2(PO_4)_2(PO_4)_2(OH)_2
Дутроуит
                   (91) Na(Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>, Ti<sub>0</sub>)<sub>53</sub>Al<sub>6</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>O
Евсеевит
                              Na<sub>2</sub>Mg(AsO<sub>4</sub>)F
                   (46)
                      (52)
                                  (NH_4)(As_2O_3)_2Br
Ермаковит
Жисмондин-Sr (101) Sr<sub>4</sub>(Al<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>32</sub>)·9H<sub>2</sub>O
Жуйчжунит (13) (Аg<sub>2</sub>□)Рb<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>
Зайковит
                   (15)
                              Rh<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>
                                   K<sub>3</sub>Tl<sup>3+</sup>Cl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O
Калиталлит
                        (19)
                                        (84) (La,Ca)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>
Кальциоанкилит-(La)
Канцзиньлаит (5)
                                 Ti_{11}(Si,P)_{10}
Катсаросит (102)
                                  Zn(C_2O_4)\cdot 2H_2O
Кирюит
                  (35)
                           NaMnAl(PO_4)F_3
Коллерит
                    (75)
                              (NH_4)_2Fe(OH)(SO_3)_2H_2O
Крокобелонит (31) CaFe^{3+}(PO_4)_2O
Куботиоплюмбит (70) [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]Pb(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
Купрочерокиит (64) [Pb_{8}Zn_{3}Cu^{2+}(OH)_{16}](SO_{4})_{4}·4H<sub>2</sub>O
Летниковит-(Се) (97)
                                            (Na_{\Box})_{\Sigma_{2}}Ca_{2}Ce_{2}[Si_{7}O_{17}(OH)]F_{4}(H_{2}O)_{4}
Либбиит
                   (59)
                              (NH_4)_2(Na_2\square)_{\Sigma_3}[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)]_2 \cdot 7H_2O
Лумисит
                  (40)
                                      Ba[Be_2P_2O_8] \cdot H_2O
                              ()
Мазорит
                  (30)
                              Ba_3(PO_4)_2
                        (18)
Майккоксит
                                   (CHg_4)OCl_2
                                  \alpha - Mn^{2+}(S^{4+}O_3) \cdot 3H_2O
Майкньюит
                        (61)
Манганиэкерманнит (96) NaNa<sub>2</sub>(Mg<sub>4</sub>Mn<sup>3+</sup>)<sub>55</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>
Манганрокбриджеит (38) Mn^{2+}{}_{2}Fe^{3+}{}_{3}(PO_{4})_{3}(OH)_{4}(H_{2}O)
Мелансонит
                         (98) (Na,\Box)\Box_2KZrSi_8O_{19}\cdot 5H_2O
Мерфиит
                     (80)
                               Pb(TeO_4)
Мирныит
                    (27)
                               SrZr(Ti^{4+}_{12}Cr^{3+}_{6})_{\Sigma 18}Mg_2O_{38}
Монацит-(Gd)
                              (29)
                                         GdPO₄
Навроцкиит (57) K<sub>2</sub>Na<sub>10</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>9</sub>·2H<sub>2</sub>O
Накарениобсит-(Y)
                                   (89) Na<sub>3</sub>Ca<sub>3</sub>YNb(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>OF<sub>3</sub>
Наполиит
                  (17)
                               Pb<sub>2</sub>OFCl
Никельалюмит
                            (62) NiAl_4(SO_4)(OH)_{12}(H_2O)_3
Ниобоиксиолит-(Mn^2) (24) (Nb<sub>2</sub>Mn<sup>2+</sup>)<sub>53</sub>O<sub>6</sub>
Нишанбаевит
                          (47) KAl_2O(AsO_4)(SO_4)
Олдсит (56) K<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup>[(UO<sub>2</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>
\Pi eppuum (3) (Ni,Fe)<sub>16</sub>PSi<sub>5</sub>
Пикколиит (48) NaCaMn<sup>3+</sup><sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O(OH)
```

 $Al_{6}(Se^{4+}O_{3})_{3}[SiO_{3}(OH)](OH)_{0}\cdot 10H_{2}O$ Питермегоит (78) $[(H_2O)K]_{\Sigma_2}Mn_2Al_3(PO_4)_4F_2(H_2O)_{10}\cdot 4H_2O$ Плайштайнит (37) Полит (21) $Pb_7(IO_3)(OH)_4Cl_9$ Прачаржит (51) $CaSb^{5+}_{2}(As^{3+}_{2}O_{5})_{2}\cdot 10H_{2}O_{5}$ Ревитцерит $K(H_2O)Mn_2(Al_2Ti)_{\Sigma_3}(PO_4)_4[O(OH)](H_2O)_{10}.4H_2O$ (44) Регерит (45) $KFe_6(PO_4)_4(OH)_7(H_2O)_6 \cdot 4H_2O$ Релмонлит (69) $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](S_2O_3)_4$ MoO₃·H₂O Рэйдемаркит (22)*Рябчиковит* (94) $CuMg(Si_2O_6)$ (93) $(H_3O)_{12}Na_3(Ca_3Mn_3)_{56}(Na_2Fe)_{53}Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3] (OH)Cl \cdot H_2O$ Селсуртит Сидоровит (1)PtFe₂ $Ca_2Fe^{3+}Sn(Si_2O_7)(Si_2O_6OH)$ (90) Силезияит Na₂₈Ca₄(Si₂₄Al₂₄O₉₆)(SO₄)₆(S₆)_{1/3}(CO₂)·2H₂O Слюдянкаит (99) Сульфаторедмондит (73) $[Pb_8O_2Zn(OH)_6](SO_4)_4$ ·6H₂O Теннантит-(Ni) (8) $Cu_6(Cu_4Ni_2)_{\Sigma 6}As_4S_{13}$ $Cu_6(Cu_4Ni_2)_{\Sigma 6}Sb_4S_{13}$ Тетраэдрит-(Ni) (9) *Тетраэдрит-(Cd)* (10) $Cu_6(Cu_4Cd_2)_{\Sigma_6}Sb_4S_{13}$ Толстыхит (16) $Au_3S_4Te_6$ $(Ca_{0.5}Pb_{0.5})Pb_{3}Cu^{2+}{}_{6}Te^{6+}{}_{2}O_{6}(Te^{4+}O_{3})_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}(SO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_{2}\cdot 3H_{2}O_{6}(Se^{4+}O_{3})_$ Томбстоунит (79) (42) $CaMn^{2+}Fe^{2+}Al_2(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$ Уайтит-(CaMnFe) (92) $MnCeFe^{3+}AlMn^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ Ферриандросит-(Се) Ферроферрикатофорит (95) $Na(NaCa)_{52}(Fe^{2+}_{4}Fe^{3+})_{55}(Si_{7}Al)O_{22}(OH)_{2}$ Финчит (53) Sr(UO₂)₂(V₂O₈)·5H₂O Фторбритолит-(Nd) (85) $Ca_2Nd_3(SiO_4)_3F$ Фторалфорсит (32) $Ba_{5}(PO_{4})_{3}F$ Фторпироморфит (33) $Pb_5(PO_4)_3F$ Ханаханит (66) $[Zn_{g}(OH)_{14}(SO_{4})]\cdot 3H_{2}O$ Хасановит (74) $KNa(MoO_2)(SO_4)_2$ Хейвудит (65) $[Pb(H_2O)_{10}][Zn_{12}(OH)_{20}(H_2O)(SO_4)_3]$ Хохляйтнерит (43) $[K(H_2O)]Mn_2(Ti_2Fe)_{53}(PO_4)_4O_2(H_2O)_{10}\cdot 4H_2O$ (88) $Ca_7Zn_4(Si_2O_7)_2(OH)_{10}$ ·4H₂O Хурайимит Цзинвэньит-(Ү) (86) $Y_2Al_2V^{4+}_2(SiO_4)O_4(OH)_4$ Цинкоритвельдит (58) $Zn(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)_5$ Черокиит (63) $[Pb_2Zn(OH)_4](SO_4) H_2O$ Чинлеит-(Nd) (68) NaNd(SO₄)₂(H₂O) Шинарампит (60) $[Co(H_2O)_6][(UO_2)(SO_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O.$ $Pb_{1333}[U^{5+}O(OH)(UO_{2})_{5}O_{467}(OH)_{533}](H_{2}O)_{5}$ Шинколобвеит (25) $Pb_6Cr^{3+}(Cr^{6+}O_4)_2(SO_4)(OH)_7FCl$ Эваничит (76) Элисуилсонит-(YCe) (82) $Na_2Sr_2YCe(CO_3)_6$ Якубовичит $CaNi_{2}Fe^{3+}(PO_{4})_{3}$ (34)

Работа выполнена в рамках базовой темы лаборатории петрографии ИГЕМ РАН № 124022400143-9 «Петрология магматических комплексов для реконструкций геодинамических режимов формирования Восточно-Европейского кратона».

New Minerals. LXXVIII

V. N. Smolyaninova*

Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia *e-mail: smolvernik@yandex.ru

The paper displays review of new minerals published in 2023. Data for each one mineral include its crystal-chemical formula, unit cell parameters, principal physical properties, chemical composition, type locality, etymology of its name, reference of the first publishing about it. In total, the review includes data on 102 newly discovered minerals approved by the IMA. There are also references for publications on questions of classification and nomenclature of minerals, improvements of composition and structure of known mineral specie

Keywords: new minerals, review, classification

——— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ———

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ ХРОМОВЫХ РУД УЛЬТРАМАФИТОВОГО МАССИВА РАЙ-ИЗ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ): НОВЫЕ ДАННЫЕ

© 2024 г. А. Н. Юричев*, А. И. Чернышов, Е. В. Корбовяк

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

> Поступила в редакцию 19.10.2023 После доработки 01.10.2024 Принята к публикации 09.10.2024

В хромитовых рудах месторождений Центральное и № 214 ультрамафитового массива Рай-Из, входящего в состав Хадатинского офиолитового пояса Полярного Урала, наряду с известными ранее минералами платиновой группы (МПГ) впервые обнаружены и охарактеризованы самородный железистый рутений, самородный никель рутенистый (иридисто-рутенистый), самородная платина, новый интерметаллид (Rh,Pt)₂Zn (с содержанием Rh до 88 мас. %), мышьяксодержащие дисульфиды ряда лаурит–эрлихманит (с содержанием As до 4.2 мас. %), а также неназванный сульфоарсенид со стехиометрической формулой Ir,Os(S,As). Впервые диагностированы зерна самородного рутения с содержанием Ru до 80.5 мас. %, против ранее известного с содержанием Ru до 36.8 мас. %. Набор МПГ массива расширен с 24 до 31 минеральных разновидностей. Показано, что разнообразие МПГ зависит от густоты вкрапленности хромитовых руд. степени их катаклаза и метаморфического преобразования. Сплошные (массивные) и заметно метаморфизованные хромитовые руды обнаруживают в своем составе наиболее широкий и разнообразный набор МПГ. В массиве Рай-Из сохранились комплексы МПГ, отражающие особенности верхне-мантийного минералообразования. К таким ранним мантийно-магматическим образованиям отнесены самородный осмий, самородный Ir-содержащий осмий, самородный иридий и сульфиды (дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда, кашинит и купроиридсит). Образование остальных самородных минералов и интерметаллидов ЭПГ, сопровождавшееся осаждением подвижных металлов (Ni, Cu, Zn, Mn, As) и частичным выносом сульфидной серы, связывается с катаклазом и метаморфическим преобразованием рудных хромшпинелидов и включенных в них первичных МПГ. Выявленные вторичные МПГ сформировались преимущественно на регионально-метаморфическом (регрессивном) этапе [самородный рутений, самородный рутенистый никель, неназванная фаза Ru, Ni, Os, Fe, As-содержащие дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда и неназванный сульфоарсенид Ir,Os(S,As)], а также, в меньшей степени, на контактовометаморфическом (прогрессивном) этапе (самородный железистый рутений, самородная платина и новый интерметаллид родия (Rh,Pt)₃Zn).

Ключевые слова: Полярный Урал, офиолиты, массив Рай-Из, хромитовые руды, минералы платиновой группы

DOI: 10.31857/S0869605524060038, EDN: NWOZCL

введение

Исследования особенностей распределения элементов платиновой группы (ЭПГ) в породах и рудах массива Рай-Из начались еще в середине 70-х годов XX века. Однако они касались главным образом геохимической специализации пород и руд. С появлением новых аналитических методов изучения минералов платиновой группы (МПГ), характеризующихся мелкими размерами выделений (5–20 мкм) и большой рассеянностью в породах, направление работ сместилось в сторону исследования минералогии МПГ.

В 1981 г. Ю.А. Волченко обнаружил в шлихах из аллювиальных отложений вблизи западного контакта массива Рай-Из самородный платинистый иридий, рутениридосмин, самородный осмий и осмисто-медистый лаурит в виде нескольких зерен размером 70–360 мкм (Строение.., 1990). В 1984 г. А.Б. Макеевым с соавторами эти данные были дополнены находками рутениридосмина и самородного осмия в аллювиальных отложениях р. Кузь-Ты-Вис, стекающей с западного склона данного массива (Макеев и др., 1984). Позднее, по результатам экспедиционных работ в период 1988–1991 гг., Е.В. Аникина и В.Ю. Алимов описали в хромитовых рудах массива сульфиды, сульфоарсениды и арсениды ЭПГ, выделив два парагенезиса: ранний, синхронный с образованием рудного хромшпинелида (лаурит, эрлихманит, купроиридсит, Ir–Rh–Ni–Fe–Cu сульфиды), и поздний, связанный с привносом мышьяка и сурьмы (минералы ряда ирарсит–холлингвортит, руарсит, руарсенит, сперрилит) (Аникина и др., 1993; Аникина, 1995).

В 1994 г. А.Б. Макеев выявил постоянное присутствие примеси ЭПГ в акцессорных Fe-Cu-Ni сульфидах из пород и руд данного массива (Макеев, 1994; Макеев, Брянчанинова, 1999). В 1999 г. на массиве Рай-Из были отобраны образцы хромитовой руды из месторождений Центральное (рудные тела №№ 43, 302, 316, 328), Западное (рудное тело № 21) и рудопроявления Полойшорское 2. В результате, наряду с ранее выявленными МПГ, были впервые обнаружены кашинит, черепановит, родиевый пентландит (с содержанием Rh до 8.0 %) и неназванный минерал (Rh,Ni)₂As (Garuti et al., 1999).

Наиболее полный обзор по платиноносности массива Рай-Из был сделан Л.И. Гурской с соавторами (Гурская и др., 2004). В этом обзоре были обобщены данные по платиноносности Полярноуральского региона, полученные на протяжении 1993–2002 гг., а также приведены результаты новых исследований распределения платиноидов и МПГ в хромитовых рудах центральной и юго-западной частей массива (месторождения Центральное и Западное, рудопроявление Юго-Западное) (Гурская и др., 2004). В полированных шлифах из хромитовых руд были обнаружены и описаны самородный осмий, лаурит, ирарсит, купроиридсит и эрлихманит. Изучение концентратов тяжелых фракций позволило выявить 11 МПГ: самородные иридий и осмий, рутениридосмин, лаурит, эрлихманит, купроиридсит, кашинит, толовкит, ирарсит, холлингвортит и новый неназванный минерал состава Iг₂(Ni,Cu,Fe)₄S₇.

В 2006 г., в ходе совместной русско-китайской экспедиции на массив Рай-Из, из двух крупнообъемных проб хромитовой руды, отобранных на месторождениях Центральное (~900 кг) и № 214 (~600 кг), было выделено более 60 минералов, включая алмаз (кристаллы размером до 0.2 мм), муассанит, платиноиды (выделения размером до 200 мкм), другие самородные элементы и металлические сплавы (Yang et al., 2015). По минералам платиновой группы эти результаты были обобщены в обзорной работе А.Б. Макеева и Н.И. Брянчаниновой (Макеев, Брянчанинова, 2017). В двух последних работах список МПГ из массива Рай-Из дополнился еще 4 фазами: самородным рутением, изоферроплатиной Pt₃Fe, родистой изоферроплатиной Rh-Pt₃Fe и медисто-никелистой тетраферроплатиной Pt₁₀Fe_{0.5}Cu_{0.3}Ni_{0.2}.

Настоящая работа направлена на изучение особенностей распределения платиноидов и их минеральных форм в полированных шлифах хромитовых руд из центральной и юго-западных частей массива Рай-Из (месторождения Центральное и № 214 соответственно), признанных предыдущими работами наиболее платиноносными. Наряду с ранее диагностированными МПГ впервые выявлены и охарактеризованы: самородный железистый рутений, самородный никель рутенистый (иридисторутенистый), самородная платина, неназванный интерметаллид родия $(Rh,Pt)_3Zn$ с содержанием родия до 88 мас. %, переходные от сульфидов к сульфоарсенидам фазы — мышьяксодержащие дисульфиды ряда лаурит—эрлихманит, а также неназванный сульфоарсенид со стехиометрической формулой Ir,Os(S,As). Также впервые обнаружены зерна самородного рутения с содержанием рутения до 80.5 мас. %, против ранее выявленного самородного рутения с содержанием рутения до 36.8 мас. % (Макеев, Брянчанинова, 2017).

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Ультрамафитовый массив Рай-Из является фрагментом Хадатинского офиолитового пояса Полярного Урала и расположен между двумя наиболее крупными массивами Войкаро-Сыньинским и Сыум-Кеу (рис. 1). Массив находится в бассейне верхнего течения рек Собь и Бол. Хараматолоу. Он имеет в плане форму полумесяца, выпуклой стороной обращенного на северо-запад. Площадь выхода ультрамафитов около \sim 380 км², при максимальной ширине 16 км и длине – 28 км (Вахрушева и др., 2017). По геолого-геофизическим данным массив рассматривается как аллохтонная пластина мощностью более 1.5 км, надвинутая на миогеосинклинальные и платформенные комплексы западного склона Урала (Гурская и др., 2004). Контакты тектонические, северный и южный падают на юго-восток, северный – под углом 35–40°, южный – под углом 75–90° (Строение.., 1990). Восточный контакт, скрытый под аллювиальными отложениями, также тектонический, на что указывают характер магнитного поля, а также крутые уступы в рельефе, разделяющие ультрамафиты и вмещающие метаморфические сланцы, круто падающие под массив. На западе массив ограничивается субмеридиональным разломом, который прослеживается далеко на юг за пределами массива. Его строение осложнено поперечными разрывными нарушениями с амплитудой от первых сотен метров до 1 км.

Практически на всем протяжении южного контакта массив Рай-Из граничит с габброидами, среди которых отмечаются отдельные линзовидные тела верлитов и клинопироксенитов. Предполагается, что габброиды, рассчитанная мощность которых составляет не менее 10 км, не только частично перекрывают, но и подстилают массив. Геолого-геофизические данные свидетельствуют о том, что массив Рай-Из представляет собой клиновидное бескорневое тело, лежащее частично (северной частью) на докембрийских и палеозойских породах, а частично – на габброидах офиолитовой ассоциации.

Большая часть массива сложена породами дунит-гарцбургитовой серии, среди которых преобладают гарцбургиты, в различной мере насыщенные жилообразными, шлировидными и линзовидными телами дунитов и в меньшей степени – пироксенитов. Лерцолиты встречаются крайне редко, преимущественно в виде обособлений среди гарцбургитов. Гарцбургиты развиты, главным образом, в северо-западной и юго-восточной частях массива и характеризуются выдержанным минеральным составом с высоким содержанием энстатита (20–35 %) и высокоглиноземистым составом хромшпинелидов. Размеры дунитовых тел сильно варьируют: по мощности – от сантиметров до нескольких метров и по протяженности – от долей метра до десятков метров; присутствуют тела дунитов размером до сотен метров. В составе массива выделяется два крупных дунитовых тела, имеющих штокообразную форму с крутым падением в северо-восточном направлении: Центральное (2 × 4 км), расположенное в южной части, и Южное (1.7 × 4 км) – в юго-западном окончании исследуемого массива.



Рис. 1. Схематическая геологическая карта массива Рай-Из (Кучерина и др., 1991 г.), с редакцией авторов.

I – четвертичные отложения; 2 – палеозойские вулканогенно-осадочные комплексы нерасчлененные; 3 – протерозойские метаморфические комплексы нерасчлененные; 4–11 – Войкаро-Райизский офиолитовый комплекс: 4–5 – дунит-верлит-клинопироксенитовый структурно-вещественный комплекс (CBK): 4 – дуниты, верлиты, клинопироксениты нерасчлененные; 5 – габбро, метагаббро; 6–9 – дунит-гарибургитовый CBK: 6 – истощенные гарибургиты с дунитовой составляющей <10 %; 7 – истощенные гарибургиты с дунитовой составляющей >30 %; 9 – дуниты с хромистым хромшпинелидом; 10–11 – гарибургитовый CBK: 10 – неистощенные гарибургиты с дунитовой составляющей <10%; 11 – неистощенные гарибургиты с дунитовой составляющей 10–30 %; 12 – разрывные нарушения; 13 – надвиги; 14 – рудопроявления хромовых руд; 15 – месторождения хромовых руд; 15а – открытые, 15б – изученные в настоящей работе. На врезке дана схема располжения массива Рай-Из в структуре Полярного Урала. Ультрамафитовые массивы: I – Сыум-Кеу, II – Харчерузский, III – Рай-Из, IV – Войкаро-Сыньинский.

Fig. 1. Schematic geological map of the Rai-Iz massif (after Kucherina et al., 1991), edited by authors.

I-Quaternary deposits; 2- undifferentiated Paleozoic volcanogenic-sedimentary complexes; 3- undifferentiated Proterozoic metamorphic complexes; 4-11- Voikaro-Rayiz ophiolite complex: 4-5- dunite-wehrlite-clinopyroxenite structural-material complex (SMC): 4- undifferentiated dunites, wehrlites, clinopyroxenites; 5- gabbro, metagabbro; 6-9- dunite-harzburgite SMC: 6- depleted harzburgites with dunite component <10%; 7- depleted harzburgites with dunite component <10%; 7- depleted harzburgites with dunite component >30%; 9- dunites with chromium chromospinelides; 10-11- harzburgite SMC: 10- undepleted harzburgites with dunite component >30%; 9- dunites with chromium chromospinelides; 10-11- harzburgite SMC: 10- undepleted harzburgites with dunite component >30%; 12- faults; 13- thrusts; 14- chromium ore occurrences; 15- chromium ore deposits: 15a- open, 15b- studied in this work. The inset shows diagram of the location of the Rai-Iz massif in structure of the Polar Urals. Ultramafic massifs: I – Syum-Keu, II – Kharcheruzsky, III – Rai-Iz, IV – Voykar-Syninsky.

Хромитовое оруденение распределено в пределах массива Рай-Из крайне неравномерно. Основная масса хромититов локализована преимущественно вблизи крупных дунитовых тел, иногда внутри них в виде линз неправильной формы. В пределах дунит-гарцбургитового комплекса хромитовые руды проявляются в виде мелких залежей, причем как в дунитах, так и гарцбургитах. Оруденение разнообразно по масштабности, морфологии рудных тел, структурно-текстурным особенностям и составу хромшпинелидов. Согласно классификационной схеме Б.В. Перевозчикова (Перевозчиков и др., 2000) большинство значимых рудопроявлений массива относится к высокохромистому магнезиальному типу.

В результате поисковых и разведочных работ к настоящему времени на массиве Рай-Из выявлены три месторождения хромитовых руд (Центральное, Западное и № 214), более 20 рудопроявлений и свыше 200 точек минерализации (Макеев, Перевозчиков, Афанасьев, 1985; Перевозчиков и др., 2000; Гурская и др., 2004; Вахрушева и др., 2017).

Месторождение Центральное расположено в южной части массива Рай-Из и является самым большим. Оно приурочено к крупному телу дунитов (450×550 м), окруженному дунит-гарцбургитовым комплексом с содержанием дунитов от 10 до 70 %. Месторождение представляет собой сложно построенную хромитоносную зону протяженностью до 1700 м и шириной 400–450 м (площадь ~ 4.7 км), вытянутую в северо-восточном направлении согласно с полосчатостью гарцбургитов и вытянутостью дунитовых обособлений среди гарцбургитов, разделенную субширотными разрывами на четыре блока. Хромитовые руды представлены средне- и густовкрапленными (до сплошных) разновидностями, с зонами развития полосчатых и нодулярных. Редковкрапленные руды встречаются редко. Средне-, густовкрапленные и сплошные разновидности хромитовых руд практически не метаморфизованы, что отражается в хорошей корреляции магния и железа. В то же время для убоговкрапленных хромитовых руд характерно заметное возрастание содержания железа, что связано с развитием вторичного хроммагнетита по хромовой шпинели. Все рудообразующие хромовые шпинели соответствуют высокохромистому типу (Вахрушева и др., 2017; Garuti et al., 1999).

В настоящей работе Центральное месторождение изучено на примере рудного тела № 9, которое является самым крупным, обладая наибольшей мощностью (8.2 м) и длиной по простиранию (65 м). Рудные тела характеризуются достаточно однородным внутренним строением и сложены, главным образом, средневкрапленными и густовкрапленными рудами (рис. 2, $a-\delta$). Структура руд в основном равномерновкрапленная, равномернозернистая, средне-крупнозернистая.

Силикатная часть руд представлена агрегатом зерен оливина, который частично (от 0 до 15–20 %) замещается петельчатым серпентином. Частично матрикс руд сложен агрегатами хлорита. Хлорит: в шлифе бесцветен, зачастую имеет аномальную индигово-синюю интерференционную окраску, нередко выполняет отрицательные кристаллы в крупнозернистой хромовой шпинели.

Изученные в работе образцы показывают высокое качество руды с содержаниями Cr_2O_3 в рудообразующих хромшпинелидах — 59.4—63.2 мас. %. По составу последние преимущественно отвечают магнезиальному хромиту, реже — магнезиальному субферрихромиту (табл. 1, рис. 3).

Месторождение № 214 расположено в 1.5 км к юго-западу от месторождения Западное и залегает в дунит-гарцбургитовой зоне с содержанием дунитовой составляющей от 10 до 70 %. Оно состоит из шести уплощенных рудных линз северо-восточного простирания, с раздувами, пережимами и апофизами, длиной от 30–50 до 450 м, мощностью от 0.6 до 4.7 м и расстоянием между рудными телами 0.6–6.0 м (Никольская и др., 2021). Контакты тел резкие, руды густовкрапленные и сплошные, реже – средневкрапленные. Структура руд от мелко- до крупнозернистой (рис. 2, *в–г*).



Рис. 2. Микрофотографии средневкрапленных и сплошных хромитовых руд из Центрального месторождения (*a*−*6*, обр. Р-1 и обр. Р-2 соответственно) и месторождения № 214 (*в*−*г*, обр. Ү-340/7 и обр. Ү-325/1 соответственно) массива Рай-Из без анализатора (слева) и с анализатором (справа). *Ol* – оливин, *Serp* – серпентин, *CrSp* – хромшпинель.

Fig. 2. Microphotographs of moderately disseminated and massive chromite ores from the Central deposit (a-6, sample P-1 and sample P-2, respectively) and deposit No 214 (e-e, sample Y-340/7 and sample Y-325/1, respectively) of the Rai-Iz massif without analyzer (left) and with analyzer (right). Ol – olivine, Serp – serpentine, CrSp – chrome spinel.

| Table | e 1. Chemi | ical co | 30duu | ition | (wt % |) ore | -form | ing c | hrom | le spine | els, coi | ntainir | ig PG | M incl | usions | , from | l depo | sits of | the R | ai-Iz 1 | nassif | - | |
|-------|--------------|---------|---------------------------------|-----------|---------|-------|---------|----------------------------|--------|----------|----------|----------|------------|------------------|------------------|--------|---------|---------|--------|---------|--------------------|-------|---|
| л⁄п | Образец | MgO | $\mathrm{Al}_{2}\mathrm{O}_{3}$ | Cr_2O_3 | FeO | MnO | TiO_2 | $\mathbf{V}_2\mathbf{O}_5$ | ZnO | Сумма | Mg | R | Cr | Fe ²⁺ | Fe ³⁺ | Mn | Έ | > | Zn | Cr# | Fe ³⁺ # | f | MIIF |
| | | | | | | | | | | Централ | ьное мес | торожде | ние (рудн | ное тело | N <u>e</u> 9) | | | | | | | | |
| 1 | P-2-170 | 14.31 | 11.76 | 59.38 | 13.94 | 0.17 | 0.11 | 0.12 | Ι | 99.79 | 0.70 | 0.45 | 1.53 | 0.32 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.77 | 0.15 | 0.32 | 1) (Ni,Ru) |
| 2 | P-4-38 | 13.55 | 9.22 | 63.18 | 14.13 | 0.19 | 0.10 | I | I | 100.37 | 0.66 | 0.35 | 1.63 | 0.35 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.09 | 0.35 | 2) (Rh,Pt) ₃ Zn |
| 3 | P-2-125 | 15.21 | 12.00 | 59.78 | 12.37 | 0.18 | 0.10 | 0.08 | I | 99.72 | 0.74 | 0.46 | 1.54 | 0.29 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.77 | 0.15 | 0.28 | 3) RuS_2 |
| 4 | P-4-50 | 13.83 | 9.38 | 61.69 | 14.61 | 0.29 | 0.10 | 0.22 | 0.15 | 100.27 | 0.67 | 0.36 | 1.59 | 0.33 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.16 | 0.33 | 4) $Ru(S,As)_2$ |
| 5 | P-4-136 | 13.25 | 7.18 | 63.06 | 16.70 | 0.28 | 0.16 | 0.14 | I | 100.77 | 0.64 | 0.28 | 1.62 | 0.36 | 0.10 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.85 | 0.22 | 0.36 | 5) OsS, |
| 9 | P-4-137 | 13.52 | 7.39 | 62.47 | 16.51 | 0.20 | 0.13 | 0.12 | I | 100.34 | 0.66 | 0.28 | 1.61 | 0.34 | 0.11 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.85 | 0.23 | 0.34 | 6) Os(S,As), |
| 2 | P-2-87 | 14.38 | 11.87 | 59.45 | 13.60 | 0.29 | 0.11 | 0.18 | 0.12 | 100.00 | 0.70 | 0.46 | 1.53 | 0.32 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.77 | 0.14 | 0.31 | 7) Culr.S |
| 8 | P-2-105 | 13.44 | 9.15 | 61.03 | 15.29 | 0.22 | 0.09 | 0.09 | 0.16 | 99.47 | 0.65 | 0.35 | 1.57 | 0.34 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.17 | 0.35 | 8) Cu ₂ S c ЭΠΓ*: |
| 6 | P-2-163 | 13.87 | 11.26 | 59.96 | 14.15 | 0.24 | 0.09 | 0.09 | 0.11 | 99.77 | 0.67 | 0.43 | 1.54 | 0.34 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.78 | 0.13 | 0.33 | Ru+Pd, Rh+Ir |
| | | - | | | | | | | | | Mec | горожден | ине Nº 214 | | - | - | | | | | | | |
| 10 | Y-340/7-119 | 11.92 | 9.80 | 60.05 | 17.74 | 0.29 | I | 0.16 | I | 96.66 | 0.58 | 0.38 | 1.55 | 0.41 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.80 | 0.15 | 0.42 | |
| Ξ | Y-340/7-140 | 12.02 | 9.08 | 59.44 | 18.10 | 0.26 | I | 0.15 | I | 99.05 | 0.58 | 0.35 | 1.53 | 0.40 | 0.10 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.81 | 0.19 | 0.41 | |
| 12 | Y-325/1-186 | 13.67 | 8.21 | 64.16 | 13.39 | 0.21 | 0.10 | I | 0.13 | 99.87 | 0.66 | 0.32 | 1.65 | 0.33 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.84 | 0.08 | 0.33 | |
| 13 | Y-325/1-32 | 13.75 | 8.63 | 61.82 | 14.28 | 0.30 | 0.19 | 0.10 | 0.13 | 99.20 | 0.67 | 0.33 | 1.59 | 0.33 | 0.06 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.83 | 0.16 | 0.33 | 1) Ru |
| 14 | Y-325/1-33 | 15.95 | 10.22 | 59.98 | 13.72 | 0.28 | 0.17 | 0.11 | 0.11 | 100.54 | 0.77 | 0.39 | 1.55 | 0.26 | 0.12 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.80 | 0.32 | 0.25 | 2) (Ru,Fe) |
| 15 | Y-325/1-66 | 13.70 | 9.06 | 62.54 | 13.94 | 0.32 | 0.14 | I | 0.10 | 99.80 | 0.67 | 0.35 | 1.61 | 0.33 | 0.04 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.12 | 0.33 | 3) Os, (Os,Ir) |
| 16 | Y-325/1-67 | 13.79 | 9.06 | 62.53 | 13.86 | 0.29 | 0.12 | I | 0.12 | 99.77 | 0.67 | 0.35 | 1.61 | 0.33 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.12 | 0.33 | 4) Ir |
| 17 | Y-325/1-159 | 13.64 | 8.90 | 62.77 | 14.41 | 0.31 | 0.09 | I | I | 100.12 | 0.66 | 0.34 | 1.62 | 0.34 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 00.0 | 0.83 | 0.13 | 0.34 | 5) Pt |
| 18 | Y-325/1-160 | 13.52 | 8.71 | 62.68 | 14.39 | 0.29 | Ι | I | Ι | 99.59 | 0.66 | 0.33 | 1.61 | 0.34 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.83 | 0.14 | 0.34 | 6) (Ru,Ni,Os,Fe) |
| 19 | Y-325/1-127 | 13.55 | 9.25 | 62.26 | 14.22 | 0.31 | I | I | I | 99.59 | 0.66 | 0.36 | 1.60 | 0.34 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.13 | 0.34 | 7) $(Rh, Pt)_{3}Zn$ |
| 20 | Y-4/3-60 | 12.78 | 9.33 | 62.89 | 13.83 | 0.22 | 0.09 | I | 0.08 | 99.22 | 0.62 | 0.36 | 1.62 | 0.37 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.02 | 0.37 | 8) RuS ₂ , (Ru,Os)S ₂ |
| 21 | Y-4/3-74 | 13.39 | 8.85 | 60.66 | 16.06 | 0.23 | 0.12 | 0.11 | Ι | 99.42 | 0.65 | 0.34 | 1.56 | 0.35 | 0.09 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.82 | 0.21 | 0.35 |)) (Ru,Ir,Os)(S,As) ₂ |
| 22 | Y-325/1-22 | 13.09 | 3.69 | 61.85 | 20.98 | 0.25 | 0.08 | 0.14 | Ι | 100.08 | 0.64 | 0.14 | 1.59 | 0.34 | 0.23 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.92 | 0.40 | 0.35 | 10) (Ir,Rh) ₂ S ₃ |
| 23 | Y-325/1-257 | 14.98 | 10.59 | 59.23 | 14.66 | 0.25 | 0.08 | 0.17 | Ι | 99.96 | 0.73 | 0.41 | 1.53 | 0.29 | 0.11 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.79 | 0.27 | 0.29 | 11) Culr,S |
| 24 | Y-325/1-47 | 15.13 | 9.86 | 61.03 | 13.27 | 0.19 | 0.11 | 0.15 | Ι | 99.74 | 0.74 | 0.38 | 1.57 | 0.28 | 0.08 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.81 | 0.22 | 0.28 | 12) (Ir,Os)(S,As) |
| 25 | Y-325/1-146 | 15.26 | 9.98 | 60.96 | 13.71 | 0.24 | 0.20 | 0.11 | I | 100.46 | 0.74 | 0.38 | 1.57 | 0.28 | 0.09 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.80 | 0.24 | 0.28 | |
| 26 | Y-340/7-179 | 10.59 | 6.49 | 63.54 | 18.78 | 0.30 | 0.20 | 0.13 | 0.10 | 100.13 | 0.51 | 0.25 | 1.64 | 0.46 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.87 | 0.11 | 0.47 | |
| 27 | Y-325/1-209 | 13.69 | 8.73 | 62.22 | 14.11 | 0.24 | 0.20 | 0.11 | I | 99.30 | 0.67 | 0.34 | 1.60 | 0.33 | 0.05 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.83 | 0.13 | 0.33 | |
| Прил | течание. * - | Ш€ - | BBIA | вленн | ble B F | иде с | леми | ннодх | bIX BK | нэронс | ий в ха | UIbK03F | THe (CI | чп. (S.t | 1arHoc | THDOB | UHBI Ka | HecTBe | нно, б | ез иде | нтифи | кации | минерального |

4 2 вида. Коэффициенты в формулах хромшпинелидов рассчитаны на 3 катиона.

70

ЮРИЧЕВ и др.



Рис. 3. Состав рудных хромшпинелидов из месторождений Центрального (рудное тело № 9) и № 214 массива Рай-Из на тернарной классификационной диаграмме Н.В. Павлова (Павлов, 1949).

I – 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.

Fig. 3. Composition of ore chrom spinels from the Central (ore body No 9) and No 214 deposits of the Rai-Iz massif on ternary classification diagram by N.V. Pavlov (Pavlov, 1949). 1 - chromite, 2 - subferrichromite, 3 - aluminochromite, 4 - subferrialumochromite, 5 - ferrialumochromite, 6 - subaluminoferrichromite, 7 - ferrichromite, 8 - chromopicotite, 9 - subferrichromopicotite, 10 - subalumochromomagnetite, 11 - chromomagnetites, 12 - picotite, 13 - magnetite.

В изученных образцах рудообразующий хромшпинелид высокохромистый ($Cr_2O_3 - 59.2-63.5$ мас. %) и, по сравнению с этим минералом в рудном теле № 9 Центрального месторождения, характеризуется более высоким содержанием железа и степенью его окисленности (табл. 1). По химическому составу он соответствует магнезиальным хромиту и субферрихромиту (рис. 3), что хорошо согласуется с ранее полученными данными (Вахрушева и др., 2017; Garuti et al., 1999).

Часто в руде отмечаются признаки катаклаза: зерна раздроблены, пересечены густой сетью трещин. Силикатная часть в хромитовых рудах представлена агрегатом зерен оливина, который интенсивно (до 40 %) замещается петельчатым серпентином. Нередко матрикс руд сложен агрегатами хлорита и кеммерерита.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе был использован традиционный подход минераграфического изучения рудных минералов. Их химический состав изучался в полированных шлифах на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3 LMU с энергодисперсионным анализатором UltimMax100 (Oxford Instruments). Перед исследованием из каждого образца хромитовой руды (1 образец средневкрапленной полосчатой руды, 2 образца сплошных руд из рудного тела № 9 Центрального месторождения, отобранные в штольне на горизонте 480 м; 1 образец средневкрапленной руды и 2 образца сплошных руд из месторождения № 214, отобранные из разведочной канавы) были изготовлены три плоскопараллельных аншлифа толщиной 4–5 мм. Аншлифы напылялись углеродом (слой углерода имел толщину 25–30 нм). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока пучка электронов 4.5 нА и времени накопления спектра в точке 60 секунд в режиме Point&ID (2 000 000 импульсов). Диаметр пучка зонда 1–2 мкм. В качестве стандартов для Ru, Os, Ir, Re, Rh, Pt, Ni, Co, Cu, Fe, Mn и Sb были применены чистые металлы, для S – пирит, для As – сперрилит. Использованы
аналитические линии: La для Ru, Ir, Re, Rh, Pt, Sb; Ka для S, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, As; Ma для Os. Обработка спектров проводилась автоматически при помощи программного пакета AzTec One с использованием методики TrueQ.

Все исследования были выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012). Проанализировано более 100 самостоятельных микровключений МПГ.

Полученные результаты подвергались статистической обработке, данные анализов пересчитывались на кристаллохимические формулы.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МПГ В ХРОМОВЫХ РУДАХ МАССИВА

Объектами исследования являлись образцы средневкрапленных и сплошных хромитовых руд из Центрального месторождения (рудное тело № 9) и месторождения № 214. МПГ в этих рудах наблюдаются преимущественно в виде обособленных идиоморфных и гипидиоморфных включений размером до 10 мкм, главным образом, внутри зерен хромшпинелидов, значительно реже — в интерстициях между этими зернами. В средневкрапленных рудах Центрального месторождении были диагностированы лаурит и неназванный интерметаллид родия (Rh,Pt)₃Zn с вариациями состава от (Rh,Pt)₄Zn до (Rh,Pt)₂Zn. Минералогия МПГ из сплошных хромитовых руд более разнообразна. МПГ представлены самородным рутенистым никелем, дисульфидами лаурит-эрлихманитового ряда и их мышьяксодержащими разновидностями, купроиридситом и, отмеченным выше, новым интерметаллидом родия.

Средневкрапленные хромовые руды месторождении № 214 в отличие от Центрального месторождения не обнаруживают в своем составе сульфидов ЭПГ и включают только самородные рутений, железистый рутений, осмий, металлические твердые растворы (MTP) Ru-Os специализации с Ni и Fe, неназванный интерметаллид родия (Rh,Pt)₃Zn. В сплошных рудах этого месторождения диагностированы самородный рутений и его железистая разновидность, самородные осмий, иридий, платина, лаурит и его мышьяксодержащая разновидность, кашинит, купроиридсит, неназванные фаза Ir,Os(S,As) и интерметаллид (Rh,Pt)₃Zn.

Отмечено, что новый интерметаллид родия $(Rh,Pt)_3Zn$ является самым распространенным и «сквозным» МПГ, найденным во всех изученных образцах обоих месторождений массива Рай-Из.

РАЗНОВИДНОСТИ МПГ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Минералы самородных элементов. Эта группа распространена наиболее широко и представлена самородными рутением, железистым рутением, осмием, иридием, никелем рутенистым, платиной, МТР с никелем и железом, неназванным интерметаллидом родия (Rh,Pt)₃Zn.

Самородный рутений выявлен только в хромитовой руде из месторождения № 214. Он наблюдается в виде неправильных по форме губчатых включений размером до 8 мкм, расположенных внутри катаклазированных зерен хромшпинелидов либо в интерстициях, в непосредственной близости от таких зерен (рис. 4, a-d). В его химическом составе постоянно отмечаются примеси осмия (до 32.5 мас. %), иридия (до 24.0 мас. %), никеля (до 6.6 мас. %) и железа (до 7.0 мас. %), эпизодически – примеси мышьяка (до 2.9 мас. %), сурьмы (до 1.4 мас. %), родия (до 4.8 мас. %), кобальта (до 1.4 мас. %), меди (до 0.5 мас. %) и марганца (до 6.0 мас. %) (табл. 2).

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ...



Рис. 4. Микровключения самородных элементов и их сульфидов в средневкрапленных (обр. Y-340/7) и сплошных (обр. Y-4/3, обр. Y-325/1) хромитовых рудах месторождения № 214 массива Рай-Из. Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов.

a — неправильное зерно вторичного рутения (ан. 1, табл. 2) на краю зерна хромшпинелида (ан. 15, табл. 1); b — неправильное включение вторичного рутения (ан. 1, табл. 2) с пористой структурой в зерне хромшпинелида (ан. 15, табл. 1); e — округлое зерно рутения (ан. 12, табл. 2) с губчатой структурой в серпентиновом цементе, замещаемое железистым рутением (ан. 25, табл. 2); e — зерно рутения (ан. 15, табл. 2) в хромшпинелиде, интенсивно замещенное железистым рутением (ан. 22, табл. 2); d — зерно рутения (ан. 18, табл. 2), интенсивно замещенное железистым рутением (ан. 22, табл. 2); d — зерно рутения (ан. 18, табл. 2), интенсивно замещенное железистым рутением (ан. 28, табл. 2) и формирующее псевдоморфозу по исходному лауриту; e — зерно железистого рутения (ан. 20, табл. 2) в хромшпинелиде (ан. 16, табл. 1); m—и идиоморфные включения самородного осмия (ан. 33, 38, 55, табл. 2) в хромшпинелиде (ан. 1, 3, табл. 1), κ —n — полифазные включения лаурита (ан. 14, 18, табл. 4), самородного иридия (ан. 46, 48, табл. 2) и купроиридсита (ан. 33, 36, табл. 4) в хромшпинелиде (ан. 51, табл. 1); m — полифазное срастание осмистого лаурита (ан. 25, табл. 4) и самородного иридия (ан. 51, табл. 2) на границе зерна хромшпинелида и серпентина. CrSp — хромшпинелид; Serp — серпентин.

Fig. 4. Microinclusions of minerals of native elements and laurite in moderately disseminated (sample Y-340/7) and massive (sample Y-4/3, sample Y-325/1) chrome ores of deposit No 214, Rai-Iz massif. BSE images.

| Табли Table | ща 2. Хи 2. Chem | имический с tical compos | cocrab ition o | MTP of meta | Os–Ir Illic sol | :Ru cn lid solut | пециал ions of | азации Os—Ir- | (mac. 9 -Ru sys | б) из х] tem (w | ромито t %) fro | Bыx py m chrc | д масс mite ол | ива Ра es of t | ıй-Из, he Rai- | -Iz massif |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------|--------------------|---------------------|-------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|
| N⁰ N | Место- рожде- ние | Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | Ż | S | Cu | Fe | Mn | As | Sb | Сумма | Формула |
| | | | | | | | | | амородн | ый рутеі | ний | | | | | |
| | | Y-4/3-71 | 80.57 | 11.19 | 3.30 | I | I | 3.82 | I | I | 0.70 | I | I | I | 99.58 | $Ru_{0.84}Ni_{0.07}Os_{0.06}Ir_{0.02}Fe_{0.01}$ |
| 2 | | Y-4/3-72 | 77.15 | 13.64 | 4.52 | Ι | Ι | 4.06 | Ι | I | 0.22 | Ι | Ι | 0.44 | 100.03 | $Ru_{0.82}Os_{0.08}Ni_{0.07}Ir_{0.03}$ |
| 3 | | Y-4/3-73 | 75.86 | 14.94 | 3.26 | Ι | I | 4.35 | I | I | 0.45 | Ι | I | Ι | 98.86 | $Ru_{0.81}Os_{0.08}Ni_{0.08}Ir_{0.02}Fe_{0.01}$ |
| 4 | | Y-4/3-57 | 68.62 | 2.95 | 17.19 | 3.18 | I | 4.76 | I | I | I | I | 2.85 | I | 99.55 | $Ru_{0.73}Os_{0.02}Ni_{0.09}Ir_{0.09}Rh_{0.03}As_{0.04}$ |
| 5 | | Y-4/3-53 | 62.67 | 9.84 | 21.37 | I | I | 4.44 | I | I | 0.07 | I | 1.23 | I | 99.62 | $Ru_{0.71}Os_{0.06}Ni_{0.08}Ir_{0.13}As_{0.02}$ |
| 9 | | Y-4/3-70 | 63.16 | 27.05 | 2.07 | I | I | 5.74 | I | I | 0.39 | I | I | 0.82 | 99.23 | $Ru_{0.70}Os_{0.16}Ni_{0.11}Ir_{0.01}Fe_{0.01}Sb_{0.01}$ |
| 7 | | Y-4/3-58 | 61.57 | 11.95 | 19.51 | I | I | 5.29 | I | I | 0.30 | I | 1.39 | I | 100.00 | $Ru_{0.69}Ir_{0.11}Ni_{0.10}Os_{0.07}As_{0.02}Fe_{0.01}$ |
| 8 | | Y-4/3-56 | 47.47 | 24.04 | 18.23 | 0.73 | I | 6.56 | I | I | Ι | I | 0.71 | 1.12 | 98.85 | $Ru_{0.57}Os_{0.15}Ni_{0.14}Ir_{0.11}Rh_{0.01}As_{0.01}Sb_{0.01}$ |
| 6 | NF 214 | Y-4/3-54 | 55.80 | 20.05 | 16.54 | Ι | Ι | 6.39 | I | I | 0.07 | Ι | 1.23 | Ι | 100.08 | $Ru_{0.63}Ni_{0.13}Os_{0.12}Ir_{0.10}As_{0.02}$ |
| 10 | 417 JN | Y-4/3-55 | 57.64 | 8.47 | 19.54 | 4.82 | I | 5.87 | I | I | 0.09 | I | 2.59 | 0.68 | 99.68 | $Ru_{0.63}Ni_{0.11}Ir_{0.11}Os_{0.05}Rh_{0.05}As_{0.04}Sb_{0.01}$ |
| 11 | | Y-4/3-78 | 57.73 | 20.11 | 12.05 | I | I | 5.50 | I | I | 3.17 | I | I | 1.08 | 99.65 | $Ru_{0.64}Os_{0.12}Ni_{0.10}Ir_{0.07}Fe_{0.06}Sb_{0.01}$ |
| 12 | | Y-4/3-77 | 46.44 | 28.38 | 14.60 | I | I | 6.21 | I | I | 2.47 | I | I | 1.40 | 99.49 | $Ru_{0.54}Os_{0.18}Ni_{0.13}Ir_{0.09}Fe_{0.05}Sb_{0.01}$ |
| 13 | | Y-325/1-236 | 36.57 | 32.51 | 21.41 | I | I | 6.08 | I | 0.46 | 1.05 | I | 0.46 | 0.99 | 99.52 | $Ru_{0.46}Os_{0.22}Ir_{0.14}Ni_{0.13}Fe_{0.02}Cu_{0.01}As_{0.01}Sb_{0.01}$ |
| 14 | | Y-325/1-237 | 38.71 | 29.12 | 22.03 | Ι | Ι | 4.74 | I | 0.53 | 2.46 | I | 0.46 | 0.65 | 98.70 | $Ru_{0.48}Os_{0.19}Ir_{0.14}Ni_{0.10}Fe_{0.06}Cu_{0.01}As_{0.01}Sb_{0.01}$ |
| 15 | | Y-325/1-238 | 41.46 | 29.44 | 20.19 | Ι | Ι | 4.71 | I | I | 3.60 | I | I | 0.66 | 100.05 | $Ru_{0.50}Os_{0.19}Ir_{0.13}Ni_{0.09}Fe_{0.08}Sb_{0.01}$ |
| 16 | | Y-340/7-27 | 36.84 | 27.66 | 19.76 | Ι | Ι | 3.82 | 1.18 | I | 5.90 | 4.11 | I | Ι | 99.28 | $Ru_{0.41}Os_{0.17}Ir_{0.12}Fe_{0.12}Mn_{0.09}Ni_{0.07}Co_{0.02}$ |
| 17 | | Y-340/7-28 | 36.57 | 30.51 | 14.59 | Ι | Ι | 4.03 | 1.37 | I | 6.35 | 5.31 | I | Ι | 98.72 | $Ru_{0.40}Os_{0.18}Fe_{0.13}Mn_{0.11}Ir_{0.08}Ni_{0.08}Co_{0.02}$ |
| 18 | | Y-340/7-29 | 28.96 | 28.80 | 23.96 | I | I | 4.18 | 1.11 | I | 6.98 | 6.04 | I | I | 100.03 | $Ru_{0.32}Os_{0.17}Ir_{0.14}Fe_{0.14}Mn_{0.13}Ni_{0.08}Co_{0.02}$ |
| | | | | | | | | Camopc | дный же | лезисты | й рутений | | | | | |
| 19 | | Y-325/1-16 | 80.39 | 3.18 | 2.69 | I | I | 1.64 | I | I | 11.53 | I | I | I | 99.43 | $Ru_{0.75}Fe_{0.19}Os_{0.02}Ni_{0.03}Ir_{0.01}$ |
| 20 | | Y-325/1-17 | 78.83 | 3.31 | 2.52 | I | I | 2.18 | I | I | 12.16 | I | I | I | 99.00 | $Ru_{0.73}Fe_{0.21}Ni_{0.03}Os_{0.02}Ir_{0.01}$ |
| 21 | N⁰ 214 | Y-325/1-19 | 75.17 | 3.17 | 2.37 | 1.25 | | 2.99 | I | I | 13.48 | I | 1.02 | I | 99.44 | $Ru_{0.68}Fe_{0.22}Ni_{0.05}Os_{0.02}Ir_{0.01}Rh_{0.01}As_{0.01}$ |
| 22 | | Y-325/1-240 | 54.10 | 13.83 | 16.29 | | | 2.11 | I | I | 13.47 | I | I | I | 99.80 | $Ru_{0.55}Fe_{0.25}Ir_{0.09}Os_{0.07}Ni_{0.04}$ |
| 23 | | Y-325/1-241 | 59.22 | 12.76 | 14.35 | 1 | I | 2.28 | I | I | 10.89 | I | I | I | 99.51 | $Ru_{0,61}Fe_{0.20}Ir_{0.08}Os_{0.07}Ni_{0.04}$ |

74

ЮРИЧЕВ и др.

| Таблиц | а 2 (продол. | (әпнәж | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-------------------------|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|----------|----------|-------|------|----|----|--------|--|
| № М | Место- рожде- ние | Образец | Ru | 0s | Ir | Rh | Pt | Ni | Co | Cu | Fe | Mn | As | Sb | Сумма | Формула |
| 24 | | Y-4/3-80 | 43.50 | 17.79 | 13.22 | I | I | 3.96 | I | I | 20.80 | 0.50 | I | I | 99.77 | $Ru_{0.41}Fe_{0.36}Os_{0.09}Ir_{0.07}Ni_{0.06}Mn_{0.01}$ |
| 25 | | Y-4/3-81 | 51.89 | 11.72 | 8.22 | I | I | 4.53 | I | I | 22.55 | 0.46 | I | Ι | 99.38 | $Ru_{0.46}Fe_{0.36}Ni_{0.07}Os_{0.06}Ir_{0.04}Mn_{0.01}$ |
| 26 | | Y-4/3-82 | 61.16 | 3.75 | 6.01 | I | I | 3.47 | I | I | 24.21 | 0.96 | I | Ι | 99.56 | $Ru_{0.52}Fe_{0.37}Ni_{0.05}Ir_{0.03}Os_{0.02}Mn_{0.01}$ |
| 27 | | Y-325/1-239 | 62.31 | 11.80 | 12.77 | I | I | 2.86 | | I | 9.14 | I | I | I | 98.89 | ${ m Ru}_{0.65}{ m Fe}_{0.17}{ m Ir}_{0.07}{ m Os}_{0.06}{ m Ni}_{0.05}$ |
| 28 | | Y-340/7-30 | 81.54 | 5.09 | 2.54 | Ι | Ι | 2.03 | 0.74 | I | 4.00 | 3.40 | I | - | 99.35 | $Ru_{0.79}Fe_{0.07}Mn_{0.06}Os_{0.03}Ir_{0.01}Ni_{0.03}Co_{0.01}$ |
| 29 | | Y-340/7-31 | 73.54 | 6.02 | 3.91 | I | I | 2.69 | 0.80 | I | 5.92 | 6.40 | I | - | 99.28 | $Ru_{0.69}Mn_{0.11}Fe_{0.10}Ni_{0.04}Os_{0.03}Ir_{0.02}Co_{0.01}$ |
| 30 | | Y-340/7-32 | 77.19 | 4.13 | 2.73 | I | I | 2.52 | 0.82 | I | 5.85 | 6.47 | I | - | 99.72 | $Ru_{0.71}Mn_{0.11}Fe_{0.10}Ni_{0.04}Os_{0.02}Ir_{0.01}Co_{0.01}$ |
| 31 | | Y-340/7-33 | 76.50 | 3.80 | 2.60 | I | I | 2.75 | 0.76 | I | 6.18 | 7.01 | I | Ι | 99.59 | $Ru_{0.70}Mn_{0.12}Fe_{0.10}Ni_{0.04}Os_{0.02}Ir_{0.01}Co_{0.01}$ |
| 32 | | Y-340/7-34 | 68.39 | 6.63 | 4.20 | I | I | 3.52 | 0.83 | I | 7.37 | 8.66 | I | I | 09.60 | $Ru_{0.62}Mn_{0.14}Fe_{0.12}Ni_{0.06}Os_{0.03}Ir_{0.02}Co_{0.01}$ |
| | | | | | | | | | Самород | ный осм | ий | | | | | |
| 33 | | Y-340/7-115 | I | 87.74 | 10.93 | I | I | I | 1 | I | 0.05 | I | I | I | 98.72 | OS _{0.89} Ir _{0.11} |
| 34 | | Y-340/7-116 | I | 88.58 | 10.84 | I | I | I | I | I | I | I | I | I | 99.42 | $Os_{0.89}Ir_{0.11}$ |
| 35 | | Y-340/7-117 | Ι | 87.94 | 10.90 | Ι | Ι | Ι | Ι | I | 0.04 | I | I | Ι | 98.88 | $Os_{0.89}Ir_{0.11}$ |
| 36 | | Y-325/1-182 | 2.57 | 58.16 | 38.40 | I | I | I | I | I | 0.07 | I | I | I | 99.21 | ${\rm Os}_{0.57}{\rm Ir}_{0.38}{ m Ru}_{0.05}$ |
| 37 | | Y-325/1-183 | 2.60 | 58.07 | 38.30 | I | I | I | I | I | 0.03 | I | I | I | 99.00 | ${\rm Os}_{0.58}{ m Ir}_{0.37}{ m Ru}_{0.05}$ |
| 38 | ALC 34 | Y-325/1-185 | 2.81 | 55.54 | 41.11 | I | Ι | I | | I | 0.02 | I | I | I | 99.48 | ${ m Os}_{0.55}{ m Ir}_{0.40}{ m Ru}_{0.05}$ |
| 39 | 412 2N | Y-325/1-53 | 2.76 | 55.08 | 41.14 | I | Ι | I | | I | I | I | I | I | 98.99 | ${ m Os}_{0.55}{ m Ir}_{0.40}{ m Ru}_{0.05}$ |
| 40 | | Y-325/1-54 | 3.08 | 55.14 | 41.63 | Ι | Ι | Ι | Ι | I | I | I | I | - | 99.84 | $Os_{0.54} Ir_{0.40} Ru_{0.06}$ |
| 41 | | Y-325/1-55 | 3.18 | 53.87 | 41.85 | Ι | Ι | Ι | Ι | I | Ι | I | I | - | 98.89 | ${\rm Os}_{0.53}{\rm Ir}_{0.41}{ m Ru}_{0.06}$ |
| 42 | | Y-325/1-56 | 2.13 | 54.84 | 42.74 | Ι | Ι | Ι | Ι | I | Ι | Ι | I | - | 99.71 | $Os_{0.54}Ir_{0.42}Ru_{0.04}$ |
| 43 | | Y-340/7-133 | Ι | 55.50 | 44.51 | I | I | I | I | I | I | I | I | Ι | 100.01 | $Os_{0.56}Ir_{0.44}$ |
| 44 | | Y-340/7-134 | Ι | 55.14 | 44.34 | I | Ι | Ι | Ι | I | I | Ι | I | Ι | 99.48 | ${\rm OS}_{0.56}{ m Ir}_{0.44}$ |
| | | | | | | | |) | Самородн | тиди йыл | (ий | | | | | |
| 45 | | Y-325/1-57 | Ι | 17.21 | 82.03 | I | I | I | I | I | 0.12 | I | I | Ι | 99.37 | $\mathrm{Ir}_{0.82}\mathrm{Os}_{0.18}$ |
| 46 | No 214 | Y-325/1-58 | I | 16.76 | 82.12 | I | I | I | I | 1 | 0.09 | I | I | I | 98.97 | $\mathrm{Ir}_{0.83}\mathrm{Os}_{0.17}$ |
| 47 | +17 M | Y-325/1-59 | I | 17.19 | 81.35 | I | I | I | I | I | 0.16 | I | I | I | 98.70 | $1r_{0.82}Os_{0.17}Fe_{0.01}$ |
| 48 | | Y-325/1-95 | Ι | 19.25 | 78.31 | 0.81 | 1.33 | I | I | I | I | I | I | I | 17.66 | $\mathrm{Ir}_{0.78}\mathrm{Os}_{0.19}\mathrm{Rh}_{0.02}\mathrm{Pt}_{0.01}$ |

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ...

75

| л/п | Место- рожде- ние | Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | Ni | Co | Cu | Fe | Mn | As | Sb | Сумма | Формула |
|-----|-------------------------|-------------|-------|-------|-------|------|---------|----------|-----------|----------|----------|---------|------|----|--------|--|
| 49 | | Y-325/1-96 | I | 19.23 | 77.91 | 0.80 | 1.73 | I | I | I | 0.01 | I | I | I | 99.68 | $\mathrm{Ir}_{0.77}\mathrm{Os}_{0.19}\mathrm{Rh}_{0.02}\mathrm{Pt}_{0.02}$ |
| 50 | | Y-325/1-97 | I | 19.27 | 76.66 | 0.81 | 2.49 | I | I | I | I | I | I | I | 99.22 | $\mathrm{Ir}_{0.77}\mathrm{Os}_{0.19}\mathrm{Rh}_{0.02}\mathrm{Pt}_{0.02}$ |
| 51 | | Y-325/1-107 | I | 30.42 | 69.06 | | | I | I | I | 0.02 | I | I | I | 99.49 | $Ir_{0.69}Os_{0.31}$ |
| 52 | | Y-325/1-108 | I | 30.61 | 69.57 | I | | I | I | I | I | I | I | I | 100.18 | $Ir_{0.69}Os_{0.31}$ |
| 53 | | Y-325/1-109 | I | 30.73 | 68.53 | I | I | I | I | I | I | I | I | I | 99.26 | $Ir_{0.69}Os_{0.31}$ |
| 54 | | Y-325/1-26 | 2.54 | 29.08 | 65.92 | 0.54 | 2.04 | I | I | I | 0.04 | I | I | I | 100.14 | ${ m Ir}_{0.64}{ m Os}_{0.28}{ m Ru}_{0.05}{ m Rh}_{0.01}{ m Pt}_{0.02}$ |
| 55 | | Y-325/1-27 | 2.91 | 30.59 | 63.46 | 0.74 | 1.63 | I | I | I | I | I | I | I | 99.34 | $\mathrm{Ir}_{0.62}\mathrm{Os}_{0.30}\mathrm{Ru}_{0.05}\mathrm{Rh}_{0.01}\mathrm{Pt}_{0.02}$ |
| 56 | | Y-325/1-30 | 3.29 | 32.13 | 62.48 | 0.76 | Ι | I | I | I | I | I | I | I | 98.66 | $Ir_{0,6l}Os_{0,32}Ru_{0,06}Rh_{0,01}$ |
| 57 | | Y-325/1-31 | 2.96 | 31.65 | 62.10 | 0.86 | 1.62 | I | I | I | 0.04 | I | I | I | 99.24 | $Ir_{0,60}Os_{0,31}Ru_{0,05}Rh_{0,02}Pt_{0,02}$ |
| | | | | | | 0 | амородн | ый нике. | иь рутени | стый (р. | утенисто | -иридис | тый) | | | |
| 58 | Цен- | P-2-80 | 25.57 | Ι | Ι | - | Ι | 74.50 | Ι | Ι | I | Ι | Ι | Ι | 100.07 | $Ni_{0.83}Ru_{0.17}$ |
| 59 | тральное | P-2-79 | 9.27 | Ι | 14.59 | Ι | Ι | 75.53 | I | Ι | 0.75 | Ι | I | Ι | 100.14 | $Ni_{0.88}Ru_{0.06}$ $Ir_{0.05}Fe_{0.01}$ |
| | | | | | | | | LΜ | Р с нике. | тем и же | JIC30M | | | | | |
| 60 | | Y-340/7-174 | 33.03 | 33.94 | 2.24 | Ι | Ι | 19.96 | I | Ι | 9.52 | I | I | Ι | 98.70 | $Ni_{0,33}Ru_{0,32}Fe_{0,17}Os_{0,17}Ir_{0,01}$ |
| 61 | | Y-340/7-176 | 32.85 | 36.00 | 3.41 | Ι | Ι | 17.78 | I | Ι | 8.85 | I | I | Ι | 98.89 | $Ru_{0,33}Ni_{0,30}Os_{0,19}Fe_{0.16}Ir_{0.02}$ |
| 62 | LIC SA | Y-340/7-177 | 35.78 | 35.58 | 3.78 | Ι | Ι | 16.26 | Ι | Ι | 8.28 | Ι | Ι | Ι | 99.68 | $Ru_{0,36}Ni_{0,28}Os_{0,19}Fe_{0,15}Ir_{0,02}$ |
| 63 | | Y-340/7-178 | 38.56 | 33.45 | 3.81 | I | I | 16.17 | I | I | 7.40 | I | I | I | 99.38 | $Ru_{0,39}Ni_{0,28}Os_{0,18}Fe_{0,13}Ir_{0,02}$ |
| 64 | | Y-340/7-173 | 22.64 | 18.82 | Ι | Ι | Ι | 48.66 | 0.42 | 1.31 | 6.35 | I | 0.51 | Ι | 98.70 | $Ni_{0.64}Ru_{0.17}Fe_{0.09}Os_{0.08}Cu_{0.01}Co_{0.01}$ |
| 65 | | Y-340/7-175 | 19.76 | 18.01 | I | I | I | 51.79 | 0.38 | 1.42 | 7.45 | I | 0.48 | I | 99.29 | $Ni_{0.66}Ru_{0.15}Fe_{0.10}Os_{0.07}Cu_{0.02}$ |

| окончание) |
|------------|
| ~ |
| Таблица |

76

ЮРИЧЕВ и др.

Разновидность самородного рутения с повышенным содержанием железа (до 24.2 мас. %) отнесена авторами к самородному железистому рутению. Последний характеризуется меньшими содержаниями осмия (до 17.8 мас. %), иридия (до 16.3 мас. %) и никеля (до 4.5 мас. %), отсутствием примеси мышьяка и сурьмы (табл. 2). Он развивается по зернам самородного рутения в виде губчатых, преимущественно дезинтегрированных на ряд сегментов выделений (рис. 4, *в*–*е*).

Самородный осмий, также как и самородный рутений, диагностирован только в хромитовой руде из месторождения № 214. Он отмечен в виде идиоморфных шестиугольных зерен размером до 6 мкм внутри зерен хромшпинелидов (рис. 4, m-u). В составе минерала постоянно отмечается примесь иридия (до 44.5 мас. %), иногда – примеси рутения (до 3.2 мас. %) и железа (до 0.1 мас. %) (табл. 2).

Самородный иридий обнаружен внутри зерен хромшпинелидов только в сплошных рудах месторождения № 214. Он образует кубические зерна с высокой степенью идиоморфизма размером до 5 мкм, ассоциирующие с выделениями лаурита, купроиридсита и неназванной фазы Ir,Os(S,As) (рис. 4, κ –m; рис. 5, a). В химическом составе минерала постоянно отмечается примесь осмия (до 32.1 мас. %), реже – незначительные примеси родия (до 0.9 мас. %), платины (до 2.5 мас. %), железа (до 0.2 мас. %) и рутения (до 3.3 мас. %) (табл. 2).

Самородный никель рутенистый (содержание Ru до 25.6 мас. %) распространен ограничено, выявлен только в сплошных хромовых рудах месторождения Центральное. Он образует очень мелкие (размером до 1 мкм) гипидиоморфные включения в халькозине, который, в свою очередь, включен в зерна хромшпинелида (рис. 5, *б*; табл. 2).

Самородная платина распространена крайне ограничено. Она выявлена единожды в сплошной руде месторождения \mathbb{N} 214 в виде неправильного дендритоподобного включения размером около 6 мкм (рис. 5, e). Из примесей в составе минерала обнаружено только железо (до 2.0 мас. %).

MTP (Ru,Ni,Os,Fe) распространены ограничено, выявлены только в средневкрапленных хромовых рудах месторождения \mathbb{N} 214 в виде гипидиоморфных включений размером до 8 мкм внутри зерен хромшпинелидов (рис. 5, *в*). В химическом составе минералов наряду с тугоплавкой триадой постоянно отмечаются примеси никеля (до 51.8 мас. %) и железа (до 9.5 мас. %), иногда – примеси кобальта (до 0.4 мас. %), меди (до 1.4 мас. %) и мышьяка (до 0.5 мас. %) (табл. 2).

Неназванный интерметаллид родия $(Rh,Pt)_3Zn$ с вариациями состава от $(Rh,Pt)_4Zn$ до $(Rh,Pt)_2Zn$, как отмечалось выше, является самым распространенным и «сквозным» МПГ, выявленным во всех изученных образцах руды обоих месторождений. Минерал наблюдается как в виде включений в зернах хромшпинелидов (каверны, брекчированные участки), так и в интерстициях между ними. Он образует гипидиоморфные зерна размером до 10 мкм, со своеобразной полосчатой, пористой поверхностью (рис. 5, $\partial - M$). В состав минерала входят примеси железа (до 2.5 мас. %), меди (до 0.3 мас. %) и никеля (до 0.3 мас. %) (табл. 3).

Сульфиды ЭПГ. Их распространены ограничено по сравнению с первой группой. Они представлены обычной для хромитовых руд ассоциацией дисульфидов ряда лаурит (RuS_2) — эрлихманит (OsS_2) и, реже, кашинитом (Ir,Rh)₂S₃ и купроиридситом $CuIr_2S_4$.

Минералы ряда лаурит—эрлихманит отмечены во всех образцах изученных хромитовых руд за исключением средневкрапленных руд месторождения № 214. Отдельные зерна достигают размера 10 мкм и часто характеризуются высокой степенью идиоморфизма с хорошо выраженными гранями. Они наблюдаются, главным образом, в виде включений в зернах хромшпинелидов, иногда в тесной ассоциации с самородным иридием и купроиридситом (рис. 4, κ –m; рис. 6, a–r).

ЮРИЧЕВ и др.



Рис. 5. Микровключения минералов самородных элементов и их сплавов в средневкрапленных (обр. Р-1) и сплошных (обр. Р-2) хромовых рудах Центрального месторождения, в средневкрапленных (обр. Ү-340/7) и сплошных (обр. Ү-325/1) хромовых рудах месторождения № 214, массив Рай-Из. Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов.

a – замещение неназванным сульфоарсенидом Me (S,As) (ан. 9, табл. 5) самородного иридия (ан. 55, табл. 2) в трещинке зерна хромшпинелида (ан. 4, табл. 1); δ – включения лаурита (ан. 7, табл. 4) и рутенистого никеля (ан. 58, табл. 2) в халькозине на границе зерна хромшпинелида (ан. 29, табл. 1); δ – псевдоморфоза MTP (Ru,Ni,Os,Fe) (ан. 60, табл. 2) по осмистому лауриту; e – дендритоподобное включение платины (химический состав приведен в тексте) в зерне хромшпинелида (ан. 18, табл. 1); ∂ – m – включения неназванного интреметаллида родия (Rh,Pt)₃Zn (ан. 1, 3, 5, 8, 10, 18, 25, 33, табл. 3 соответственно) в хромшпинелиде (ан. 21–24, табл. 1) и серпентиновом цементе. Chl – халькозин; Ol – оливин.

Fig. 5. Microinclusions of minerals of native elements and their alloys in moderately disseminated (sample R-1) and massive (sample R-2) chrome ores of the Central deposit, in moderately disseminated (sample Y-340/7) and massive (sample Y-325/1) chrome ores of deposit № 214, Rai-Iz massif. BSE images.

| Table 3. | Chemical | composition | of new | rhodium | intermetallic | compound | $(Rh,Pt)_{3}Zn$ | (wt %) | from |
|----------|-------------|---------------|--------|---------|---------------|----------|-----------------|--------|------|
| chromite | ores of the | e Rai-Iz mass | if | | | | | | |

| № п/п | Место- рождение | Образец | Rh | Zn | Pt | Ni | Cu | Fe | Сумма | Формула |
|-------|--------------------|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|--------|---|
| 1 | | P-1-167 | 78.89 | 15.16 | 5.80 | _ | 0.22 | - | 100.07 | Rh _{0.74} Zn _{0.23} Pt _{0.03} |
| 2 |] | P-1-168 | 84.45 | 13.30 | 1.86 | _ | 0.16 | - | 99.77 | Rh _{0.79} Zn _{0.20} Pt _{0.01} |
| 3 |] | P-1-173 | 79.34 | 18.32 | 2.52 | _ | - | - | 100.18 | Rh _{0.73} Zn _{0.26} Pt _{0.01} |
| 4 | 1 | P-1-176 | 70.55 | 16.69 | 12.82 | _ | - | - | 100.06 | Rh _{0.68} Zn _{0.25} Pt _{0.07} |
| 5 | | P-2-124 | 67.79 | 17.01 | 14.48 | _ | - | 0.02 | 99.3 | Rh _{0.66} Zn _{0.26} Pt _{0.08} |
| 6 |] | P-2-122 | 67.61 | 17.27 | 15.09 | _ | - | 0.08 | 100.06 | Rh _{0.66} Zn _{0.26} Pt _{0.08} |
| 7 | ное | P-2-143 | 74.61 | 22.31 | 1.80 | _ | - | - | 98.72 | Rh _{0.67} Zn _{0.32} Pt _{0.01} |
| 8 | auth | P-2-146 | 75.73 | 22.29 | 2.02 | _ | - | - | 100.03 | Rh _{0.68} Zn _{0.31} Pt _{0.01} |
| 9 | dTH | P-2-203 | 69.08 | 20.43 | 9.99 | _ | - | - | 99.5 | Rh _{0.65} Zn _{0.30} Pt _{0.05} |
| 10 | Пел | P-2-205 | 67.66 | 20.93 | 10.35 | - | - | - | 98.94 | Rh _{0.64} Zn _{0.31} Pt _{0.05} |
| 11 | | P-2-208 | 79.32 | 18.93 | 1.28 | _ | - | - | 99.53 | Rh _{0.72} Zn _{0.27} Pt _{0.01} |
| 12 | | P-4-46 | 84.71 | 12.03 | 2.26 | _ | - | - | 98.99 | Rh _{0.81} Zn _{0.18} Pt _{0.01} |
| 13 | | P-4-49 | 87.08 | 10.52 | 2.51 | _ | - | - | 100.1 | Rh _{0.83} Zn _{0.16} Pt _{0.01} |
| 14 |] | P-4-56 | 66.50 | 20.89 | 12.30 | _ | - | - | 99.69 | Rh _{0.63} Zn _{0.31} Pt _{0.06} |
| 15 | | P-4-57 | 62.05 | 22.55 | 14.99 | _ | - | - | 99.59 | Rh _{0.59} Zn _{0.34} Pt _{0.07} |
| 16 |] | P-4-59 | 65.47 | 22.69 | 11.27 | _ | - | - | 99.43 | Rh _{0.61} Zn _{0.33} Pt _{0.06} |
| 17 | | Y-4/3-13 | 78.55 | 17.68 | 3.05 | _ | - | - | 99.28 | Rh _{0.73} Zn _{0.26} Pt _{0.01} |
| 18 | | Y-4/3-62 | 77.40 | 15.04 | 6.53 | _ | - | - | 98.98 | Rh _{0.74} Zn _{0.23} Pt _{0.03} |
| 19 | | Y-325/1-41 | 77.16 | 11.22 | 11.39 | _ | - | - | 99.76 | $Rh_{0.76}Zn_{0.18}Pt_{0.06}$ |
| 20 | | Y-325/1-44 | 80.61 | 14.60 | 4.21 | _ | - | - | 99.42 | Rh _{0.76} Zn _{0.22} Pt _{0.02} |
| 21 | | Y-325/1-46 | 75.29 | 15.21 | 8.23 | _ | - | - | 98.73 | Rh _{0.73} Zn _{0.23} Pt _{0.04} |
| 22 | | Y-325/1-189 | 77.03 | 16.74 | 6.42 | - | - | - | 100.19 | $Rh_{0.72}Zn_{0.25}Pt_{0.03}$ |
| 23 | | Y-340/7-70 | 71.33 | 14.48 | 13.02 | _ | - | - | 98.83 | $Rh_{0.71}Zn_{0.22}Pt_{0.07}$ |
| 24 | 4 | Y-340/7-71 | 77.23 | 13.18 | 9.36 | _ | - | - | 99.77 | Rh _{0.75} Zn _{0.20} Pt _{0.05} |
| 25 | ږ 21 | Y-340/7-159 | 65.58 | 17.42 | 15.70 | _ | - | - | 98.69 | $Rh_{0.65}Zn_{0.27}Pt_{0.08}$ |
| 26 | | Y-399/2-6 | 81.35 | 12.87 | 5.66 | _ | - | - | 99.88 | Rh _{0.78} Zn _{0.19} Pt _{0.03} |
| 27 | | Y-399/2-17 | 77.39 | 11.49 | 10.95 | _ | - | - | 99.83 | Rh _{0.76} Zn _{0.18} Pt _{0.06} |
| 28 |] | Y-340/7-96 | 65.31 | 21.20 | 12.78 | 0.26 | - | - | 99.56 | Rh _{0.62} Zn _{0.31} Pt _{0.06} Ni _{0.01} |
| 29 | | Y-340/7-98 | 68.07 | 20.29 | 10.84 | 0.26 | - | - | 99.47 | Rh _{0.64} Zn _{0.30} Pt _{0.05} Ni _{0.01} |
| 30 | | Y-325/1-90 | 72.22 | 17.69 | 9.85 | _ | 0.31 | _ | 100.07 | Rh _{0.68} Zn _{0.26} Pt _{0.05} Cu _{0.01} |
| 31 | | Y-325/1-92 | 74.10 | 16.88 | 8.17 | _ | 0.28 | - | 99.43 | Rh _{0.70} Zn _{0.25} Pt _{0.04} Cu _{0.01} |
| 32 | | Y-325/1-142 | 82.56 | 14.04 | 1.75 | _ | _ | 1.49 | 99.84 | Rh _{0.76} Zn _{0.20} Fe _{0.03} Pt _{0.01} |
| 33 | | Y-325/1-144 | 81.69 | 12.57 | 2.09 | _ | - | 2.52 | 98.86 | Rh _{0.76} Zn _{0.19} Fe _{0.04} Pt _{0.01} |

Дисульфиды образуют практически непрерывный изоморфный ряд. При этом если в средневкрапленных рудах Центрального месторождения лаурит представлен почти чистой рутениевой разновидностью (табл. 4, ан. 1–3) и переходными фазами (табл. 4, ан. 4–6), то в сплошных хромитовых рудах отмечены промежуточные разновидности (табл. 4, ан. 7–11) и чисто осмиевый конечный член изоморфного ряда – эрлихманит (табл. 4, ан. 12–13). В качестве непостоянной

| Me- cTo- poж- | Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | Ži | Cu | S | Сумма | Формула |
|---------------------|-------------|-------|-------|-------|----|--------|--------|--------|---------|----------|--|
| цение | | | | Лису | | и папа | паунит | (RuS.) | INTER - | ианит (О | \$2.) |
| | P-1-96 | 59.77 | I | | | | 0.30 | | 38.53 | 98.60 | (Rum Ninn), mS2 of |
| | P-1-97 | 60.74 | I | | 1 | 1 | 1 | | 38.48 | 99.22 | Ru1 nn S 2 nn |
| | P-1-98 | 61.02 | I | 1 | 1 | 1 | 0.24 | 1 | 38.50 | 99.76 | $(Ru_{1,00}Ni_{0,01})_{1,01}S_{1,99}$ |
| | P-1-154 | 40.06 | 19.30 | 5.40 | | 1 | | | 35.00 | 99.76 | $(Ru_{0.73}Os_{0.19}Ir_{0.05})_{0.97}S_{2.03}$ |
| | P-1-155 | 39.53 | 19.26 | 5.50 | | 1 | 1 | | 34.57 | 98.85 | $(Ru_{0.73}Os_{0.19}Ir_{0.05})_{0.97}S_{2.03}$ |
| Пен- | P-1-156 | 40.28 | 18.84 | 5.25 | | 1 | | | 34.99 | 99.36 | $(Ru_{0.73}Os_{0.18}Ir_{0.05})_{0.96}S_{2.04}$ |
| траль- | P-2-75 | 41.05 | 16.00 | 8.14 | | 1 | 0.53 | | 32.95 | 98.67 | $(Ru_{0.79}Os_{0.16}Ir_{0.08}Ni_{0.02})_{1.05}S_{1.95}$ |
| ное | P-2-76 | 39.42 | 18.35 | 8.89 | 1 | I | 0.53 | | 33.10 | 100.30 | $(Ru_{0.75}Os_{0.19}Ir_{0.09}Ni_{0.02})_{1.05}S_{1.95}$ |
| | P-2-167 | 53.05 | 4.20 | 4.08 | | I | | I | 37.62 | 98.95 | $(Ru_{0.89}Os_{0.04}Ir_{0.04})_{0.97}S_{2.03}$ |
| | P-2-168 | 53.06 | 4.49 | 4.24 | | 1 | 0.20 | | 37.41 | 99.40 | $(Ru_{0.90}Os_{0.04}Ir_{0.04}Ni_{0.01})_{0.99}S_{2.01}$ |
| | P-2-169 | 51.94 | 4.66 | 4.92 | | I | 1 | I | 37.99 | 99.51 | $(\mathrm{Ru}_{0.87}\mathrm{Os}_{0.04}\mathrm{Ir}_{0.04})_{0.95}\mathrm{S}_{2.05}$ |
| | P-4-33 | | 60.64 | 13.33 | | I | | I | 25.37 | 99.34 | $(Os_{0.81}Ir_{0.17})_{0.98}S_{2.02}$ |
| | P-4-34 | | 60.01 | 14.08 | | 1 | | | 25.52 | 99.61 | $(OS_{0.79}Ir_{0.18})_{0.97}S_{2.03}$ |
| | Y-325/1-63 | 41.16 | 14.03 | 10.06 | | 1 | | I | 34.09 | 99.33 | $(Ru_{0.76}Os_{0.14}Ir_{0.10})_{1.00}S_{2.00}$ |
| | Y-325/1-64 | 41.23 | 14.31 | 9.74 | | I | | I | 34.22 | 99.49 | $(Ru_{0.76}Os_{0.14}Ir_{0.09})_{0.99}S_{2.01}$ |
| | Y-325/1-65 | 41.51 | 13.90 | 9.80 | | I | | I | 33.85 | 90.06 | $(Ru_{0.78}Os_{0.14}Ir_{0.09})_{1.01}S_{1.99}$ |
| | Y-325/1-100 | 38.98 | 17.09 | 10.21 | | I | | I | 33.76 | 100.04 | $(Ru_{0.73}Os_{0.17}Ir_{0.10})_{1.00}S_{2.00}$ |
| AC OF | Y-325/1-101 | 39.15 | 16.83 | 99.66 | | I | | | 33.30 | 98.95 | $(\mathrm{Ru}_{0.75}\mathrm{Os}_{0.17}\mathrm{Ir}_{0.09})_{1.01}\mathrm{S}_{1.99}$ |
| 714 P17 | Y-325/1-102 | 39.77 | 16.35 | 9.55 | | | | I | 33.08 | 98.75 | $(\mathrm{Ru}_{0.76}\mathrm{OS}_{0.17}\mathrm{Ir}_{0.09})_{1.02}\mathrm{S}_{1.98}$ |
| | Y-325/1-155 | 41.57 | 11.32 | 11.44 | | I | | I | 34.61 | 98.94 | $(Ru_{0.76}Os_{0.11}Ir_{0.11})_{0.98}S_{2.02}$ |
| | Y-325/1-156 | 42.06 | 11.30 | 11.16 | | I | | I | 34.46 | 98.98 | $(Ru_{0.77}Os_{0.11}Ir_{0.11})_{0.99}S_{2.01}$ |
| | Y-325/1-157 | 42.42 | 11.44 | 11.26 | 1 | I | 1 | | 34.74 | 99.86 | $(Ru_{0.77}Os_{0.11}Ir_{0.11})_{0.99}S_{2.01}$ |
| | Y-325/1-158 | 41.88 | 11.36 | 11.08 | | I | 1 | | 34.42 | 98.74 | $(Ru_{0.77}Os_{0.11}Ir_{0.11})_{0.99}S_{2.01}$ |

Таблица 4. Химический состав сульфидов ЭПГ (мас. %) из хромитовых руд массива Рай-Из

80

ЮРИЧЕВ и др.

| | Формула | $(Ru_{0,43}Os_{0,43}Ir_{0.13})_{0.99}S_{2.01}$ | $(Ru_{0,43}Os_{0,42}Ir_{0.12})_{0.97}S_{2.03}$ | $(Ru_{0,43}Os_{0,42}Ir_{0.12})_{0.97}S_{2.03}$ | | $(\mathrm{Ir}_{1.89}\mathrm{Rh}_{0.13})_{2.02}\mathrm{S}_{2.98}$ | $(\mathrm{Ir}_{1.85}\mathrm{Rh}_{0.15})_{2.00}\mathrm{S}_{3.00}$ | $(\mathrm{Ir}_{1.86}\mathrm{Rh}_{0.15})_{2.01}\mathrm{S}_{2.99}$ | | $Cu_{0.97}Ir_{2.08}S_{3.95}$ | $Cu_{0.97}Ir_{2.11}S_{3.92}$ | $Cu_{0.96}Ir_{2.10}S_{3.94}$ | $Cu_{0.89}(Ir_{1.61}Rh_{0.17}Ru_{0.16}Pt_{0.07}Os_{0.05}Ni_{0.04})_{2.10}S_{4.01}$ | $Cu_{0.91}(Ir_{1,61}Rh_{0.15}Ru_{0.12}Os_{0.07}Pt_{0.05}Ni_{0.04})_{2.04}S_{4.05}$ | $Cu_{0.85}(Ir_{1.56}Rh_{0.16}Ru_{0.17}Pt_{0.08}Os_{0.06}Ni_{0.04})_{2.07}S_{4.08}$ | $Cu_{0.91}(Ir_{1.57}Rh_{0.21}Pt_{0.19}Ru_{0.13}Os_{0.05})_{2.15}S_{3.94}$ | $Cu_{0,82}(Ir_{1,43}Ru_{0.28}Rh_{0.19}Pt_{0.15}Os_{0.12})_{2.17}S_{4.01}$ |
|-------------------|------------------------------|--|--|--|---------------|--|--|--|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--|--|--|---|---|
| | Сумма | 98.73 | 99.43 | 100.17 | | 99.56 | 100.19 | 99.40 | | 99.49 | 99.75 | 99.47 | 99.38 | 100.02 | 99.26 | 98.78 | 100.03 |
| | S | 29.73 | 30.17 | 30.45 | $h_{12}S_{3}$ | 20.23 | 20.61 | 20.37 | Mr_2S_4 | 21.61 | 21.46 | 21.49 | 23.02 | 23.32 | 23.41 | 22.23 | 23.11 |
| | Cu | | | I | T (Ir,RI | | | 1 | дсит С | 10.34 | 10.32 | 10.24 | 10.18 | 10.48 | 9.88 | 10.05 | 9.38 |
| | Ni | | I | I | ашини | | I | I | идиодп | Ι | I | I | 0.39 | 0.44 | 0.42 | I | |
| | Pt | | I | Ι | Κ | | I | Ι | Ky_1 | Ι | I | I | 2.45 | 1.87 | 2.68 | 6.60 | 5.16 |
| | Rh | I | I | I | | 2.89 | 3.37 | 3.29 | | I | I | Ι | 3.06 | 2.89 | 2.96 | 3.69 | 3.44 |
| | Ir | 11.26 | 11.04 | 11.03 | | 76.44 | 76.20 | 75.74 | | 67.55 | 67.97 | 67.74 | 55.52 | 54.39 | 54.83 | 52.16 | 49.57 |
| | Os | 37.68 | 37.97 | 38.19 | | I | I | Ι | | I | I | Ι | 1.89 | 2.36 | 2.00 | 1.67 | 4.18 |
| | Ru | 20.06 | 20.24 | 20.51 | | I | I | Ι | | I | I | I | 2.87 | 2.27 | 3.09 | 2.39 | 5.20 |
| (ənh | Образец | Y-325/1-110 | Y-325/1-111 | Y-325/1-112 | | Y-325/1-124 | Y-325/1-125 | Y-325/1-126 | | P-4-35 | P-4-36 | P-4-37 | Y-325/1-60 | Y-325/1-61 | Y-325/1-62 | Y-325/1-98 | Y-325/1-99 |
| 4 (оконча) | Ме- сто- рож- дение | | | | | | N <u>∘</u> 214 | | | Цен- | траль- | ное | | | N <u>⁰</u> 214 | | |
| Таблица | № 11/П | 24 | 25 | 26 | | 27 | 28 | 29 | | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 |

МИНЕРАЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ...

ЮРИЧЕВ и др.



Рис. 6. Микрофотографии акцессорных сульфидов и сульфоарсенидов ЭПГ в средневкрапленных (обр. Р-1) и сплошных (обр. Р-2, обр. Р-4) хромовых рудах Центрального месторождения и в сплошных (обр. Y-325/1) хромовых рудах месторождения № 214, массив Рай-Из. Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов.

a-e – идиоморфные включения лаурита (ан. 2, 4, 20, табл. 4 соответственно) в хромшпинелиде (ан. 9–10, табл. 1); e – включения купроиридсита (ан. 30, табл. 4) и эрликманита (ан. 12, табл. 4) в каверне хромшпинелида (ан. 12, табл. 1), «залеченной» серпентином; ∂ – идиоморфное зерно кашинита (ан. 27, табл. 4) в хромшпинелиде (ан. 13, табл. 1); e – включение мышьяксодержащего лаурита (ан. 1, табл. 5) в хромшпинелиде. Изображения в режиме обратно-рассеянных электронов.

Fig. 6. Microphotographs of accessory sulfides and sulfoarsenides of PGE in moderately disseminated (sample R-1) and massive (sample R-2, sample R-4) chrome ores of the Central deposit and in massive (sample Y-325/1) chrome ores of the deposit No 214, Rai-Iz massif. BSE images.

изоморфной примеси в химическом составе дисульфидов присутствует никель (до 0.5 мас. %).

В сплошных хромитовых рудах месторождения № 214 выявлены только переходные формы лаурита с содержанием осмия от 11.3 до 38.2 мас. % и иридия от 9.6 до 11.4 мас. %. (табл. 4, анализы 14–26).

Кашинит распространен ограничено, отмечен только в сплошных рудах месторождения \mathbb{N} 214, где он формирует обособленные идиоморфные включения размером до 7 мкм в зернах хромшпинелидов (рис. 6, ∂ ; табл. 4).

Купроиридсит также характеризуется ограниченным распространением. Он диагностирован только в сплошных хромитовых рудах обоих месторождений в виде гипидиоморфных включений размером до 4 мкм в зернах хромшпинелидов в тесной ассоциации с самородным иридием и лауритом или эрлихманитом (рис. 4, *к*, *л*; рис. 6, *г*). Химический состав купроиридсита Центрального месторождения характеризуется абсолютной «стерильностью» в отношении других металлов. Однако данный минерал в месторождении № 214 обнаруживает постоянную незначительные примеси рутения (до 5.2 мас. %), осмия (до 4.2 мас. %), родия (до 3.7 мас. %), платины (до 6.6 мас. %) и никеля (до 0.4 мас. %) (табл. 4).

Сульфоарсениды ЭПГ. Распространены ограниченно в изученных образцах из обоих месторождений. Данная группа по результатам рентгеноспектрального анализа подразделяется на два типа соединений: мышьяксодержащие дисульфиды и неназванную фазу Ir,Os(S,As).

Первый тип по главным компонентам и их атомным количествам идентичен дисульфидам лаурит-эрлихманитового ряда. Главная особенность минералов этой подгруппы заключается в том, что в лигандной группировке часть серы замещена мышьяком (содержание As до 4.2 мас. %) и, таким образом, эта подгруппа является переходной к достаточно распространенным сульфоарсенидным фазам. Также в составе этих минералов возрастает роль иридия (до 29.6 мас. %), а в отдельных зернах обнаруживается примесь родия (до 4.2 мас. %) (табл. 5).

Мышьяксодержащие дисульфиды наблюдаются в виде гипидиоморфных и округлых включений размером до 3 мкм, заключенных внутри зерен хромшпинелидов или халькозина (рис. 6, *e*). Ранее подобные минералы описывались в хромитовых рудах Кемпирсайского (Южный Урал), Алапаевского (Средний Урал), Верх-Нейвинского (Средний Урал), Харчерузского (Полярный Урал) и Агардагского (республика Тыва) ультрамафитовых массивов (Мурзин, Суставов, 2000; Дистлер и др., 2003; Юричев и др., 2020; Юричев, 2022; Yurichev et al., 2021; Мурзин и др., 2023).

Сульфоарсениды состава Ir,Os(S,As), где в катионной группе доминирует иридий (до 56.6 мас. %), а также постоянно присутствуют осмий (до 17.2 мас. %), рутений (до 1.6 мас. %) и родий (до 1.9 мас. %), встречены в виде единичных микроскопических включений (размером до 1 мкм) в зернах хромшпинелидов из сплошных руд месторождения \mathbb{N} 214, нередко в ассоциации с самородным иридием (рис. 5, *a*; табл. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В разномасштабных хромититовых проявлениях в альпинотипных ультрамафитах различных регионов мира практически всегда присутствует акцессорные МПГ. Это доказывает существование общих условий концентрирования и кристаллизации этих минералов и хромшпинелидов. В настоящее время такая пространственная и генетическая связь является общепризнанной (Талхаммер, 1996; Zhou et al, 1996; Melcher et al, 1997 и др.).

Хромитообразование неразрывно связано с процессом частичного плавления мантийного субстрата, минералогически и геохимически близкого к лерцолиту (Савельева, 1987). Частичное плавление мантийного вещества при адиабатической декомпрессии ведет к образованию базальтовой выплавки и комплементарного ей тугоплавкого остатка (Mysen, Kushiro, 1977). В экспериментах по плавлению лерцолитов установлено, что наиболее легкоплавкими фазами в них являются клинопироксен и глиноземистая шпинель, затем в расплав переходят ромбические пироксены, наиболее тугоплавким компонентом является оливин (Шинкарёв, Иваников, 1983). В результате плавления образуется «базальтовая» (расплав) и «оливиновая» (рестит) составляющие. В базальтовом расплаве преимущественно концентрируются щелочи, алюминий, кальций, титан, большая часть железа, а в рестите – тугоплавкие компоненты, в первую очередь магний и никель, а также хром и ЭПГ. При этом для хрома более свойственно накапливаться в тугоплавком остатке в виде собственной минеральной фазы — хромшпинелида, причем содержание последнего будет расти одновременно с ростом степени деплетированности субстрата. Вероятно, при этом также будет расти хромистость рестита за счет выноса глинозема в составе базальтовой выплавки. Подобная закономерность (увеличение хромистости по

| Table | 5. Chen | nical compositi | ion of ai | rsenic-c | ontainiı | ng disı | ılfide | s and | sulfo | arseni | ides of F | GE (w | t. %) fr | om chron | nite ores of the Rai-Iz massif |
|-----------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------|----------|---------|--------|-------|-------|--------|-----------|----------|----------|----------|---|
| N ₀ П/П | Ме- сто- рож- дение | Образец | Ru | Os | Ir | Rh | Pt | ïŻ | Cu | Че | N | As | Sb | Сумма | Формула |
| | | | | Ē | Мышыя | ксоде | ржа | щие д | исул | ъфиді | л ряда г | таурит - | иrde – | хманит | |
| - | | P-2-134 | 46.77 | 9.29 | 6.48 | | Ι | I | Ι | I | 35.89 | 1.09 | I | 99.51 | $(\mathrm{Ru}_{0.82}\mathrm{Os}_{0.09}\mathrm{Ir}_{0.06})_{0.97}(\mathrm{S}_{2.00}\mathrm{As}_{0.03})_{2.03}$ |
| 2 | Пен- | P-2-135 | 47.05 | 9.39 | 6.28 | | Ι | I | Ι | I | 35.82 | 1.31 | I | 99.85 | $(\mathrm{Ru}_{0.82}\mathrm{Os}_{0.09}\mathrm{Ir}_{0.06})_{0.97}(\mathrm{S}_{2.00}\mathrm{As}_{0.03})_{2.03}$ |
| 3 | траль- | P-2-136 | 46.26 | 9.23 | 7.18 | Ι | I | Ι | I | I | 35.35 | 1.27 | Ι | 99.30 | $(Ru_{0.82}Os_{0.09}Ir_{0.07})_{0.98}(S_{1.99}As_{0.03})_{2.02}$ |
| 4 | ное | P-4-132 | | 60.09 | 3.72 | Ι | Ι | 4.24 | I | 0.17 | 28.30 | 1.61 | I | 98.12 | $(Os_{0.70}Ni_{0.16}Ir_{0.04}Fe_{0.01})_{0.91}(S_{2.04}As_{0.05})_{2.09}$ |
| 5 | | P-4-133 | | 60.05 | 2.96 | | Ι | 5.47 | Ι | 0.21 | 28.71 | 1.58 | Ι | 98.98 | $(Os_{0,69}Ni_{0,20}Ir_{0,03}Fe_{0,01})_{0,93}(S_{2,02}As_{0,05})_{2,07}$ |
| 9 | | Y-325/1-205 | 19.09 | 16.72 | 29.59 | 4.15 | Ι | I | I | I | 26.35 | 4.00 | Ι | 99.90 | $(Ru_{0,43}Ir_{0,35}Os_{0,20}Rh_{0,09})_{1,07}(S_{1,81}As_{0,12})_{1,93}$ |
| 7 | N <u>∘</u> 214 | Y-325/1-207 | 19.10 | 22.86 | 25.20 | 2.22 | Ι | Ι | I | | 25.90 | 4.19 | Ι | 99.46 | $(Ru_{0.44}Ir_{0.30}Os_{0.28}Rh_{0.05})_{1.07}(S_{1.80}As_{0.13})_{1.93}$ |
| 8 | | Y-325/1-208 | 16.59 | 24.44 | 28.10 | 2.28 | Ι | Ι | Ι | | 26.18 | 2.47 | Ι | 100.06 | $(Ru_{0.39}Ir_{0.34}Os_{0.30}Rh_{0.05})_{1.08}(S_{1.84}As_{0.08})_{1.92}$ |
| | | | | | | | | | Ir, | Os(S, | As) | | | | |
| 6 | NF 014 | Y-325/1-28 | 1.58 | 16.42 | 55.90 | 1.91 | Ι | Ι | Ι | I | 7.39 | 16.15 | I | 99.35 | $(Ir_{0.65}Os_{0.19}Ru_{0.04}Rh_{0.04})_{0.92}(S_{0.60}As_{0.48})_{1.08}$ |
| 10 | 17 214 | Y-325/1-29 | 1.53 | 17.16 | 56.58 | 1.71 | I | I | I | I | 6.65 | 15.83 | Ι | 99.46 | $(Ir_{0.70}Os_{0.22}Ru_{0.04}Rh_{0.04})_{1.00}(S_{0.50}As_{0.50})_{1.00}$ |

Таблица 5. Химический состав мышьяксодержащих дисульфидов и сульфоарсенидов ЭПГ (мас. %) из хромитовых руд массива Рай-Из

мере уменьшения глиноземистости) хорошо прослеживается в химическом составе изученных рудных хромшпинелидов (табл. 1); подобная закономерность отмечалась и ранее (Макеев, 1992; Перевозчиков, 1998; Леснов и др., 2008; Юричев, 2017, и др.).

Хромшпинелиды в дунитовом теле находятся в рассеянном состоянии и для концентрации их в рудные тела необходима дальнейшая дифференциация рестита. Одним из наиболее вероятных ее механизмов, очевидно, является пластическое течение вещества, признаки которого неоднократно были отмечены в породах массива Рай-Из (Гончаренко, 1989; Строение.., 1990; Шмелев, 2011; Вахрушева и др., 2017).

Таким образом, концентрирование МПГ и хромшпинелидов в массиве Рай-Из, по-видимому, было связано с мобилизацией хрома и ЭПГ из несмесимой рудносиликатной жидкости, отделившейся от большого объема «материнского» лерцолитового субстрата (содержащего ЭПГ в состоянии рассеяния) в ходе его частичного плавления. Дальнейшая судьба тугоплавких ЭПГ, очевидно, определялась их концентрированием в виде микровключений самородных элементов и их сульфидов в сингенетично кристаллизующихся зернах высокомагнезиального хромшпинелида.

Очевидно, что к наиболее ранним мантийно-магматическим образованиям (первичной ассоциации) среди изученных МПГ относятся самородные осмий, Ігсодержащий осмий, иридий и сульфиды (дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда, кашинит и купроиридсит), что обусловлено, в первую очередь, высокой степенью идиоморфизма включений, а также их нередкими полифазными (двух и трехминеральными) формами нахождения и «стерильными» в отношении других цветных металлов химическими составами. При этом, если осмий и иридий преимущественно отмечаются в виде самородных форм, то рутений – в виде сульфида – лаурита. Такой парагенезис первичных Os–Ir–Ru-сульфидов и сплавов типичен для подиформных хромитовых руд многих массивов Урала (Аникина и др., 1993; Melcher et al, 1997; Garuti et al., 1999; Гурская и др., 2004; Zaccarini et al., 2008; Zaccarini et al., 2016).

Показано, что МПГ из хромитовых руд массива характеризуются аномально высокими содержаниями иридия, что выражается не только в его постоянном присутствии в химическом составе минералов осмия и рутения, но и наличии самородной формы, а также образовании специфических сульфидов (кашинита, купроиридсита). Подобная закономерность отмечалась и ранее (Pasava et al., 2011).

Такой парагенезис первичных МПГ, по нашему мнению, указывает на их отложение в необычно широком диапазоне фугитивности серы и температуры по сравнению с хромитовыми рудами из других офиолитовых комплексов. Такие условия, по-видимому, свойственны хромитобразующей системе флюидно-метасоматизированной верхней мантии (при высокой активности флюидов) (Melcher et al, 1997; Garuti et al., 1999;).

С учетом того, что конечный парагенезис МПГ (сульфиды–сплавы) зависит от начальной fS_2 и времени кристаллизации хромшпинелида (Garuti et al., 1999; Zaccarini et al., 2018), выявленная первичная ассоциация МПГ в массиве Рай-Из указывает, что фугитивность серы изначально была настолько низкой, что позволила осаждение самородных осмия и иридия. При дальнейшем повышении fS_2 эти зерна смогли сосуществовать с лауритом и, вероятно, кашинитом. Замещение рутения на осмий в составе лаурита увеличивалось с понижением температуры, вплоть до поля эрлихманита. Выявленный купроиридсит, вероятно, вошел в свою область стабильности при более высоких значениях fS_2 и более низких температурах, что объясняет его исключительную ассоциацию с самородным иридием и лауритом, богатым осмием или эрлихманитом. Вслед за образованием купроиридсита произошла кристаллизация хромшпинелидов, что предотвратило повторное уравновешивание включений МПГ в связи с их «запечатыванием» во вмещающих зернах хромшпинелидов. Образование остальных самородных минералов и интерметаллидов ЭПГ с участием подвижных металлов (Ni, Cu, Zn, Mn, As) и выносом части сульфидной серы связывается авторами с последующим метаморфическим преобразованием первичных МПГ, которые «распечатывались» из зерен хромшпинелидов, в процессе катаклаза последних, и подвергались воздействию преобразующих флюидов. Вновь образуемые вторичные МПГ формировались либо на месте первичных МПГ, нередко сохраняя контуры первоначального габитуса зерна, либо, в процессе ремобилизации ЭПГ, выносились в зоны трещиноватости хромшпинелидов и интерстиции между такими зернами.

При этом в более «свежих», практически не измененных хромовых рудах Центрального месторождения к таким МПГ относятся самородный рутенистый никель, неназванный интерметаллид (Rh,Pt)₃Zn и мышьяксодержащие дисульфиды лауритэрлихманитового ряда. Руды месторождения № 214 были изменены в условиях более высокой фации метаморфизма прогрессивного этапа, о чем свидетельствуют признаки катаклаза, повсеместное развитие в рудах хлорита-кеммерерита, магнетитовые каймы на зернах хромшпинелида, а также присутствие антигорита во вмещающих породах. Подобный вывод находит подтверждение в монографиях (Макеева, Брянчанинова, 1999; Вахрушева и др., 2017). В целом более интенсивное метаморфическое преобразование хромитовых руд месторождения № 214 обусловило их обильное насыщение вторичными МПГ, среди которых выделены самородный рутений и его железистая разновидность, самородная платина, мышьяксодержащий лаурит, неназванный сульфоарсенид Ir,Os(S,As) и новый интерметаллид (Rh,Pt)₃Zn.

Как показывают исследования А.Б. Макеева, в эволюции платиноносных альпинотипных ультрамафитов Урала выделяется два этапа метаморфизма: региональнометаморфический (регрессивный автометаморфизм) и контактово-метаморфический (прогрессивный) (Макеев, 1992; Макеев, Брянчанинова, 1999). Этапу регионального метаморфизма соответствует процесс серпентинизации (лизардитизации) силикатов. Продуктами реакций гидратации также являются актинолит, тальк, железо-никелевые сульфиды. Контактово-метаморфический (прогрессивный) этап минералообразования связан со вторичным прогревом ультраосновных массивов под воздействием внедряющихся соседних интрузий разного возраста и состава. Индикаторной минеральной ассоциацией этого этапа является антигорит-магнетитовая.

Проведенные исследования позволяют предположить, что выявленные вторичные МПГ сформировались преимущественно в регионально-метаморфический (регрессивный этап) о чем также свидетельствует их постоянная тесная ассоциация с халькозином и лизардитом. Сюда отнесены самородный рутений, самородный рутенистый никель, неназванный МТР (Ru,Ni,Os,Fe), мышьяксодержащие дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда и нназванный сульфоарсенид Ir,Os(S,As).

Неправильные (бесформенные) выделения самородного рутения в катаклазированных зернах хромшпинелидов и серпентиновых интерстициях, вероятно являются стандартным продуктом десульфуризации лаурита при серпентинизации.

MTP (Ru,Ni,Os,Fe), характеризующиеся губчатой (пористой) структурой, очевидно, также являются продуктом десульфуризации самородного осмистого лаурита, сопровождающейся привносом никеля и железа (из преобразуемого оливина) и частичным выносом рутения. Последний, вероятно, отчасти концентрировался в образующемся синхронно самородном рутенистом никеле.

В настоящее время в мировой литературе присутствуют многочисленные свидетельства метаморфического преобразования первичных Os–Ir–Ru-сульфидов изоморфного ряда лаурит–эрлихманит в результате их десульфуризации (Stockman, Hlava, 1984; Garuti, Zaccarini, 1997; Bai et al., 2000; Мурзин и др., 2023). При этом на начальной и средней стадиях данный процесс имеет диффузионную природу и не приводит к изменению агрегатного состояния минерального вещества (Малич и др., 2016). Свидетельством являются псевдоморфозы по лауриту (рис. 4, ∂ ; рис. 5, β).

Наложенное развитие мышьяксодержащих сульфидов и сульфоарсенидов Ru, Os и Ir также связывается с процессом серпентинизации, вызывающим вынос части сульфидной серы из лигандной группировки минералов. Этот процесс сопровождается увеличением в химическом составе МПГ роли иридия, а также привносом подвижных при серпентинизации родия, никеля и железа. Прямая зависимость между содержаниями иридия и мышьяка объясняется «разрыхлением» структуры лаурита и эрлихманита за счет вхождения мышьяка, что стимулирует, в свою очередь, вхождение в них иридия (Мурзин, Суставов, 2000).

Самородный железистый рутений, развивающийся по самородному рутению, самородная платина и новый интерметаллид родия (Rh,Pt)₃Zn авторы склонны связывать с контактово-метаморфическим (прогрессивным антигоритовым) этапом метаморфизма, связанным с внедрением габброидов. Об этом свидетельствуют морфология зерен и своеобразная губчато-пористая структура данных МПГ, их обнаружение преимущественно в катаклазированных, брекчированных зернах хромшпинелидов, интенсивное развитие в интерстициях хлорит-кеммерерит-магнетитовых агрегатов и присутствие антигорита во вмещающих породах.

Отнесение к данному этапу неназванного интерметаллида (Rh,Pt)₃Zn подтверждается тем, что цинковые минералы, в том числе вюртцит и природная латунь (самородная цинкистая медь) диагностированы ранее именно в антигоритовых серпентинитах вблизи Центрального месторождения (Макеев и др., 1999; Yang et al., 2015). При этом привнос цинка, вероятно, мог осуществляться из зерен хромшпинелидов, где его содержание по нашим данным составляет до 0.16 мас. % (табл. 1), а по ранее полученным данным может составлять до 0.4 мас. % (Вахрушева и др., 2017). Определенный интерес представляет то, что ранее данный интерметаллид был нами также диагностирован в хромитовых рудах Кемпирсайского массива (Южный Урал) (Юричев, Чернышов, 2018; Юричев и др., 2019).

выводы

1. В ходе настоящего исследования минералогия МПГ массива Рай-Из расширена с 24 ранее выделенных минералов [самородные иридий, осмий, рутений, рутениридосмит, лаурит, эрлихманит, купроиридсит, кашинит, толовскит, ирарсит, холлингвортит, руарсит, руарсенит, черепановит, родиевый пентландит (с содержанием Rh до 8 мас. %), изоферроплатина, родистая изоферроплатина (с содержанием Rh до 2.7 мас. %), медисто-никелистая тетраферроплатина, неназванные сульфиды $Ir_2(Ni,Cu,Fe)_4S_7$, (Ni,Ir,Fe,Rh,Cu)S, (Cu,Ni,Os,Fe)₅S₆, (Ni,Fe,Cu)₂(Ir,Rh)S₃ и (Ni,Fe,Cu)₂(Ir,Rh)S₄ и неназванный арсенид (Rh,Ni)₂As)] до 31. Впервые выявлены и охарактеризованы самородные железистый рутений, никель рутенистый (иридисто-рутенистый), самородная платина, новый интерметаллид (Rh,Pt)₃Zn с содержанием родия до 88 мас. %, мышьяксодержащие дисульфиды ряда лаурит–эрлихманит (с содержанием As до 4.2 мас. %), а также неназванный сульфоарсенид с формулой Ir,Os(S,As). Впервые обнаружены зерна самородного рутения с высоким содержанием рутения до 80.5 мас. %, наряду с ранее охарактеризованным минералом с содержанием ем рутения до 36.8 мас. % (рис. 7, *a*).

2. Все МПГ месторождения № 214 были выделены в концентрате технологических проб (Гурская и др., 2004; Yang et al., 2015). В ходе настоящего исследования в аншлифах хромитовой руды из месторождения № 214 диагностировано 12 МПГ из 15 ранее выделенных, что полностью подтверждает предположение о наиболее



Рис. 7. Тройные диаграммы для МПГ из хромовых руд массива Рай-Из: состав самородных осмия, иридия и рутения (*I*), в том числе содержащих примеси Fe, Ni и Cu (*2*). Поле несмесимости по (Harris, Cabri, 1991) (*a*); состав минералов ряда лаурит-эрлихманит (*3*), в том числе мышьяксодержащих разновидностей (*4*) (*б*). Оконтурены поля составов (красные и синие кружки – отдельные анализы) по данным предшествующих работ: красное поле (Строение.., 1990; Аникина, 1995; Гурская и др., 2004;), синее поле (Yang et al., 2015; Макеев, Брянчанинова, 2017).

Fig. 7. Ternary diagrams for PGMs from chrome ores of the Rai-Iz massif: composition of native osmium, iridium and ruthenium (I), including those containing Fe, Ni and Cu impurities (2). Immiscibility field according to (Harris, Cabri, 1991) (a); composition of minerals of laurite-erlichmanite series (3), including arsenic-containing varieties (4) (δ). Fields of compositions are contoured (red and blue circles – individual analyses) according to data from previous works: red field (Structure..., 1990; Anikina, 1995; Gurskaya et al., 2004;), blue field (Yang et al., 2015; Makeyev, Bryanchaninova, 2017).

разнообразной минералогии МПГ данного месторождения массива Рай-Из (Гурская и др., 2004; Ширяев, 2021).

3. Распространенность и минеральное разнообразие МПГ массива Рай-Из зависят от густоты вкрапленности хромовых руд, степени их катаклаза и метаморфического преобразования. Так, в практически неизмененных рудах Центрального месторождения обнаружено только 7 МПГ, среди которых преобладают дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда и полностью, за исключением самородного рутенистого никеля и нового интерметаллида родия (Rh,Pt)₃Zn, отсутствуют минералы самородных элементов и их сплавы. И наоборот, заметно катаклазированные и метаморфизованные хромитовые руды месторождения № 214 обнаруживают в своем составе 12 МПГ, среди которых преобладает группа самородных минералов (самородные рутений, железистый рутений, осмий, иридий и платина).

Отмечено, что сплошные хромовые руды характеризуются более широким минеральным разнообразием МПГ, чем средневкрапленные. Из 7 диагностированных МПГ в рудах Центрального месторождения в средневкрапленных рудах найдено 2 минерала, а в сплошных – все 7. Из 12 МПГ, обнаруженных в рудах месторождения № 214, в средневкрапленных выявлено 5 минералов, а в сплошных – 11.

4. Диагностированные минералы самородных металлов и дисульфиды лауритэрлихманитового ряда по химическому составу хорошо сопоставляются с ранее полученными данными, расширяя и дополняя их (рис. 7). Отмечено, что если дисульфиды в основном соответствуют рутениевому сульфиду — лауриту, то более поздние мышьяксодержащие дисульфиды представлены осмиевой или осмий-иридиевой разновидностями.

5. Проведенное изучение МПГ из хромитовых руд месторождений Центральное и № 214 позволяет сделать вывод, что в них сохранены комплексы платиноидов, отражающие особенности верхнемантийного глубинного минералообразования. К таким мантийно-магматическим образованиям авторы склонны отнести самородные осмий, Ir-содержащий осмий, иридий и сульфиды (дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда, кашинит и купроиридсит). Образование остальных самородных минералов и интерметаллидов ЭПГ, происходившее с участием подвижных металлов (Ni, Cu, Zn, Mn, As) и сопровождавшееся выносом части сульфидной серы, связывается с последующим метаморфическим преобразованием первичных МПГ, которые «распечатывались» из зерен хромшпинелидов в процессе катаклаза последних и подвергались воздействию преобразующих флюидов.

6. Проведенные исследования позволяют предположить, что выявленные вторичные МПГ сформировались преимущественно в регионально-метаморфический (регрессивный) этап [самородные рутений, рутенистый никель, неназванный МТР (Ru,Ni,Os,Fe), мышьяксодержащие дисульфиды лаурит-эрлихманитового ряда и неназванный сульфоарсенид Ir,Os(S,As)] и, в меньшей степени, в контактово-метаморфический (прогрессивный антигоритовый) этап [самородный железистый рутений, самородная платина и новый интерметаллид родия (Rh,Pt)₃Zn].

Авторы выражают искреннюю признательность ведущему научному сотруднику Института геологии и геохимии УрО РАН, к. г.-м. н. Н.В. Вахрушевой и старшему научному сотруднику ВИМС Н.Е. Никольской за любезно предоставленные образцы хромитовых руд месторождений Центральное и № 214 из личных минералогических коллекций. Также авторы выражают благодарность рецензенту за тщательный анализ статьи и сделанные замечания, которые позволили улучшить ее содержательную часть.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аникина Е.В., Молошаг В.П., Алимов В.Ю. Минералы платиноидов в хромитах Войкаро-Сыньинского и Райизского массивов // Доклады Академии наук. **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.

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.

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

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.

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

Леснов Ф.П., Подлипский М.Ю., Поляков Г.В., Палесский С.В. Геохимия акцессорных хромшпинелидов из пород Эргакского хромитоносного гипербазитового массива и условия его формирования (Западный Саян) // Доклады Академии наук. **2008**. Т. 422. № 5. С. 660–664.

Макеев А.Б. Формы нахождения платиноидов в альпинотипных ультрабазитах Урала / Геология и генезис месторождений платиновых металлов. М.: Наука, **1994**. С. 175–183.

Макеев А.Б. Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. С.-Пб.: Наука, 1992. 197 с.

Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И. Самородные платиноиды в коренных рудах и россыпях Полярного, Приполярного, Северного Урала и Тимана / Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, **2017**. С. 185–188.

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.

Макеев А.Б., Котов А.А., Бегизов В.Д., Караченцев С.Г., Вяльсов Л.Н. Состав и свойства платиноидов системы Pt–Ru–Os–Ir из аллювиальных отложений Урала / Минералогическая кристаллография и свойства минералов: Труды Института геологии Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, **1984**. С. 95–103.

Макеев А.Б., Перевозчиков Б.В., Афанасьев А.К. Хромитоносность Полярного Урала. Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, **1985**. 152 с.

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 хромититов Нуралинского лерцолитового массива (Ю. Урал, Россия) // Геология рудных месторожд. **2016**. Т. 58. № 1. С. 3–22.

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

Мурзин В.В., Суставов С.Г. Новые данные о минералогии ряда лаурит–эрликманит и их мышьяковистых разновидностей // Доклады Академии наук. **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.

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. Особенности изучения хромитоносности альпинотипных гипербазитов. М.: Геоинформмарк, **1998**. 47 с.

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., Клочко А.А. Реестр хромитопроявлений в альпинотипных ультрабазитах Урала. Пермь: КамНИИКИГС, **2000**. 474 с.

Савельева Г.Н. Габбро-ультрабазитовые комплексы офиолитов Урала и их аналоги в современной океанической коре. М.: Наука, **1987**. 230 с.

Смирнова Т.А. Теллурическое железо в ультраосновных породах Кемпирсайского плутона // ЗВМО. **1970**. Т. 99. Вып. 6. С. 745–748.

Строение, эволюция и минерагения гипербазитового массива Рай-Из / отв. ред. В.Н. Пучков, Д.С. Штейнберг. Свердловск: УрО АН СССР, **1990**. 226 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. Платиновая минерализация массивов Кондер и Инагли // Геосферные исследования. **2018**. № 1. С. 17–32.

Шинкарёв Н.Ф., Иваников В.В. Физико-химическая петрология изверженных пород. Л.: Недра, **1983**. 271 с.

Ширяев П.Б. Окситермобарометрия, вещественный состав и генетические особенности хромовых руд массивов Рай-Из и Войкаро-Сыньинский (Полярный Урал). Автореф. дисс. ... канд. г.-м. н. М., **2021**. 24 с.

Шмелев В.Р. Мантийные ультрабазиты офиолитовых комплексов Полярного Урала: петрогенезис и обстановка формирования // Петрология. **2011**. Т. 19. № 6. С. 649–672.

Юричев А.Н. Рудные хромшпинелиды массивов Сыум-Кеу и Харчерузский: химизм и генетическая природа, Полярный Урал // Руды и металлы. **2017**. № 2. С. 51–59.

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. Платиноиды системы Rh–Zn–Pt из хромититовского ультрамафитового массива (Южный Урал, Казахстан) // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Мат. Х Всероссийск. конф. Вып. 10. Томск: Изд-во Томского ЦНТИ, **2018**. С. 445–446.

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.

Юричев А.Н., Чернышов А.И., Корбовяк Е.В. Минералы платиновой группы из хромититов Кемпирсайского ультрамафитового массива (Мугоджары, Казахстан): новые данные // ЗРМО. **2019.** Т. 148. № 2. С. 76–86.

Platinum Group Minerals from Chromite Ores of the Rai-Iz Ultramafic Massif (Polar Ural): New Data

© 2024 A. N. Yurichev*, A. I. Chernyshov, E. V. Korbovyak

Tomsk State University, Tomsk, Russia * e-mail: juratur@yandex.ru

In chromite ores of Central and No. 214 deposits of the Rai-Iz ultramafic massif, which is part of the Khadatinsky ophiolite belt of the Polar Urals, along with previously known platinum group minerals (PGM), native ferrous ruthenium, native ruthenium nickel (iridium-ruthenium), native platinum, new unnamed intermetallic compound (Rh,Pt)₃Zn (with Rh content of up to 88 wt %), As-rich disulfides of laurite-erlichmanite series (with As content of up to 4.2 wt %) and unnamed sulfoarsenide with stoichiometric formula (Ir,Os)(S,As) were discovered and characterized for the first time. Grains of native ruthenium with Ru content of up to 80.5 wt % were diagnosed for the first time, against the previously known Ru content of up to 36.8 wt %. The set of PGMs of massif has been expanded from 24 to 31 mineral varieties. It has been shown that diversity of PGMs depends on density of dissemination of chromite ores, degree of their cataclasis and metamorphic transformation. Solid (massive) and noticeably metamorphosed chromite ores exhibit widest and most diverse set of PGMs. The Rai-Iz massif has preserved platinum group complexes that reflect features of upper mantle deep mineral formation. Such early mantle-magmatic formations include native osmium, Ir-containing osmium, native iridium and sulfides (disulfides of the laurite-erlichmanite series, kashinite, and cuproiridsite). Formation of other specific native minerals and intermetallics of PGE, with participation of mobile metals (Ni, Cu, Zn, Mn, As) and removal of part of sulfide sulfur, is associated with cataclasis and metamorphic transformation of ore chrome spinels and primary PGM included in them. The identified secondary PGMs were formed mainly in regional-metamorphic (regressive) stage [native ruthenium, ruthenium nickel, unnamed MSS (Ru,Ni,Os,Fe), As-rich disulfides of the laurite-erlichmannite series and unnamed sulfoarsenide (Ir.Os)(S,As)] and, to lesser extent, in contact-metamorphic (progressive) stage (native ferrous ruthenium, native platinum and new intermetallic of rhodium $(Rh,Pt)_3Zn)$.

Keywords: Polar Urals, ophiolites, Rai-Iz massif, chromite ores, platinum group minerals

REFERENCES

Anikina E.V., Moloshag V.P., Alimov V.Yu. Platinoid minerals in chromites of the Voykar-Syninsky and Rai-Iz massifs. *Reports Acad. 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*).

Bai W., Robinson P.T., Fang Q., Yang J., Yan B., Zhang Z., Xu-Feeng Hu, Zhou M.-F., Malpas J. The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Canad. Miner.* **2000.** Vol. 38. N 3. P. 585–598.

Bezmen N.I., Brugmann G.E., Naldrett A.J. Mechanism of concentration of platinum group elements: partitioning between silicate and sulfide melts. Int. Geol. Rev. **1991**. Vol. 33. N 8. P. 784–792.

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 (*in Russian*).

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.

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

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. Mineral.* **1991**. Vol. 29. P. 231–237.

Kucherina P.M., Popov I.I., Pryamonosov A.P., Krasheninnikov A.L., Krasheninnikova L.I., Perminov I.G., Tsvigun L.N., Gaptulkadyrov M.M., Mustakimova E.A. Geological Structure and Mineral Resources of the Northwestern Voikar Synclinorium and the Rai-Iz Massif Area and Borders. 1:50000. Information Report. Vol. 1. Polar Ural Geological Exploration Expedition, **1991**. 431 p. (*in Russian*).

Lesnov F.P., Podlipskii M.Yu., Polyakov G.V., Palesskii S.V. Geochemistry of accessory chrome-spinellides from rocks of the Ergakskii chrome-bearing hyperbasite massif (Western Sayan) and conditions of its formation. *Doklady Earth Sci.* **2008**. Vol. 423. N 1. P. 1245–1249.

Makeyev A.B. Forms of occurrence of platinoides in alpine-type ultrabasites of the Urals. In: Geology and genesis of platinum metal deposits. Moscow: Nauka, **1994**. P. 175–183 (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. Native platinum group metals in bedrock ores and placers of the Polar, Subpolar, Northern Urals and Timan. In: *Ultramafic-mafic complexes: geology, structure, ore potential.* Ulan-Ude: Publishing house of Buryat State University, **2017**. P. 185–188 (*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: Geo-informmark, **1999**. P. 176–183 (*in Russian*).

Makeyev A.B., Kotov A.A., Begizov V.D., Karachentsev S.G., Vyalsov L.N. Composition and properties of platinum group metals of Pt–Ru–Os–Ir system from alluvial deposits of the Urals. In: *Mineralogical crystallography and properties of minerals. Trans. Inst. Geol. Komi branch USSR Acad. Sci.* Syktyvkar, **1984**. P. 95–103 (*in Russian*).

Makeyev A.B., Perevozchikov B.V., Afanasyev A.K. Chromite content of the Polar Urals. Syktyvkar: Komi Branch of the USSR Acad. Sci., **1985**. 152 p. (*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.

Melcher F., Grum W., Simon G., Thalhammer T.V., Stumpfl 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.

Mysen B.O., Kushiro I. Compositional variations of coexisting phases with degree of melting of peridotite in the upper mantle. *Amer. Miner.* **1977**. Vol. 62. N 9/10. P. 843–856.

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*).

Pašava J., Knesl I., Vymazalova A., Vavrin I., Gurskaya L.I., Kolantsev L.R. Geochemistry and mineralogy of platinum-group elements (PGE) in chromites from Centralnoye I, Polar Urals, Russia. *Geosci. Frontiers.* **2011**. Vol. 2. N 1. P. 81–85

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

Perevozchikov B.V. Peculiarities of studying the chromite-bearing of alpine-type hyperbasites. Moscow: Geoinformmark, **1998**. 47 p. (*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: KamNIIKIGS, **2000**. 474 p. (*in Russian*).

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*).

Shinkarev N.F., Ivanikov V.V. Physicochemical petrology of igneous rocks. Leningrad: Nedra, **1983**. 271 p. (*in Russian*).

Shiryaev P.B. Oxythermobarometry, material composition and genetic characteristics of chromium ores of the Rai-Iz and Voykar-Syninsky massifs (the Polar Urals). Ph. D. thesis syn. Moscow, **2021**. 24 p. (*in Russian*).

Shmelev V.R. Mantle ultrabasites of ophiolite complexes in the Polar Urals: petrogenesis and geodynamic environments. *Petrology*. **2011**. Vol. 19. N 6. P. 618–640.

Smirnova T.A. Telluric iron in ultrabasic rocks of the Kempirsai pluton. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1970**. Part 99. N 6. P. 745–748 (in Russian).

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

Structure, evolution and minerageny of the hyperbasic massif Rai-Iz / Ed. By V.N. Puchkov, D.S. Steinberg. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Acad. Sci, **1990**. 226 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. Platinum mineralization of the Konder and Inagli massifs. *Geosphere research.* **2018**. N 1. P. 17–32 (*in Russian*).

Vakhrusheva N.V., Shiryaev 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*).

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. Diamonds, native elements and metal alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Research*. **2015**. Vol. 27. N 2. P. 459–485.

Yurichev A.N. Ore chromospinelides of the Syum-Keu and Kharcheruz massifs: chemistry and genetic nature, Polar Urals. *Ores and Metals.* **2017**. N 2. P. 51–59 (*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. Platinoides of the Rh–Zn–Pt system from the chromitite ultramafic massif (the South Urals, Kazakhstan). Petrology of igneous and metamorphic complexes: Materials of the X All-Russian conference with international participation. Vol. 10. Tomsk: Publishing house of Tomsk CNTI, **2018**. P. 445–446 (*in Russian*).

Yurichev A.N., Chernyshov A.I., Korbovyak E.V. Platinum group minerals from chromitites of Kempirsai ultramafic massif (the South Urals, Kazakhstan): new data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2019.** Vol. 148. N 2. P. 76–86 (*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., Garuti G., Pushkarev E., Thalhammer O. Origin of platinum group minerals (PGM) inclusions in chromite deposits of the Urals. *Minerals*. **2018**. Vol. 8. N 9. Paper 379.

Zaccarini F., Pushkarev E.V., Garuti G. Platinum group element mineralogy and geochemistry of chromitite of the Kluchevskoy ophiolite complex, central Urals (Russia). *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 33. P. 20–30.

Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Kazakov I. Platinum-Group Minerals and Other Accessory Phases in Chromite Deposits of the Alapaevsk Ophiolite, Central Urals, Russia. *Minerals.* **2016**. Vol. 6. Paper 108.

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.

——— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ———

ШПИНЕЛИДЫ КОНТОЗЕРСКОГО ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ, РОССИЯ)

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

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

> Поступила в редакцию 19.07.2024 После доработки 23.09.2024 Принята к публикации 09.10.2024

В породах Контозерского вулкано-плутонического комплекса установлено шесть минералов надгруппы шпинели: кроме ранее известного здесь магнетита, обнаружены хромит, ульвошпинель, магнезиоферрит, маггемит и титаномаггемит. Магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит связаны между собой постепенными переходами через серию промежуточных составов в соответствии со следующими схемами изоморфных замещений: $Cr^{3+} + Al^{3+} + Mg^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{2+}$ и $Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+}$. Маггемит и титаномаггемит образовались в результате низкотемпературного окисления магнетита и ульвошпинели и, в свою очередь, замещаются гематитом или ассоциацией гематита и анатаза.

Ключевые слова: Контозерский комплекс, хромит, магнетит, ульвошпинель, маггемит

DOI: 10.31857/S0869605524060049, EDN: NWKLOO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты изучения химического состава, морфологии, минеральных ассоциаций и вторичных изменений шпинелидов (под этим термином здесь понимаются минералы надгруппы шпинели) из пород Контозерского вулкано-плутонического комплекса. Согласно последней, принятой в 2018 году Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА), номенклатуре (Bosi et al., 2019), надгруппа шпинели объединяет минералы с общей формулой $AB_{2}X_{4}$, где A и B обозначают катионы (включая вакансии), X – анионы (O²⁻, S²⁻, Se^{2-}). По преобладающему аниону минералы надгруппы шпинели разделяются на группы: оксишпинелей (преобладающий анион – O²⁻), тиошпинелей (S²⁻) и селеношпинелей (Se²⁻). Группа оксишпинелей – самая многочисленная, она включает 33 минеральных вида и, в свою очередь, разделяется на две подгруппы: шпинели $\{A^{2+}(B^{3+}), O_4\}$ и ульвошпинели $\{A^{4+}(B^{2+}), O_4\}$ (Bosi et al., 2019). Многие оксишпинели, такие как магнетит, шпинель и хромит, широко распространены в разнообразных геологических обстановках и являются важными петрогенетическими индикаторами (Ramdohr, 1980; Barnes, Roeder, 2001; Dupuis, Beaudoin, 2011 и др.).

Контозерский вулкано-плутонический комплекс, площадью около 60 км², расположен в северо-восточной части Кольского полуострова между 36°02' и 36°12' восточной долготы и 68°06' и 68°10' северной широты. Комплекс входит в состав Кольской шелочной провинции (Кухаренко и др., 1965; Arzamastsev et al., 2001; Downes et al., 2005), включающей также крупнейшие в мире Хибинский и Ловозерский нефелин-сиенитовые плутоны и многочисленные, но более мелкие, щелочно-ультраосновные с карбонатитами массивы (Ковдорский, Турьего мыса, Вуориярви и др.). Первые данные о коренных выходах интрузий щелочных сиенитов к западу от озера Контозеро были опубликованы В.И. Влодавцом (Влодавец, 1928), который в 1927 году проводил маршрутные исследования в северо-восточной части Кольского полуострова. Позже было установлено, что интрузивные породы дугообразной полосой окаймляют кальдеру диаметром около 8 км, выполненную разнообразными осадочными, пирокластическими и эффузивными породами (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978). По данным А.А. Арзамасцева с коллегами (Арзамасцев и др., 1998), кальдера прослеживается на глубину 5 км, имеет коническое ассиметричное строение. Подводящий канал диаметром 1–2 км расположен в ее восточной части. В разрезе кальдеры выделяют три толщи: нижнюю терригенно-вулканогенную (или авгититовую), среднюю вулканогенную (нефелинит-мелилититовую) и верхнюю карбонатно-терригенную (карбонатитовую) (Кириченко, 1970; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988).

Геологическое строение Контозерского комплекса изучено подробно, тогда как количество исследований, посвященных минералогии этого объекта, относительно невелико (Арзамасцев и др., 1998; Петровский и др., 2011; Arzamastsev, Petrovsky, 2012; Петровский, Савченко, 2014; Петровский, 2016; Kozlov et al., 2020). В частности, мало исследованным остается разнообразие, морфологические особенности и типохимизм шпинелидов. В Контозерском комплексе, по данным И.К. Пятенко и Л.Г. Сапрыкиной (Пятенко, Сапрыкина, 1976), магнетит является широко распространенным акцессорным минералом карбонатитовых лав и туфов карбонатно-терригенной толщи. В более поздней работе этих же авторов (Пятенко, Сапрыкина, 1981) была выделена разновидность карбонатитов с магнетитом. В исследовании И.К. Пятенко и Е.Д. Осокина (Пятенко, Осокин, 1988) отмечены значительные вариации содержаний Ti, Cr и Mn в магнетите из эффузивных карбонатитов и приведено два химических анализа, отвечающих магнетиту, обогащенному хромом и титаном. В работах (Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012) приведено пять химических анализов магнетита, в том числе: четыре анализа магнетита из пикритов и один анализ магнетита из нефелинита. В работе (Петровский и др., 2011) среди интрузивных пород Контозерского комплекса упомянуты магнетит-титанитовые и магнетит-титанит-перовскитовые клинопироксениты с прослоями апатито-магнетитовой руды, но без более подробного описания. В статье Е.Н. Козлова с соавторами (Kozlov et al., 2020) присутствие магнетита в породах Контозерского комплекса подтверждено данными порошковой рентгенографии.

Таким образом, к настоящему времени в породах Контозерского вулкано-плутонического комплекса был известен только магнетит и имелось в общей сложности семь его химических анализов (Пятенко, Осокин, 1988; Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012). Исследования, результаты которых представлены в предлагаемой статье, выявили в породах комплекса гораздо большее разнообразие шпинелидов. Видовое разнообразие этих минералов установлено в соответствии с современными номенклатурными правилами (Bosi et al., 2019), описана их морфология и ассоциации, выявлены закономерности изменения химического состава. Также описаны продукты вторичных изменений шпинелидов и сделаны предположения об условиях их образования.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТОЗЕРСКОГО КОМПЛЕКСА

Геологическое строение Контозерского комплекса и состав слагающих его пород подробно описаны в многочисленных публикациях, охватывающих широкий временной интервал (например, Влодавец, 1928; Петровский, 2016). В данной работе, ввиду ее минералогической направленности, представлен лишь очень краткий геологический обзор.

Вулкано-плутонический Контозерский комплекс (рис. 1, *a*) расположен среди архейских (гранат)-биотитовых гнейсов кольской серии, его возраст определен по палинологическим данным как каменноугольный (Кириченко, 1970), а по данным изотопных исследований составляет 369–381.4 млн. лет (Балаганская и др., 2002; Арзамасцев и др., 2002; Петровский и др., 2011).

Основной объем Контозерского комплекса занимают осадочные, пирокластические и эффузивные породы, заполняющие округлую кальдеру. Полный разрез этих пород разделяют на три толщи (рис. 1, a, δ): нижнюю терригенно-вулканогенную, среднюю вулканогенную и верхнюю карбонатно-терригенную. Переходы между перечисленными толщами постепенные. В составе нижней и средней толщ предшествующими исследователями (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Осокин, 1988) выделено большое разнообразие эффузивных силикатных пород: авгититы, лимбургиты, меймечиты, (щелочные) пикриты, фоидиты, нефелиниты, меланефелиниты, мелилититы, мелилитовые базальты и др. Одной из причин этого многообразия, по-видимому, являются постепенные переходы между породами, сменяющими друг друга в разрезе. На такой непрерывный ряд эффузивов разного состава указывал Л.А. Кириченко в монографии, посвященной геологии и петрологии комплекса (Кириченко, 1970). Он отметил, что «наблюдается непрерывный ряд от авгититов и лимбургитов (нижней толщи – прим. авторов) через мелилитовые базальты и мелилититы до мелилитовых нефелинитов (средней толщи – прим. авт.)». Другими возможными причинами являются скрытокристаллическая структура большинства пород и интенсивные вторичные изменения, что, особенно в ранние периоды исследования комплекса, значительно усложняло диагностику минералов. Недавно проведенные детальные исследования (Арзамасцев и др., 1998; Arzamastsev, Petrovsky, 2012) показали, что мелилит в породах комплекса отсутствует, вместо него породообразующими являются нефелин и полевой шпат.

Кратко обобщая имеющиеся геолого-петрографические данные (Кириченко, 1970; Кухаренко и др., 1971; Бородин, Гладких, 1973; Сапрыкина и др., 1978; Пятенко, Осокин, 1988; Петровский и др., 2011; Петровский, 2016), строение разреза кальдеры можно представить следующим образом. Нижняя и средняя толщи характеризуются силикатным составом эффузивов, а верхняя – карбонатным. Снизу вверх по разрезу кальдеры авгититы постепенно сменяются щелочными базальтами, нефелинитами и фонолитами. В составе нижней толщи доля пирокластических и осадочных пород гораздо выше (отсюда, видимо, ее название – терригенно-вулканогенная): покровы авгититов здесь чередуются с авгититовыми туфами, туффитами, туфопесчаниками, алевролитами и аргиллитами. В составе вышележащей, вулканогенной, толщи также присутствуют вулканогенно-обломочные породы (туфы, туфопесчаники, песчаники и алевролиты), но в подчиненном количестве. Мощность нижней толщи составляет 600-750 м, средней - 700-900 м. Породы средней толщи перекрыты покровами карбонатитовых лав, карбонатитовыми туфами, силикатно-карбонатитовыми туфами, карбонатными песчаниками, алевролитами, известняками и доломитами, относящимися к верхней, карбонатно-терригенной, толще. Общая мощность разнообразных карбонатных пород составляет около 1000 метров. Породы вулканогенной



Рис. 1. Геологическая схема Контозерского вулкано-плутонического комплекса по (Сапрыкина и др., 1978), с упрощениями (*a*) и разрез по линии A-Б (*b*). На разрезе показано положение опорной скважины № 6 (С-6) и поисковой скважины № 7 (С-7), пробуренных Ловозерской ГРП в период с 1970 г. по 1977 г.

и карбонатно-терригенной толщ вскрыты опорной скважиной № 6 (рис. 1, δ), глубина которой составляет 938.2 метра (Сапрыкина и др., 1978).

Интрузивные породы в Контозерском комплексе представлены пироксенитами (мелко- и крупнозернистыми), мельтейгитами, нефелиновыми и щелочными сиенитами (рис. 1). Тела пироксенитов изометричной формы расположены по периферии кальдеры в северной и юго-восточной частях комплекса. Вдоль северо-западного обрамления кальдеры протягивается полоса нефелиновых и щелочных сиенитов, ширина которой варьирует от 400 до 700 метров. В центральной части кальдеры

Fig. 1. Geological scheme of the Kontozero complex after (Saprykina et al., 1978), simplified (*a*) and the cross section along A-B line (δ). The cross section shows the position of wells No 6 (C-6) and No 7 (C-7), drilled by the Lovozero GRP in the period from 1970 to 1977.

расположено штокообразное субвулканическое тело, сложенное сильно измененными пикритовыми порфиритами, карбонатитами, камафоритами, автобрекчиями карбонатитов, альбит-цеолит-анкеритовыми метасоматитами. Субвулканическое тело вскрыто поисковой скважиной № 7 (рис. 1, *б*), глубина которой составляет 298.8 метра (Сапрыкина и др., 1978).

Материалы и методы исследований

Материалом для данного исследования послужили 14 образцов керна опорной скважины № 6 и поисковой скважины № 7 (рис. 1, *б*), пробуренных Ловозерской ГРП при поисковых работах в Контозерской кальдере в период с 1970 по 1977 г. (Сапрыкина и др., 1978 г.), а также 43 образца пород, собранных авторами в ходе полевых работ 2022 г. Ввиду значительной заболоченности территории, в ходе полевых работ 2022 г. образцы были отобраны из старых горных выработок (канав), поскольку именно здесь можно было наблюдать коренные выходы пород комплекса. Расположение канав было взято из отчета Л.Г. Сапрыкиной с коллегами (Сапрыкина и др., 1978 г.)¹.

Для макроскопических исследований пород и минералов использован стереомикроскоп Motic (Motic, Китай), для микроскопических – оптический микроскоп «Альтами Полар 3». Диагностика всех минералов, определение их химического состава, изучение взаимоотношений между минералами выполнено в Геологическом институте КНЦ РАН на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO-1450 (Carl Zeiss Microscopy, Германия), оснащенном рентгеновской энергодисперсионной системой AZtec с детектором ULTIM MAX 100 (OXFORD Instruments, Великобритания). Результаты химического анализа минералов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 1.5-2.0 нА. Рентгеноструктурная диагностика проведена в ГИ КНЦ РАН по порошковым рентгенограммам, полученным фотометодом на УРС-55 («Буревестник», Россия), камера РКД 114.6 мм, 40 kV, 15 mA, Fe-излучение. Диагностика минералов методом спектроскопии комбинационного рассеяния выполнена на спектрометре EnSpectr R532 (ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus ВХ-43 в Горном институте КНЦ РАН. Мощность лазера (с длиной волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение – 5–8 см⁻¹, объектив микроскопа – $20 \times$ (NA 0.4), время экспозиции — 500 мс, число повторений — 20, диаметр лазерного луча – 2 мкм. Статистическая обработка данных о составе минералов выполнена в программе STATISTICA12 (StatSoft).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ПОРОД

Изучены образцы эффузивных пород трех толщ, выполняющих кальдеру: авгититов терригенно-вулканогенной толщи, щелочных базальтов и фонолитов вулканогенной толщи, а также карбонатитовых лав карбонатно-терригенной толщи. Кроме того, исследованы образцы интрузивных (нефелиновых сиенитов), пирокластических (карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов) пород и альбитцеолит-анкеритовых метасоматитов. Ниже приведена их краткая петрографическая характеристика.

Авгититы (рис. 2, *a*) — массивные, черного или черно-зеленого цвета породы с порфировой, реже афировой, структурой. Вкрапленники представлены оливином

¹ Сапрыкина Л.Г., Пантелеймонов В.М., Подурушин В.Ф., Терешков В.Г. Отчет о поисковых работах на апатит и бурении в Контозерской впадине в 1970–77 гг. / Мурманская ГРЭ Ловозерская ГРП; рук. Сапрыкина Л.Г.; исполн.: Пантелеймонов В.М., Подурушин В.Ф., Терешков В.Г. Апатиты, 1978.



Рис. 2. Некоторые характерные типы пород, слагающих Контозерский комплекс.

a — авгитит (образец КТ-33/1). Вкрапленники представлены оливином (на фото — серые) и диопсидом (зеленые); δ — карбонатитовый туф (образец КТ-1/2), состоящий из обломков карбонатитовых лав и зерен карбонатов; a — силикатно-карбонатитовый туф (образец КТ-25/3-1), сложенный обломками силикатных и карбонатных пород и минералов; e — контакт карбонатитовой лавы (вверху слева) и алевролита (внизу справа) (образец КНТ-6/726.0). Фотографии комбинированных шлифов в проходящем свете.

Fig. 2. Rocks of the Kontozero complex.

a – augitite (sample KT-33/1). Phenocrysts are represented by olivine (gray in the photo) and diopside (green); δ – carbonatite tuff (sample KT-1/2), consisting of fragments of carbonatite lavas and carbonate grains; e – silicate-carbonatite tuff (sample KT-25/3-1), composed of fragments of silicate and carbonate rocks and minerals; e – contact of carbonatite lava (top left) and siltstone (bottom right) (sample KNT-6/726.0). Photos of polished thin sections in transmitted light.

 (Fo_{84-90}) и/или диопсидом, основная масса сложена диопсидом, флогопитом, шпинелидами, серпентинизированным вулканическим стеклом. Доля вкрапленников составляет 10–30%, их размер не превышает 3 мм в поперечнике. Акцессорные минералы авгититов – кальцит, титанит, перовскит, нефелин и титансодержащий андрадит, вторичные – серпентин, пентландит, хлорит, мусковит и натролит. Как видно из представленного выше описания авгититов, эти породы авгита не содержат. Название «авгититы» было дано предыдущими исследователями на основании описания шлифов, состав пироксена при этом не изучался (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978). Исследования, выполненные в рамках данной работы, показали, что как вкрапленники, так и микролиты основной массы в авгититах представлены диопсидом, и, видимо, правильнее было бы называть эти породы диопсидитами или же дать им наименования по химическому составу в соответствии с классификацией, рекомендованной подкомиссией по систематике магматических пород Международного союза геологических наук (Igneous rocks.., 2005). Однако в представленной работе мы используем исторически принятое название «авгититы», поскольку подробно не обсуждаем здесь ни состав пироксенов, ни химический состав пород.

Щелочные базальты — массивные, серого или черного цвета породы, структура афировая или порфировая, текстура иногда миндалекаменная. Вкрапленники представлены диопсидом, мелкозернистая масса сложена мелкими кристаллами диопсида, основного плагиоклаза и зернами шпинелидов. Присутствует серпентинизированное и хлоритизированное вулканическое стекло. Доля вкрапленников составляет 10–20%, размер их достигает 4 мм в поперечнике. Миндалины, в случае проявления миндалекаменной текстуры, выполнены цеолитами (обычно анальцимом) и кальцитом. Акцессорными минералами являются фторапатит, титанит, нефелин, а вторичными — натролит, альбит, флогопит, серпентин и хлорит.

Фонолиты — темно-серые или зеленовато-серые породы афировой или порфировой структуры, массивной или флюидальной текстуры. Породообразующими минералами фонолитов являются К-Na полевой шпат и нефелин, а также эгирин-авгит и эгирин. В случае порфировой структуры вкрапленники представлены К-Na полевым шпатом, их доля составляет 10–20% объема породы, размер — до 3 мм в поперечнике. Феррикатофорит, ильменит, титанит, циркон, минералы группы пирохлора, фторапатит и анатаз относятся к акцессорным минералам, а натролит, мусковит и альбит — к вторичным.

Карбонатитовые туфы (рис. 2, δ) — породы серого или темно-серого цвета, обломочной структуры, массивной текстуры. Обломки обычно остроугольные, представлены карбонатитовыми лавами, зернами карбонатов; присутствует небольшая примесь обломков силикатного состава. Силикатно-карбонатитовые туфы (рис. 2, s) отличаются от карбонатитовых туфов более высоким содержанием обломков силикатных пород и/или минералов. Лавы кальцитовых карбонатитов (рис. 2, c) — светлосерые породы брекчиевидной текструры. Макроскопически они мало отличаются от карбонатитовых туфов, а состоят главным образом из мелких лейст кальцита.

Нефелиновые сиениты — среднезернистые породы серого, зеленовато-серого цвета. Структура гипидиоморфнозернистая, текстура массивная. Породообразующими минералами нефелиновых сиенитов являются ортоклаз-пертит, нефелин, эгирин-авгит и эгирин, акцессорными — фторапатит, титанит, шпинелиды, к вторичным относятся мусковит и натролит.

РАСЧЕТ ФОРМУЛ ШПИНЕЛИДОВ И ИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА

В ходе исследования было получено 213 химических анализов шпинелидов из пород Контозерского комплекса. Результаты были пересчитаны на формулы по методике, описанной в монографии А.Г. Булаха с соавторами (Булах и др., 2014, с. 88–90). Эта методика позволяет определить коэффициенты атомов Fe^{2+} и Fe^{3+} в формуле минерала, используя для расчетов результаты электронно-зондовых анализов, где все железо приведено в форме FeO (или Fe_2O_3). Результаты пересчета имеющихся



Рис. 3. Кайма маггемита вокруг магнетита из обломка авгитита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КНТ-6/831.0).

а – изображение в обратно-рассеянных электронах; Ан. 1 и Ан. 2 – точки анализов, представленных в табл. 1 и 2 соответственно; *б* – фото в отраженном свете. Di – диопсид, Phl – флогопит.

Fig. 3. Maghemite rim around magnetite in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-6/831.0).

a - BSE image; an. 1 and an. 2 are points of analyses presented in Tables 1 and 2 respectively; δ – photo in reflected light. Di – diopside; Phl – phlogopite.

анализов на формулы показали, что в 40% образцов (в 79 из 213) почти все железо должно находиться в трехвалентной форме. В качестве примера приведем расчет формул для двух анализов, слагающих промежуточную (анализ 1 на рис. 3, a; таблица 1) и краевую (анализ 2 на рис. 3, a; таблица 2) зоны одного и того же зерна из образца силикатно-карбонатитового туфа КНТ-6/831.0.

В таблице 1 показана последовательность расчета формулы, соответствующей анализу 1 (точка ан. 1 на рис. 3, *a*) на основе суммы катионов, равной 3 и суммы положительных зарядов, равной 8. Полученная формула $Fe^{2+}_{1.00}(Fe^{3+}_{1.76}Ti_{0.11}Fe^{2+}_{0.07}Mn_{0.02}Mg_{0.02}V_{0.01}Al_{0.01})_{\Sigma^{2.00}}O_4$ соответствует магнетиту. По коэффициенту трехвалентного железа в этой формуле можно определить содержание Fe_2O_3 : $Fe_2O_3 = Fe^{3+}$ к.ф. × Общий делитель × Мол. масса Fe_2O_3 / 2 = 1.76 × × 0.4334 × 159.70 / 2 = 60.91 мас. %. Аналогично для двухвалентного железа. С учетом пересчитанных содержаний Fe_2O_3 и FeO сумма анализа составляет 99.67 мас. %.

Исходная (если все железо приведено в виде FeO) сумма анализа краевой зоны зерна (точка ан. 2 на рис. 3, *a*) низкая (89.67 мас. %) и указывает на то, что все железо или его значительная часть находится в трехвалентной форме. Действительно, пересчет этого анализа на формулу на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8 (табл. 2), показал, что сумма, с учетом пересчитанных содержаний Fe_2O_3 и FeO, низкая и составляет 95.49 мас. %.

| Таблица 1 | . Расчет | формулы | шпинелида | (анализ | 1 на | рис. 3, | а) на | основе | суммы | катионов, |
|-----------|----------|----------|--------------|-----------|------|---------|-------|--------|-------|-----------|
| равной 3, | и суммы | положите | льных зарядо | ов, равно | й8 | | | | | |

Table 1. Calculation of the formula of the spinel supergroup mineral (analysis 1 in Fig. 3, a) (A + B = 3, O = 4)

| Konijo- | | Mo- | Мо- леку- | Атом колич | иное іество | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------------|---------------------------|---------------|----------------|------|-------|------|-------|
| нент | Mac. % | лярная масса | лярное коли- чество | Катион | Анион | К.ф. | Заряд | К.ф. | Заряд |
| TiO ₂ | 3.87 | 79.90 | 0.0484 | 0.0484 | 0.0969 | 0.11 | 0.44+ | 0.11 | 0.44+ |
| Al_2O_3 | 0.24 | 101.94 | 0.0024 | 0.0047 | 0.0071 | 0.01 | 0.03+ | 0.01 | 0.03+ |
| V ₂ O ₃ | 0.31 | 149.88 | 0.0021 | 0.0041 | 0.0062 | 0.01 | 0.03+ | 0.01 | 0.03+ |
| FeO* | 88.01 | 71.85 | 1.2249 | 1.2249 | 1.2249 | 2.83 | 5.66+ | - | _ |
| MnO | 0.66 | 70.94 | 0.0093 | 0.0093 | 0.0093 | 0.02 | 0.04+ | 0.02 | 0.04+ |
| MgO | 0.36 | 40.32 | 0.0089 | 0.0089 | 0.0089 | 0.02 | 0.04+ | 0.02 | 0.04+ |
| Сумма | 93.45 | - | _ | 1.3003 | - | _ | 6.24+ | - | _ |
| FeO | 33.32 | 71.85 | 0.4637 | 0.4637 | | | | 1.07 | 2.14+ |
| Fe ₂ O ₃ | 60.91 | 159.70 | 0.3806 | 0.7612 | | _ | | 1.76 | 5.28+ |
| Сумма | 99.67 | | | | _ | | | | 8.00+ |

Примечание. Общий делитель 1.3003/3 = 0.4334; FeO* = FeO + Fe₂O₃.

Таблица 2. Расчет формулы шпинелида (анализ 2 на рис. 3, *a*) на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8

| Table 2. | Calculation | of the | formula | of the | spinel | supergroup | mineral | (analysis | 2 in | Fig. | 3, | <i>a</i>) |
|----------|-------------|--------|---------|--------|--------|------------|---------|-----------|------|------|----|------------|
| (A + B = | 3, O = 4) | | | | | | | | | | | |

| Компо- нент | Mac. % | Мо- леку- лярная масса | Мо- леку- лярное коли- чество | Атомное количество | | | | | |
|--------------------------------|--------|---------------------------------|---|-----------------------|--------|------|-------|-------|-------|
| | | | | Катион | Анион | К.ф. | Заряд | К.ф. | Заряд |
| SiO ₂ | 0.48 | 60.09 | 0.0080 | 0.0080 | 0.0160 | 0.02 | 0.08+ | 0.02 | 0.08+ |
| TiO ₂ | 2.63 | 79.90 | 0.0329 | 0.0329 | 0.0658 | 0.08 | 0.32+ | 0.08 | 0.32+ |
| Al ₂ O ₃ | 0.28 | 101.94 | 0.0027 | 0.0055 | 0.0082 | 0.01 | 0.03+ | 0.01 | 0.03+ |
| V_2O_3 | 0.30 | 149.88 | 0.0020 | 0.0040 | 0.0060 | 0.01 | 0.03+ | 0.01 | 0.03+ |
| FeO* | 85.86 | 71.85 | 1.1950 | 1.1950 | 1.1950 | 2.87 | 5.74+ | _ | |
| MnO | 0.12 | 70.94 | 0.0017 | 0.0017 | 0.0017 | 0.01 | 0.02+ | 0.01 | 0.02+ |
| Сумма | 89.67 | _ | | 1.2471 | _ | | 6.22+ | _ | |
| FeO | 32.26 | 71.85 | 0.4490 | 0.4490 | - 1.0 | | | 1.08 | 2.16+ |
| Fe ₂ O ₃ | 59.42 | 159.70 | 0.3721 | 0.7442 | | | | 1.79 | 5.37+ |
| Сумма | 95.49 | _ | | | | | | 8.01+ | |

Примечание. Общий делитель 1.2471/3 = 0.4157; FeO* = FeO + Fe₂O₃.

Таблица 3. Расчет формулы шпинелида (анализ 2 на рис. 3, *a*) на основе суммы положительных зарядов, равной 8.

| Компо- нент | Mac. % | Молеку- лярная масса | Молеку- лярное количе- ство | Атомное к | оличество | | Заряд | |
|--------------------------------|--------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|------|-------|--|
| | | | | Катион | Анион | К.ф. | | |
| SiO ₂ | 0.48 | 60.09 | 0.0080 | 0.0080 | 0.0160 | 0.02 | 0.08+ | |
| TiO ₂ | 2.63 | 79.90 | 0.0329 | 0.0329 | 0.0658 | 0.07 | 0.28+ | |
| Al_2O_3 | 0.28 | 101.94 | 0.0027 | 0.0055 | 0.0082 | 0.01 | 0.03+ | |
| V_2O_3 | 0.30 | 149.88 | 0.0020 | 0.0040 | 0.0060 | 0.01 | 0.03+ | |
| Fe ₂ O ₃ | 95.42 | 159.7 | 0.5975 | 1.1950 | 1.7925 | 2.53 | 7.59+ | |
| MnO | 0.12 | 70.94 | 0.0017 | 0.0017 | 0.0017 | 0.00 | 0.00+ | |
| Сумма | тмма 99.23 — | | | | 1.8902 | 2.64 | 8.00+ | |

Table 3. Calculation of the formula of the spinel supergroup mineral (analysis 2 in Fig. 3, a) (O = 4)

Примечание. Общий делитель 1.8902/4 = 0.4726.

Если принять, что все железо находится в трехвалентной форме, и рассчитать формулу на основе суммы положительных зарядов, равной 8, или O = 4 (табл. 3), то суммарное содержание катионов составит 2.64, а формула минерала приобретет вид $(Fe^{3+}_{0.64}\square_{0.36})_{\Sigma 1.00}(Fe^{3+}_{1.89}Ti_{0.07}Si_{0.02}V_{0.01}Al_{0.01})_{\Sigma 2.00}O_4$ (\square – вакансия) и будет соответствовать магтемиту.

Присутствие маггемита [(Fe³⁺_{0.67} $\square_{0.33}$)Fe³⁺₂O₄ или γ -Fe₂O₃], подтверждено оптическими исследованиями (рис. 3, δ): в отраженном свете минерал изотропен, цвет – светло-серый с голубоватым оттенком, по отражению близок к магнетиту (Справочник-определитель.., 1988). Кроме того, маггемит диагностирован по данным порошковой рентгенографии: минерал относится к надгруппе шпинели и его межплоскостные расстояния (*d*, Å) соответствуют маггемиту. В качестве примера в табл. 4 приведены химический состав и данные рентгенографии одного и того же зерна из образца брекчии (КНТ-51a/07). Эмпирическая формула этого минерала (Fe³⁺_{2.43}Ti_{0.09}Mg_{0.07}Mn_{0.02}Si_{0.01}V_{0.01}Al_{0.01} $\square_{0.35}$)_{Σ3.00}O₄ (O = 4), как и рентгенограмма порошка, соответствуют маггемиту.

В соответствии с полученными химическими составами изученные шпинелиды были разделены на две серии под условными названиями «неизмененные» и «окисленные». Составы (всего их 134), отвечающие «неизмененным» шпинелидам, были пересчитаны на формулы на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8.

«Окисленные» разновидности, составы которых отвечают магтемиту и титаномагтемиту, были сначала дополнительно диагностированы по оптическим характеристикам в отраженном свете и данным порошковой рентгенографии. Оптические исследования выполнены для всех исследованных зерен, рентгеновские данные были получены только для наиболее крупных из них. В отраженном свете маггемит и титаномаггемит изотропны, цвет — голубовато-серый до голубовато-белого, по отражению близки к магнетиту (Справочник-определитель.., 1988). Составы «окисленных» разновидностей были пересчитаны на формулы на основе суммы положительных зарядов, равной 8, в предположении, что все железо находится в трехвалентной форме. Следует отметить, что химические анализы, отвечающие

| Таблица 4. Химический состав (| и данные | порошковой | рентгенографии | (2) | ДЛЯ | зерна |
|---------------------------------|------------------------------|------------|----------------|-----|-----|-------|
| маггемита (образец КНТ-51а/07). | | | | | | |

| 1 | | 2 | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------|-----------------------------|------------------|---------------------------------|-----|-------------------------|-----|--------------|----|--|
| Компо- нент | Mac. % | Образец КНТ-51а/07 | | Магтемит ICDD 00-039-1346 | | Магнетит ICDD 19-629 | | | | |
| | | $d_{{}_{\rm ИЗM}},{ m \AA}$ | I _{изм} | <i>d</i> , Å | Ι | <i>d</i> , Å | Ι | <i>d</i> , Å | Ι | |
| SiO ₂ | 0.40 | 2.958 | 80 | 2.958 | 35 | 4.852 | 8 | 1.122 | 4 | |
| TiO ₂ | 3.48 | 2.524 | 100 | 2.518 | 100 | 2.967 | 30 | 1.093 | 12 | |
| Al_2O_3 | 0.17 | 2.089 | 80 | 2.089 | 16 | 2.532 | 100 | 1.050 | 6 | |
| V_2O_3 | 0.54 | 1.610 | 70 | 1.704 | 10 | 2.424 | 8 | 0.990 | 2 | |
| Fe ₂ O ₃ | 94.00 | 1.478 | 90 | 1.607 | 24 | 2.099 | 20 | 0.969 | 6 | |
| MgO | 1.47 | 1.275 | 50 | 1.476 | 34 | 1.715 | 10 | 0.963 | 4 | |
| CaO | 0.06 | 1.090 | 70 | - | _ | 1.616 | 30 | 0.939 | 4 | |
| MnO | 0.77 | | | | | 1.484 | 40 | 0.895 | 2 | |
| ZnO | 0.35 | | - | _ | | 1.419 | 2 | 0.880 | 6 | |
| Сумма | 101.24 | | | | | 1.328 | 4 | 0.857 | 8 | |
| | | | | | | | 10 | 0.823 | 4 | |
| - | | | | | | | 4 | 0.812 | 6 | |
| | | | | | | | 2 | _ | | |

Table 4. Composition (1) and powder X-ray diffraction data (2) for maghemite (sample KNT-51a/07).

Примечание. ICDD – International Centre for Diffraction Data (Международный центр дифракционных данных).

маггемиту и титаномаггемиту, имеют низкую исходную сумму компонентов (в среднем 93 мас. %), поэтому пересчет таких анализов на формулы на основе суммы катионов, равной 3, и суммы положительных зарядов, равной 8, с учетом рассчитанных содержаний Fe_2O_3 и FeO дает сумму анализа ниже 97 мас. %.

После расчета формул минеральные виды были определены в соответствии с номенклатурой, представленной в работе (Bosi et al., 2019). Все химические составы минералов рассматриваемой группы собраны в электронном приложении https:// disk.yandex.ru/i/C8gEbJ34eYhMwg, в тексте статьи приведены только наиболее представительные из них.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ШПИНЕЛИДОВ

Общие закономерности химического состава. Химический состав шпинелидов «неизмененной» серии варьирует широко, однако главными компонентами всегда являются железо, хром и титан, характерными примесями – Mg, Al, Ca, V, относительно редко встречающимися примесями – Si, Mn, Zn и Ni. Большинство составов, согласно номенклатуре минералов надгруппы шпинели (Bosi et al., 2019), соответствуют магнетиту, менее широко представлены хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит.

Для выявления закономерностей изменения составов шпинелидов «неизмененной» серии был применен факторный анализ (Белонин и др., 1982). На рис. 4, *а* представлены результаты факторного анализа данных о составе (коэффициенты в формулах, к.ф.) «неизмененных» шпинелидов. Фактор F1, наибольший по вкладу (34%),



Рис. 4. Закономерности изменения химического состава «неизмененных» шпинелидов из пород Контозерского комплекса.

a — результаты факторного анализа данных о составе (к.ф.) «неизмененных» шпинелидов. Поля, ограниченные пунктирными линиями, объединяют точки, отвечающие хромиту, ульвошпинели и магнезиоферриту. Например, магнезиоферриту отвечают только два анализа — из образцов КТ-6/6-1 и КТ-25/3-1; они подписаны на рисунке. Остальные точки соответствуют магнетиту; δ — две основные схемы изоморфных замещений, выявленные на основании результатов факторного анализа; a, a — корреляции элементов при изоморфных замещениях в «неизмененных» шпинелидах.

Fig. 4. Chemical composition of "unaltered" spinel supergroup minerals from rocks of the Kontozero complex.

a – results of the factor analysis of data on the composition (*apfu*) of "unchanged" spinel supergroup minerals. Fields delineated by dotted lines unite points corresponding to chromite, ulvöspinel and magnesioferrite. For example, only two analyses (KT-6/6-1 and KT-25/3-1) correspond to magnesioferrite. The remaining points correspond to magnetite; δ – two main substitution schemes revealed on the basis of the results of the factor analysis; e, e – correlations of elements in chemical composition of "unchanged" spinel supergroup minerals. имеет значимые положительные факторные нагрузки на Fe³⁺ (0.677), Fe²⁺ (0.815), V (0.731) и отрицательные факторные нагрузки на Al (-0.808), Cr (-0.837) и Mg (-0.862). Таким образом, фактор F1 указывает на антагонизм Fe³⁺, Fe²⁺, V и Al, Cr, Mg, отражая изоморфное замещение по схеме (рис. 4, δ):

$$Cr^{3+} + Al^{3+} + Mg^{2+} \leftrightarrow 2(Fe^{3+}, V) + Fe^{2+}.$$
 (1)

Фактор F2 (вклад 18%) имеет значимые положительные нагрузки на Ti (0.766), Fe²⁺ (0.520) и отрицательные нагрузки на – Fe³⁺ (-0.644). Это указывает на изоморфное замещение по схеме (рис. 4, δ):

$$\mathrm{Ti}^{4+} + \mathrm{Fe}^{2+} \leftrightarrow 2\mathrm{Fe}^{3+}.$$
 (2)

На рис. 4, *а* точки, отвечающие составам изученных минералов, не образуют изолированных полей и демонстрируют постепенные переходы от магнетита, через обогащенный титаном, хромом и магнием магнетит к ульвошпинели, хромиту и магнезиоферриту.

Изоморфная схема (1) проиллюстрирована на рис. 4, *в*, где показана корреляция между суммарным содержанием хрома, алюминия и магния с одной стороны и содержанием двух- и трехвалентного железа – с другой. Однако, видимо, изоморфная схема (1) реализуется не самостоятельно, а одновременно со схемой (2). Действительно, если объединить эти две схемы: $Cr^3 + Al^{3+} + Mg^{2+} + Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 4Fe^{3+} + Fe^{2+}$ и построить график корреляции между суммарным содержанием компонентов в левой и правой части, то коэффициент корреляции (r^2) будет очень близок к единице (рис. 4, e).

В «неизмененных» шпинелидах из авгититов, карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов наблюдается повышенное содержание хрома, магния и алюминия (рис. 4, *a*), т.е. преимущественно реализуется схема (1). Напротив, в шпинелидах из щелочных базальтов, нефелиновых сиенитов и карбонатитовых лав увеличено содержание титана, т.е. доминирует схема (2).

Магнетит. Магнетит является наиболее распространенным минералом надгруппы шпинели в породах Контозерского комплекса. В авгититах магнетит образует мелкие (до 30 мкм в поперечнике) кубического облика или неправильной формы однородные зерна в основной массе породы и гораздо более крупные (до 1 мм в поперечнике) ксеноморфные зерна, содержащие включения диопсида и серпентина (серпентинизированного вулканического стекла?) (рис. 5, *a*). Такие крупные зерна, как правило, зональны по составу: их центральные части обогащены хромом, а края — титаном (рис. 5, *a*; табл. 5, ан. 1 и 2).

В авгититах, кроме того, магнетит слагает центральные части зональных сегрегаций в ассоциации с перовскитом, титанитом и андрадитом (рис. 5, δ). В щелочных базальтах магнетит рассеян в виде мельчайших гомогенных зерен в основной массе породы и, кроме того, образует относительно крупные хорошо образованные кристаллы размером до 0.5 мм в поперечнике, содержащие ламели ильменита (рис. 5, δ). Некоторые из кристаллов с ильменитовыми ламелями находятся внутри вкрапленников диопсида. В изученных образцах фонолитов магнетит не обнаружен, в этих породах широко распространен ильменит. В нефелиновых сиенитах магнетит является характерным акцессорным минералом, образует мелкие (до 100 мкм в поперечнике) гомогенные зерна неправильной формы и встречается, как правило, в ассоциации с титанитом и флогопитом (рис. 5, ϵ). В карбонатитовых лавах магнетит в качестве акцессорного минерала образует мелкие однородные зерна неправильной формы или кристаллы кубического облика. В карбонатитовых туфах встречаются зональные скелетные кристаллы магнетита, центральная часть которых обогащена хромом (рис.



Рис. 5. Морфология и минеральные ассоциации магнетита в породах Контозерского комплекса.

a – зональное зерно магнетита в авгитите (образец КТ-28/2). В центральной части зерна находятся расплавные включения, состоящие из диопсида и серпентина; δ – магнетит, окруженный перовскитом и титанитом в авгитите (образец КТ-33/1а); s – магнетит с решеткой ильменита в щелочном базальте (образец КТ-22/1); z – магнетит в нефелиновом сиените (образец КТ-27/5-1). Adr – андрадит, Afs – K-Na полевой шпат, Di – диопсид, Ilm – ильменит, Mag – магнетит (в том числе Mag(Cr) – магнетит, обогащенный титаном), Nph – нефелин, Phl – флогопит, Prv – перовскит, Tmgh – титаномаггемит, Ttn – титанит. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 5. Morphology and mineral assemblages of magnetite from rocks of the Kontozero complex.

a – zonal magnetite grain in augitite (sample KT-28/2). There are melt inclusions consisting of diopside and serpentine in the core; δ – magnetite surrounded by perovskite and titanite in augitite (sample KT-33/1a); a – magnetite with ilmenite lamellae in alkali basalt (sample KT-22/1); a – magnetite in nepheline syenite (sample KT-27/5-1). Adr – andradite, Afs – K-Na feldspar, Di – diopside, Ilm – ilmenite, Mag – magnetite, Mag(Cr) – Cr-rich magnetite, Mag(Ti) – Ti-rich magnetite, Nph – nepheline, Phl – phlogopite, Prv – perovskite, Tmgh – titanomaghemite, Ttn – titanite. BSE images.

6, e-e, табл. 5, ан. 9 и 10). Однако обычно и в карбонатитовых и в силикатно-карбонатитовых туфах магнетит сохраняется только в центральных частях зерен, а по их периферии развивается маггемит (рис. 6, a-6, табл. 5, ан. 8 и табл. 6, ан. 8) или титаномаггемит.
| Таблица | 5. | Репрезентативные химические анализы магнетита (| мас. | % |) |
|---------|----|---|------|---|---|
|---------|----|---|------|---|---|

| Анализ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|--|--|--|--|---|---|--|---|
| Обра- зец | KT- | 28/2 | KT- 33/1a | KT- 22/1 | KT- 27/5-1 | KHT- 6/726.0 | KT- 36/2 | KT-6/5 | KHT- | 51/07 |
| Поро- да | Ą | Авгититы | | Ще- лоч- ной ба- зальт | Не- фе- лино- вый сие- нит | Карбон | атиты | Карбо- нати- товый туф | Силик карбона [,] ту | атно- гитовый ф |
| Пози- ция | Mag(Cr) на рис. 5, <i>a</i> | Mag(Ti) на рис. 5, <i>a</i> | Маg на рис. 5, б | Mag на рис. 5, <i>в</i> | Mag на рис. 5, <i>г</i> | I | I | Mag(Ti) на рис. 6, б | Mag(Cr) на рис. 6, <i>в</i> | Мад на рис. 6, <i>в</i> |
| SiO ₂ | | H.y.o | | 1.69 | | | H.y.o | | | 1.55 |
| TiO ₂ | 6.67 | 14.62 | 4.74 | 3.61 | 6.38 | 3.38 | 12.90 | 10.42 | 10.04 | 6.85 |
| Al ₂ O ₃ | 4.82 | 3.76 | 0.29 | 0.85 | H.y.o | 0.69 | 0.88 | 3.43 | 3.83 | 1.12 |
| Cr ₂ O ₃ | 24.72 | 4.33 | | | H.y.o | | | 15.63 | 21.20 | H.y.o |
| V ₂ O ₃ | H.y.o | 0.31 | 0.22 | 0.21 | 0.60 | 0.31 | 0.43 | 0.22 | 0.23 | 0.13 |
| Fe ₂ O ₃ | 31.04 | 32.96 | 58.69 | 55.60 | 55.75 | 62.68 | 43.87 | 29.35 | 23.88 | 50.07 |
| FeO pacy | 24.96 | 40.53 | 32.46 | 35.54 | 35.63 | 29.68 | 38.91 | 40.32 | 38.01 | 37.39 |
| MnO | H.y.o | 1.44 | 1.02 | 0.32 | 0.98 | 2.16 | 1.46 | | H.y.o | |
| MgO | 8.91 | 2.02 | 0.77 | Н. | y.o | 1.71 | 1.74 | H. | y.o | 0.74 |
| CaO | H.y.o | 0.12 | 0.29 | 0.12 | H. | y.o | 0.21 | H.y.o | 0.08 | 0.22 |
| ZnO | | H.y.o | | 0.26 | 0.25 | H.y | /.0 | 1.46 | 3.98 | 0.25 |
| NiO | 0.21 | 0.24 | | | H.y.o | | | 0.26 | H.y.o | 0.20 |
| Сумма | 101.33 | 100.33 | | | | | | | | |
| | | 100.55 | 98.48 | 98.20 | 99.59 | 100.61 | 100.40 | 101.09 | 101.25 | 98.52 |
| | | Ke | 98.48 ээффиц | 98.20 иенты в | 99.59 форму. | 100.61 ле (<i>A</i> + <i>E</i> | 100.40 B = 3, O | 101.09 = 4) | 101.25 | 98.52 |
| Si | | | 98.48 ээффиц | 98.20 иенты в 0.065 | 99.59 форму. | 100.61 пе (A + B | 100.40 8 = 3, O - | 101.09 = 4) | 101.25 | 98.52 0.059 |
| Si Ti | 0.171 | - 0.401 | 98.48 ээффиц 0.138 | 98.20 иенты е 0.065 0.105 | 99.59 форму. 0.184 | $\frac{100.61}{\text{ne} (A + E)}$ 0.095 | 100.40 B = 3, O - 0.361 | 101.09 = 4) 0.288 | 0.277 | 98.52 0.059 0.196 |
| Si Ti Al | 0.171 0.194 | - 0.401 0.161 | 98.48 ээффиц 0.138 0.013 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 | 99.59 формул 0.184 - | $\frac{100.61}{\text{ne} (A + E)}$ $\frac{0.095}{0.031}$ | $100.40 \\ B = 3, O \\ - \\ 0.361 \\ 0.039$ | $ \begin{array}{r} 101.09 \\ = 4) \\ \hline 0.288 \\ 0.149 \end{array} $ | 101.25 0.277 0.166 | 98.52 0.059 0.196 0.050 |
| Si Ti Al Cr | 0.171 0.194 0.667 | | 98.48 ээффиц 0.138 0.013 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 | 99.59 формул 0.184 – – | $\frac{100.61}{\text{ne} (A + E)}$ $\frac{0.095}{0.031}$ | 100.40 B = 3, O - 0.361 0.039 | $ \begin{array}{r} 101.09 \\ = 4) \\ \hline 0.288 \\ 0.149 \\ 0.455 \end{array} $ | 0.277 0.166 0.615 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - |
| Si Ti Al Cr V | 0.171 0.194 0.667 | | 98.48 ээффиц 0.138 0.013 0.007 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 | 99.59 • форму. 0.184 - - 0.018 | 100.61 ne (A + E 0.095 0.031 0.009 | 100.40 3 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 |
| Si Ti Al Cr V Fe ³⁺ | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 | | 98.48 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 | 99.59 • формул 0.184 - - 0.018 1.613 | 100.61 ne (A + E 0.095 0.031 0.009 1.769 | 100.40 3 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 |
| $\begin{tabular}{c c} Si \\ \hline Ti \\ Al \\ \hline Cr \\ V \\ \hline V \\ \hline Fe^{3+} \\ \hline Fe^{2+} \end{tabular}$ | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 | | 98.48 ээффиц 0.138 0.013 0.007 1.705 1.048 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 | 99.59 • форму. 0.184 - 0.018 1.613 1.145 | $ \begin{array}{r} 100.61 \\ \text{me} (A + E) \\ \hline 0.095 \\ 0.031 \\ \hline 0.009 \\ 1.769 \\ 0.931 \\ \end{array} $ | 100.40 B = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 1.241 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 |
| Si Ti Al Cr V Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mn | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 - | | 98.48 рэффиц 0.138 0.013 0.007 1.705 1.048 0.033 | 98.20 иенты е 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 0.010 | 99.59 • форму: 0.184 - 0.018 1.613 1.145 0.032 | $ \begin{array}{r} 100.61 \\ \text{me} (A + E) \\ \hline 0.095 \\ 0.031 \\ \hline 0.009 \\ 1.769 \\ 0.931 \\ 0.069 \\ \end{array} $ | 100.40 2 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 0.046 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 1.241 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 - | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 |
| Si Ti Al Cr V Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mn Mg | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 - 0.453 | - 0.401 0.161 0.125 0.009 0.904 1.235 0.044 0.110 | 98.48 рэффиц 0.138 0.013 0.007 1.705 1.048 0.033 0.044 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 0.010 | 99.59 • \$\phi \circ \ci | $ \begin{array}{r} 100.61\\ \text{me} (A + E)\\ \hline 0.095\\ 0.031\\ \hline 0.009\\ 1.769\\ 0.931\\ 0.069\\ 0.096\\ \end{array} $ | 100.40 2 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 0.046 0.096 | $ \begin{array}{r} 101.09\\ = 4)\\ \hline 0.288\\ 0.149\\ 0.455\\ \hline 0.006\\ 0.813\\ 1.241\\ \hline \end{array} $ | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 - | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 0.042 |
| | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 - 0.453 - | IO0.33 K0 0.401 0.161 0.125 0.009 0.904 1.235 0.044 0.110 0.005 | 98.48 0.138 0.013 0.007 1.705 1.048 0.033 0.044 0.012 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 0.010 | 99.59 • \$\phi \circ \ci | $ \begin{array}{c} 100.61\\ \text{me} (A + E)\\ \hline 0.095\\ 0.031\\ \hline 0.009\\ 1.769\\ 0.931\\ 0.069\\ \hline 0.096\\ \hline -\end{array} $ | 100.40 3 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 0.046 0.096 0.008 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 1.241 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 - - 0.003 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 0.042 0.009 |
| Si Ti Al Cr V Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mn Mg Ca Zn | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 - 0.453 - | IO0.33 Ka 0.401 0.161 0.125 0.009 0.904 1.235 0.044 0.110 0.005 | 98.48 0.138 0.013 0.007 1.705 1.048 0.033 0.044 0.012 | 98.20 иенты в 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 0.010 - 0.005 0.007 | 99.59 • \$\phi opmys 0.184 - 0.018 1.613 1.145 0.032 - 0.007 | 100.61 ne (A + E 0.095 0.031 0.009 1.769 0.931 0.069 0.096 - | 100.40 3 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 0.046 0.096 0.008 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 1.241 - 0.040 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 - - 0.003 0.108 | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 0.042 0.009 0.007 |
| Si Ti Al Cr V Fe ³⁺ Fe ²⁺ Mn Mg Ca Zn Ni | 0.171 0.194 0.667 - 0.797 0.712 - 0.453 - 0.453 - | IO0.33 Ka 0.401 0.161 0.125 0.009 0.904 1.235 0.044 0.110 0.005 - 0.007 | 98.48 | 98.20 иенты F 0.065 0.105 0.039 0.006 1.615 1.147 0.010 - 0.005 0.007 | 99.59 • \$\phi op My. • \$\phi | 100.61 ne (A + E 0.095 0.031 0.009 1.769 0.931 0.069 0.096 - | 100.40 2 = 3, O - 0.361 0.039 0.013 1.227 1.210 0.046 0.096 0.008 | 101.09 = 4) 0.288 0.149 0.455 0.006 0.813 1.241 - 0.040 0.008 | 101.25 0.277 0.166 0.615 0.007 0.659 1.166 - 0.003 0.108 - | 98.52 0.059 0.196 0.050 - 0.004 1.435 1.191 0.042 0.009 0.007 0.006 |

| Table 5. Representative chemical analyses of magnetite (wt % | Table 5. | Representative chemical analyses of magnetite (| wt % |
|---|----------|---|------|
|---|----------|---|------|

Примечание. Fe₂O_{3pacy} и FeO_{pacy} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле; H.y.o. – ниже уровня определения.

Химический состав магнетита варьирует в очень широких пределах (рис. 4, табл. 5), для него характерно обогащение хромом, вплоть до составов, пограничных с хромитом (ан. 1, табл. 5), а также титаном (ан. 2 и 7, табл. 5), вплоть до составов, близких к границе с ульвошпинелью. Также магнетит может быть обогащен титаном и хромом одновременно (например, ан. 8, табл. 5).

Маггемитизация (образование маггемита по магнетиту) магнетита наиболее широко проявлена в карбонатсодержащих пирокластических породах: карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфах. В этих породах часто все зерна магнетита, в том числе и довольно крупные, полностью превращены в маггемит. В табл. 6 попарно (ан. 1–2, 3–4 и 5–6) приведены химические составы магнетита и маггемита из одних и тех же зерен, где магнетит все же сохранился в виде реликтов. В авгититах, щелочных базальтах и нефелиновых сиенитах маггемитизацией затронуты обычно краевые части крупных кристаллов и только мелкие зерна превращены в маггемит полностью.

Магтемит, титаномагтемит и ассоциирующие минералы. Магтемит – второй по распространенности после магнетита шпинелид в породах Контозерского комплекса; титаномаггемит распространен менее широко. Зерна маггемита и титаномаггемита, как правило, содержат многочисленные поры и мельчайшие ветвящиеся трещины, часто заполненные разнообразными карбонатами – кальцитом, доломитом, анкеритом, сидеритом (рис. 6, a-6; рис. 7, a-e). Для маггемита и титаномаггемита также характерна ассоциация с анатазом – мелкие зерна этого минерала создают ореолы вокруг выделений маггемита и титаномаггемита (рис. 6, a), находятся в срастаниях ними (рис. 7, a) или располагаются внутри вместе с разнообразными карбонатами (рис. 7, δ , e). Анатаз диагностирован по химическому составу и по спектрам комбинационного рассеяния. Состав (n = 4, мас. %): TiO₂ 99.09–99.87, Fe₂O₃ 0.00–0.44, Nb₂O₅ 0.00–0.27, сумма 99.80–100.12 соответствует формуле TiO₂. Положения наиболее интенсивных пиков на спектре комбинационного рассеяния (146, 199, 397, 515, 640 см⁻¹) соответствуют анатазу (https://rruff.info; RRUFF ID: R060277.3).

Появление анатаза всегда сопровождается образованием вокруг выделений (титано)маггемита очень тонкой (до 10 мкм шириной) каймы гематита (?) (рис. 7, ∂). Гематит здесь указан под вопросом, поскольку полной диагностики этого минерала, ввиду малых размеров его выделений, выполнить не удалось. В отраженном свете минерал светло-коричневый, отчетливо анизотропен. Химический состав гематита (?) (n = 3, мас. %): Fe₂O₃98.86–99.21, TiO₂0.69–0.94, Al₂O₃0.00–0.37, Cr₂O₃0.00–0.19, V₂O₃0.27–0.48, MgO 0.00–0.26, CaO 0.10–0.47, NiO 0.00–0.31, сумма 100.30–101.10 соответствует формуле (Fe_{1.95-1.96}Ti_{0.01-0.02}Al_{0.00-0.01}Mg_{0.00-0.01}Ni_{0.00-0.01}Ni_{0.00-0.01}N_{0.00}N_{0.00-0.01}N_{0.00-0.01}N_{0.00-0.01}N_{0.0}

В щелочных базальтах и авгититах титаномаггемит образует мелкие ксеноморфные зерна в основной массе породы (рис. 7, e). Отметим, что в исследованных образцах маггемит довольно часто образует каймы вокруг магнетита (например, рис. 3; рис. 6, a, δ), однако титаномаггемит всегда встречается самостоятельно (например, рис. 7, δ). Репрезентативные анализы маггемита представлены в табл. 6, а титаномаггемита — в табл. 7.

Ульвошпинель. Ульвошпинель — относительно редкий минерал изученных пород. Он обнаружен только в одном образце авгитита (рис. 8, *a*, *б*). Ульвошпинель здесь образует мелкие (размером до 60 мкм в поперечнике) ксеноморфные, иногда скелетные, зерна в мелкозернистой массе (рис. 8, *a*) или слагает каймы вокруг зерен магнетита, обогащенного хромом (рис. 8, *б*). Химические анализы ульвошпинели представлены в табл. 8 (ан. 1–3). Для этого минерала характерны примеси алюминия (Al₂O₃до 2.74 мас. %), хрома (Cr₂O₃до 2.56 мас. %), магния (MgO до 1.37 мас. %) и марганца (MnO до 1.92 мас. %).

| Анализ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|
| Мине- рал | Магне- тит | Магге- мит | Маг- нетит | Магге- мит | Маг- нетит | Магге- мит | Магге- мит | Маг- гемит | Маг- гемит | Магге- мит |
| Обра- зец | KOHT- 2/07 | KOHT- 2/07 | KT- 32/1 | KT- 32/1 | KT- 32/1 | KT- 32/1 | KHT- 6/860.0 | KT-6/5 | KT-6/1 | KHT- 6/561.6 |
| Порода | | Сили | ікатно-к | арбонати | итовые ту | уфы | | Карбон | атитовь | ие туфы |
| Пози- ция | Центр | Край | Центр | Край | Центр | Край | _ | Рис. 6, б | - | _ |
| SiO ₂ | H.y.o | 1.16 | H.y.o | 0.54 | H.y.o | 0.48 | 2.67 | 2.48 | 0.44 | 2.18 |
| TiO ₂ | 8.78 | 7.21 | 3.16 | 2.61 | 3.87 | 2.63 | 8.86 | 2.16 | 7.17 | 3.57 |
| Al ₂ O ₃ | 2.64 | 1.33 | 0.34 | 0.30 | 0.24 | 0.28 | 0.53 | 0.81 | 0.74 | 1.08 |
| Cr ₂ O ₃ | Н. | y.o | 0.05 | 0.06 | | H.y.o | | 6.99 | 7.62 | H.y.o |
| V ₂ O ₃ | 0.28 | 0.28 | 0.34 | 0.30 | 0.31 | 0.30 | H.y.o | 0.19 | 0.15 | 0.60 |
| Fe ₂ O ₃ * | 50.65 | 84.66 | 61.64 | 95.74 | 60.78 | 95.42 | 87.94 | 85.44 | 81.95 | 90.87 |
| FeO** | 32.16 | - | 33.76 | - | 33.31 | | | _ | | |
| MnO | 1.04 | 2.40 | Ш | | 0.66 | 0.12 | H.y.o | п | | 0.47 |
| MgO | 4.13 | 3.34 | H. | y.o | 0.36 | н.у.о. | 0.52 | Н. | y.o | 0.21 |
| CaO | н.у.о. | 0.16 | 0.06 | 0.09 | | H.y.o | | 0.93 | H.y.o | 0.50 |
| ZnO | | | | 11 | | | | H.y.o | 0.21 | II |
| NiO | | | | H.y.o | | | | 0.27 | 0.48 | H.y.o |
| Сумма | 99.68 | 100.54 | 99.35 | 99.64 | 99.53 | 99.23 | 100.83 | 99.27 | 98.76 | 99.48 |
| | Коэфф | оциенты | в форму | ле (магн | етит: А + | -B = 3, C | D = 4; ма | ггемит: | 0 = 4) | |
| Si | - | 0.039 | - | 0.019 | - | 0.017 | 0.089 | 0.086 | 0.015 | 0.075 |
| Ti | 0.242 | 0.183 | 0.092 | 0.069 | 0.112 | 0.070 | 0.222 | 0.056 | 0.187 | 0.092 |
| Al | 0.114 | 0.053 | 0.015 | 0.012 | 0.011 | 0.012 | 0.021 | 0.033 | 0.030 | 0.044 |
| Cr | - | _ | 0.002 | 0.002 | | _ | | 0.191 | 0.209 | _ |
| V | 0.008 | 0.008 | 0.011 | 0.008 | 0.010 | 0.008 | _ | 0.005 | 0.004 | 0.017 |
| Fe ³⁺ | 1.395 | 2.149 | 1.789 | 2.525 | 1.756 | 2.529 | 2.206 | 2.221 | 2.141 | 2.354 |
| Fe ²⁺ | 0.984 | _ | 1.089 | _ | 1.070 | | | _ | | |
| Mn | 0.032 | 0.069 | | | 0.021 | 0.004 | | _ | | 0.014 |
| Mg | 0.225 | 0.168 | - | - | 0.020 | _ | 0.026 | - | _ | 0.011 |
| Ca | _ | 0.006 | 0.002 | 0.003 | | _ | | 0.034 | - | 0.018 |
| Zn | | | | | | | | _ | 0.005 | |
| Ni | | | | - | | | | 0.008 | 0.013 | _ |
| Сумма | 3.000 | 2.675 | 3.000 | 2.638 | 3.000 | 2.640 | 2.572 | 2.634 | 2.604 | 2.625 |

Таблица 6. Репрезентативные химические анализы магнетита и маггемита (мас. %)

 Table 6. Representative chemical analyses of magnetite and maghemite (wt %)

Примечание. *— для маггемита все железо приведено в виде Fe_2O_3 , для магнетита содержание Fe_2O_3 рассчитано по коэффициенту в формуле; ** - содержание FeO для магнетита рассчитано по коэффициенту в формуле.



Рис. 6. Морфология, минеральные ассоциации и химический состав магнетита в породах Контозерского комплекса.

a — магнетит, окруженный маггемитом в срастании с кальцитом (справа внизу) и хромит, окруженный магнетитом и маггемитом (слева вверху) в карбонатитовом туфе (образец КТ-6/5); δ — детальное изображение рисунка a; e — зональное скелетное зерно магнетита из силикатно-карбонатитового туфа (образец КНТ-51а/07). Центральная часть обогащена хромом, а периферическая хрома не содержит; e—e — изображения зонального скелетного зерна магнетита в характеристическом излучении Fe, Ti и Cr. Ab — альбит, Ant — анатаз, Cal — кальцит, Chr — хромит, Dol — доломит, Mag — магнетит (в том числе Mag(Ti) — магнетит, обогащенный хромом), Mgh — маггемит. Изображения в обратно-рассеянных электронах (a—e), в характеристическом излучении элементов, указанных в правом верхнем углу каждого из рисунков (e—e).

Fig. 6. Morphology and mineral assemblages of magnetite from rocks of the Kontozero complex.

a – magnetite surrounded by maghemite and calcite (bottom right) and chromite surrounded by magnetite and maghemite (top left) in carbonatite tuff (sample KT-6/5); δ – detailed image of Fig. a; e – zonal skeletal magnetite crystal from silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a/07): the core is Cr-rich magnetite, and the rim does not contain chromium; e–e – images of a zonal skeletal magnetite crystal in the characteristic radiation of Fe, Ti and Cr. Ab – albite; Ant – anatase; Cal – calcite; Chr – chromite; Dol – dolomite; Mag – magnetite; Mag(Ti) – Ti-rich magnetite; Mag(Cr) – Cr-rich magnetite; Mgh – maghemite. BSE images (a–c) and images in the characteristic radiation of the characteristic radiation of the lements indicated in the upper right corner of each of the figures (d–e).



Рис. 7. Морфология и минеральные ассоциации маггемита и титаномаггемита в породах Контозерского комплекса.

a – маггемит в ассоциации с анатазом в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КОНТ-2/07); *б* – зерно титаномаггемита с включениями анатаза, доломита, сидерита и халькопирита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КТ-32/1); *в* – маггемит в карбонатитовом туфе в ассоциации с анатазом, кальцитом и альбитом (образец КТ-65); *e* – зерно маггемита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец КТ-512-07); *д* – каймы гематита(?) вокруг маггемита в карбонатитовом туфе (образец КТ-65); *e* – титаномаггемита в варбонатитовом туфе (образец КТ-65); *e* – титано-марбонатитовом туфе (образец КТ-65); *e* – титано-маггемита в карбонатитовом туфе (образец КТ-65); *e* – титано-маггемита в варгитите (образец КТ-62); *d* – каймы гематита(?) вокруг маггемита в карбонатитовом туфе (образец КТ-65); *e* – титано-маггемит в авгитите (образец КТ-28/2). Аb – альбит, Afs – К-Na полевой шпат, Ant – анатаз, Brt – барит, Cal – кальцит, Ccp – халькопирит, Di – диопсид, Dol – доломит, Fap – фторапатит, Нет(?) – гематит(?), Mgh – маггемит, Phl – флогопит, Qz – кварц, Tmgh – титаномаггемит, Sd – сидерит. Изображения в обратно-рассеянных электронах (*a*–*e*, *e*) и фото в отраженном свете (*d*).

Fig. 7. Morphology and mineral assemblages of maghemite and titanomaghemite from rocks of the Kontozero complex.

a – maghemite in association with anatase in silicate-carbonatite tuff (sample KONT-2/07); δ – titanomaghemite grain with inclusions of anatase, dolomite, siderite, and chalcopyrite in silicate-carbonatite tuff (sample KT-32/1); ϵ – maghemite in association with anatase, calcite and albite in carbonatite tuff (sample KT-6/5); ϵ – maghemite grain in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a-07); ∂ – hematite(?) rims around maghemite in carbonatite tuff (sample KT-6/5); ϵ – tanomaghemite in augitite (sample KT-28/2). Ab – albite, Afs – K-Na feldspar, Ant – anatase, Brt – barite, Cal – calcite, Ccp – chalcopyrite, Di – diopside, Dol – dolomite, Fap – fluorapatite; Hem(?) – hematite(?), Mgh – maghemite, PhI – phlogopite, Qz – quartz, Tmgh – titanomaghemite, Sd – siderite. BSE images (a–g, e) and photo in reflected light (d).



Рис. 8. Морфология и минеральные ассоциации шпинелидов в породах Контозерского комплекса.

a – зерна ульвошпинели в мелкозернистой массе авгитита (образец KT-30/1); δ – кайма ульвошпинели вокруг обогащенного хромом магнетита в авгитите (образец KT-30/1); ϵ – зерна хромита внутри вкрапленников форстерита в авгитите (образец KT-30/1); ϵ – детальное изображение рис. ϵ ; ∂ – хромит, окруженный каймой магнетита в силикатно-карбонатитовом туфе (образец KHT-51a/07); e – обогащенный хромом магнетит, окруженный каймой «хроммаггемита» в силикатно-карбонатитовом туфе (образец KT-6/1). Аед – эгирин, Afs – K-Na полевой шпат, Ant – анатаз, Cal – кальцит, Chl – хлорит, Chr – хромит, Di – диопсид, Dol – доломит, Fap – фторапатит, Fo – форстерит, Mag – магнетит (в том числе Mag(Cr) – магнетит, обогащенный хромом), Cr-Mgh – «хроммаггемита», Phl – флогопит, Srp – серпентин, Uspl – ульвошпинель. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

Fig. 8. Morphology and mineral assemblages of spinel supergroup minerals from rocks of the Kontozero complex.

a – ulvöspinel grains in fine-grained groundmass of augitite (sample KT-30/1); δ – ulvöspinel rim around Cr-rich magnetite in augitite (sample KT-30/1); *e* – chromite grains within forsterite phenocrysts in augitite (sample KT-30/1); *e* – detailed image of Fig. *e*; ∂ – chromite surrounded by magnetite rim in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a/07); *e* – Cr-rich magnetite surrounded by "Cr-maghemite" rim in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a/07); *e* – Cr-rich magnetite surrounded by "Cr-maghemite" rim in silicate-carbonatite tuff (sample KNT-51a/07); *e* – Cr-rich magnetite, Afs – K-Na feldspar, Ant – anatase, Cal – calcite, Chl – chlorite, Chr – chromite, Di – diopside, Dol – dolomite, Fap – fluorapatite, Fo – forsterite, Mag – magnetite (including Mag(Cr) – Cr-rich magnetite), Cr-Mgh – "Cr-maghemite", Phl – phlogopite, Srp – serpentine, Uspl – ulvöspinel. BSE images.

| Анализ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------------------|---------|---------|----------------|----------------|---------------|---------|-------------------|-----------|
| Образец | KT-28/2 | KT- | 21/1 | KT-42/5 | KT-6/1 | KT-2/2 | KHT-6/ 860.0 | KT-32/1 |
| Порода | Авгитит | Щелочно | ой базальт | Карбона тус | титовый ры | Силикат | но-карбон туфы | атитовые |
| Пози- ция | _ | _ | _ | - | - | | _ | Рис. 7, б |
| SiO ₂ | 0.34 | H. | y.o | 2.77 | Н. | у.о | 1.39 | H.y.o |
| TiO ₂ | 19.50 | 22.07 | 19.45 | 13.69 | 20.00 | 14.45 | 16.34 | 13.01 |
| Al ₂ O ₃ | 0.85 | 1.92 | 1.05 | 0.94 | H.y.o | 3.24 | 0.35 | 1.78 |
| Cr_2O_3 | H.y.o | 0.43 | H.y.o | 0.47 | 0.60 | H. | у.о | 0.09 |
| V_2O_3 | 0.44 | 0.45 | 0.49 | 0.25 | 0.47 | 0.30 | 0.39 | 0.28 |
| Fe ₂ O ₃ | 78.41 | 76.26 | 75.74 | 82.45 | 77.58 | 82.61 | 82.68 | 85.07 |
| MnO | 1.17 | 0.28 | 0.70 | | H. | y.o | <u>`</u> | 0.12 |
| MgO | H. | y.o | 3.71 | 0.24 | H. | y.o | 0.23 | H.y.o |
| CaO | 0.57 | 0.09 | H. | y.o | 0.22 | 0.14 | 0.09 | 0.07 |
| ZnO | H.y.o | 0.13 | | | H.y.o | | | 0.16 |
| Сумма | 101.28 | 101.63 | 101.13 | 100.80 | 98.86 | 100.74 | 101.47 | 100.58 |
| | | | Коэфф | оициенты в | в формуле | (O = 4) | | |
| Si | 0.011 | - | - 0.091 - 0.04 | | 0.045 | - | | |
| Ti | 0.480 | 0.535 | 0.475 | 0.337 | 0.505 | 0.359 | 0.402 | 0.328 |
| Al | 0.033 | 0.072 | 0.040 | 0.036 | - | 0.126 | 0.014 | 0.070 |
| Cr | - | 0.011 | - | 0.012 | 0.016 | - | _ | 0.002 |
| V | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.007 | 0.013 | 0.008 | 0.010 | 0.008 |
| Fe ³⁺ | 1.932 | 1.849 | 1.849 | 2.033 | 1.960 | 2.051 | 2.036 | 2.143 |
| Mn | 0.032 | 0.008 | 0.019 | | - | _ | | 0.003 |
| Mg | - | _ | 0.179 | 0.012 | - | _ | 0.011 | - |
| Ca | 0.020 | 0.003 | - | - | 0.008 | 0.005 | 0.003 | 0.003 |
| Zn | - | 0.003 | | | _ | | | 0.004 |
| Сумма | 2.520 | 2.493 | 2.575 | 2.528 | 2.502 | 2.549 | 2.521 | 2.561 |

Таблица 7. Репрезентативные химические анализы титаномаггемита (мас. %)

 Table 7. Representative chemical analyses titanomaghemite (wt %)

Хромит. Хромит в авгититах встречен только в качестве включений во вкрапленниках форстерита, где он образует мелкие (до 50 мкм в поперечнике) кристаллы кубической формы (рис. 8, θ , ϵ). В туфах хромит встречается в составе обломков авгититов, а также в виде мелких фрагментов отдельных кристаллов. Кроме того, в туфах встречаются зерна хромита, окруженные скелетным магнетитом (рис. 8, ∂). Репрезентативные химические анализы хромита представлены в табл. 9. Состав хромита варьирует довольно широко — постоянными примесями являются титан (TiO₂ до 7.62 мас. %), алюминий (Al₂O₃ до 6.99 мас. %) и магний (MgO до 10.88 мас. %), а также никель (NiO до 0.36 мас. %).

Возможно, кроме маггемита и титаномаггемита, в исследованных образцах присутствует «хроммаггемит», образующийся при окислении двухвалентного железа в хромите или хромистом магнетите. На рис. 8, *е* показано мелкое зерно хромистого магнетита, окруженное каймой, предположительно «хроммаггемита». Состав

| Анализ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------------|-------|----------------|----------------------|--------------|--------------------|
| Минерал | | Ульвошпинель | | Магнези | оферрит |
| Образец | | KT-30/1 | | KT-6/6-1 | KT-25/3-1 |
| Порода | | Авгитит | | Силикатно-ка | рбонатитовые ры |
| SiO ₂ | | H.y.o | | 0.26 | H.y.o |
| TiO ₂ | 19.74 | 19.62 | 19.96 | 11.84 | 2.06 |
| Al ₂ O ₃ | 2.74 | 1.97 | 1.32 | 4.21 | 2.07 |
| Cr ₂ O ₃ | 2.56 | 0.39 | 0.20 | 16.47 | 4.70 |
| V ₂ O ₃ | 0.45 | 0.46 | 0.46 | H. | у.о |
| Fe ₂ O _{3pac4} | 24.82 | 27.69 | 27.64 | 32.72 | 69.25 |
| FeO _{pacy} | 45.22 | 44.84 | 45.26 | 19.66 | 0.987 |
| MnO | 1.92 | 1.42 | 1.28 | H.y.o | 0.98 |
| MgO | 1.37 | 1.31 | 1.29 | 15.02 | 20.37 |
| CaO | 0.10 | 0.43 | 0.43 | 0.08 | 0.36 |
| ZnO | H.y.o | 0.20 | | H.y.o | |
| NiO | 0.30 | 0.20 | 0.18 | 0.89 | 0.41 |
| Сумма | 99.22 | 98.53 | 98.02 | 101.15 | 100.60 |
| | Коэфф | оициенты в фор | муле ($A + B = 3$, | O = 4) | |
| Si | | | | 0.009 | - |
| Ti | 0.550 | 0.553 | 0.568 | 0.292 | 0.050 |
| Al | 0.120 | 0.087 | 0.059 | 0.163 | 0.080 |
| Cr | 0.075 | 0.012 | 0.006 | 0.427 | 0.121 |
| V | 0.013 | 0.014 | 0.014 | - | - |
| Fe ³⁺ | 0.692 | 0.781 | 0.786 | 0.808 | 1.698 |
| Fe ²⁺ | 1.401 | 1.406 | 1.431 | 0.540 | 0.011 |
| Mn | 0.060 | 0.045 | 0.041 | - | 0.027 |
| Mg | 0.076 | 0.073 | 0.073 | 0.735 | 0.990 |
| Ca | 0.004 | 0.017 | 0.017 | 0.003 | 0.013 |
| Zn | - | 0.006 | | _ | |
| Ni | 0.009 | 0.006 | 0.005 | 0.023 | 0.011 |
| Сумма | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 |

Таблица 8. Репрезентативные химические анализы ульвошпинели и магнезиоферрита (мас. %) **Table 8.** Representative chemical analyses of ulvöspinel and magnesioferrite (wt %)

Примечание. Fe₂O_{3расч} и FeO_{расч} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле.

хромистого магнетита (мас. %): TiO₂ 8.20, Al₂O₃ 3.49, 15.35 Cr₂O₃, Fe₂O_{3(расч)} 33.22, 36.27, CaO 0.19, ZnO 3.01, NiO 0.25, сумма 99.98 соответствует формуле Fe²⁺_{1.00} (Fe³⁺_{0.93}Cr_{0.45}Ti_{0.23}Al_{0.16}Fe²⁺_{0.13}Zn_{0.08}Ca_{0.01}Ni_{0.01})_{Σ2.00}O₄ (A + B = 3, O = 4). Содержания Fe₂O_{3(расч)} и FeO_(расч) рассчитаны по коэффициентам в формуле. Состав «хроммаг-гемита» (мас. %): SiO₂ 1.56, TiO₂ 3.97, Al₂O₃ 2.90, Cr₂O₃ 12.81, Fe₂O₃ 72.57, MgO 0.40, CaO 0.99, ZnO 3.00, NiO 0.29 сумма 98.49 соответствует формуле (Cr_{0.35}Fe³⁺_{0.31} $\square_{0.34}$)_{Σ1.00} (Fe³⁺_{1.58}Ti_{0.10}Al_{0.12}Zn_{0.08}Si_{0.05}Ca_{0.04}Mg_{0.02}Ni_{0.01})_{Σ2.00}O₄ (O = 4). В отраженном свете «хроммаггемит» изотропен, цвет – серый с коричневатым оттенком, отражение низкое.

| Анализ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------|-----------|----------------|--------------|----------------|-----------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| Образец | KT-30/1 | KHT- 51a-07 | KT- 8/1-1 | KHT- 7/96.5 | KT-8/1 | KT-8/1 | KT-6/5 | KHT- 6/659.2 | KHT- 7/213.6 |
| Порода | Авгитит | Си | ликатно- | карбонаті | итовые ту | фы | Карбона тус | титовые фы | Метасо- матит |
| Пози- ция | Рис. 8, г | Рис. 8, ∂ | | | | _ | | | |
| TiO ₂ | 6.18 | 6.34 | 6.43 | 4.62 | 5.36 | 5.63 | 4.29 | 4.84 | 5.05 |
| Al_2O_3 | 5.34 | 5.48 | 5.15 | 6.02 | 6.60 | 6.99 | 5.39 | 5.54 | 5.76 |
| Cr_2O_3 | 29.44 | 39.08 | 32.39 | 45.43 | 39.12 | 38.61 | 42.30 | 38.30 | 42.33 |
| V_2O_3 | | H.y.o | | 0.31 | | Н. | y.o | | 0.25 |
| Fe ₂ O ₃ | 27.93 | 16.84 | 17.88 | 11.99 | 16.87 | 16.65 | 16.49 | 19.57 | 15.29 |
| FeO _{расч} | 21.62 | 24.56 | 32.25 | 22.25 | 22.66 | 21.96 | 22.40 | 22.03 | 20.77 |
| MnO | | H.y.o | | 1.24 | | H. | y.o | | 2.08 |
| MgO | 10.88 | 9.27 | 1.32 | 8.56 | 9.53 | 9.75 | 8.95 | 9.61 | 9.31 |
| CaO | Ш | | 1.39 | 0.36 | 0.41 | 0.91 | 0.34 | 0.10 | 0.07 |
| ZnO | н. | y.o | 2.06 | 0.20 | | H.y.o | | 0.08 | 0.67 |
| NiO | 0.36 | 0.24 | 0.36 | 0.17 | 0.21 | 0.30 | 0.14 | 0.17 | н.у.о. |
| Сумма | 101.75 | 101.81 | 99.23 | 101.15 | 100.76 | 100.80 | 100.30 | 100.24 | 101.58 |
| | | Коэ | ффициен | ты в фор | муле (А + | <i>B</i> = 3, O | = 4) | | |
| Ti | 0.155 | 0.160 | 0.176 | 0.117 | 0.136 | 0.142 | 0.110 | 0.124 | 0.128 |
| Al | 0.210 | 0.217 | 0.221 | 0.240 | 0.262 | 0.276 | 0.217 | 0.222 | 0.228 |
| Cr | 0.777 | 1.037 | 0.935 | 1.213 | 1.040 | 1.022 | 1.140 | 1.030 | 1.124 |
| V | | _ | | 0.008 | | - | - | | 0.007 |
| Fe ³⁺ | 0.702 | 0.425 | 0.491 | 0.305 | 0.427 | 0.419 | 0.423 | 0.501 | 0.386 |
| Fe ²⁺ | 0.604 | 0.690 | 0.984 | 0.628 | 0.637 | 0.615 | 0.639 | 0.626 | 0.583 |
| Mn | | - | | 0.035 | | - | - | | 0.059 |
| Mg | 0.542 | 0.464 | 0.072 | 0.431 | 0.478 | 0.486 | 0.455 | 0.487 | 0.466 |
| Ca | | | 0.054 | 0.013 | 0.015 | 0.033 | 0.012 | 0.004 | 0.003 |
| Zn | | | 0.056 | 0.005 | | | | 0.002 | 0.017 |
| Ni | 0.010 | 0.006 | 0.011 | 0.005 | 0.006 | 0.008 | 0.004 | 0.005 | |
| Сумма | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 | 3.000 |

Таблица 9. Репрезентативные химические анализы хромита (мас. %)

| Table 9. Re | presentative | chemical | analyses of | of chromite | (wt %) |) |
|--------------|--------------|----------|--------------|-------------|--------|---|
| 14010 / 1110 | probulturi | onounoun | unui , beb (| | 1 | |

Примечание. Fe₂O_{3расч} и FeO_{расч} – содержания рассчитаны по коэффициентам в формуле.

Магнезиоферрит. Магнезиоферрит — редкий минерал исследованных пород. В силикатно-карбонатитовых туфах было обнаружено лишь два мелких (40 и 60 мкм в поперечнике) зерна этого минерала. Одно из зерен (табл. 8, ан. 4) содержит значительную примесь титана и хрома, тогда как во втором (табл. 8, ан. 5) содержание примесей невелико.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предшествующих работах в породах Контозерского комплекса был описан только один представитель шпинелидов – магнетит (Пятенко, Сапрыкина, 1976; Пятенко, Сапрыкина, 1981; Пятенко, Осокин, 1988; Арзамасцев и др., 1998; Агzamastsev, Petrovsky, 2012; Петровский и др., 2011; Коzlov et al., 2020). Наши исследования показали, что разнообразие этих минералов здесь гораздо шире: кроме магнетита обнаружены хромит, ульвошпинель, магнезиоферрит, маггемит и титаномаггемит. Самым редким минералом является магнезиоферрит, далее в порядке увеличения распространенности следуют ульвошпинель, хромит, титаномаггемит, маггемит и, наконец, магнетит. При этом магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит являются первичными минералами, кристаллизовавшимися непосредственно из расплава, а маггемит и титаномаггемит — вторичными, продуктами окисления магнетита и обогащенного титаном магнетита. Действительно, каймы маггемита вокруг реликтов магнетита, наблюдаются как в обратно-рассеянных электронах (рис. 3, a; рис. 6, a, δ), так и в отраженном свете (рис. 3, δ).

В изученных породах «неизмененные» шпинелиды, т.е. магнетит, хромит, ульвошпинель и магнезиоферрит, связаны между собой постепенными переходами (рис. 4), их состав меняется в соответствии со следующими схемами изоморфных замещений:

(хромит)
$$Cr^{3+} + Al^{3+} + Mg^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{2+}$$
 (магнетит),

(ульвошпинель)
$$Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+}$$
 (магнетит).

Хромит — один из самый ранних минералов пород Контозерского комплекса в целом. Он образует включения мелких кристаллов внутри вкрапленников магнезиального оливина (рис. 8, *в*, *г*) из авгититов самой нижней, терригенно-вулканогенной, толщи. Таким образом, хромит кристаллизовался из примитивного высокотемпературного и высокомагнезиального расплава до оливина или совместно с оливином. Температура кристаллизации, рассчитанная по шпинель-оливиновому геотермометру (Fabriès, 1979) для образца авгитита KT-30/1 составляет 1288 °C. Для расчета были взяты: состав центральной части вкрапленника оливина (рис. 8, *в*, *г*) из образца KT-30/1 (мас. %): SiO₂ 40.98, Cr₂O₃ 0.06, FeO 9.08, MnO 0.11, MgO 48.56, CaO 0.20, NiO 0.42, сумма 99.41 и состав хромита, образующего включения в этом оливине (табл. 9, ан. 1).

По мере кристаллизации авгититов хромит сменился сначала магнетитом, обогащенным хромом, а затем — магнетитом с высоким содержанием титана (вплоть до образования ульвошпинели). Так в авгититах образовались зональные зерна следующего состава (центр \rightarrow край): хромит \rightarrow титанистый магнетит, хромистый магнетит \rightarrow титанистый магнетит (рис. 5, *a*), хромистый магнетит \rightarrow ульвошпинель (рис. 8, *б*). Последним этапом кристаллизации шпинелидов в авгититах было образование в основной тонкозернистой массе мелких однородных кристаллов обогащенного титаном магнетита или ульвошпинели (рис. 8, *a*).

Вероятно, содержание титана в магнетите из авгититов определялось также присутствием других титансодержащих минералов, таких как титанит и перовскит (рис. 5, δ). Действительно, в авгититах ульвошпинель не встречается в ассоциации с перечисленными минералами, а содержание титана в магнетите, ассоциирующем с титанитом и перовскитом не превышает 5 мас. % TiO₂ (например, табл. 5, ан. 3). Образование зональных сегрегаций магнетит – перовскит – титанит – андрадит (рис. 5, δ), вероятно, связано с последовательным увеличением содержания кальция и кремния в магматическом расплаве и может быть представлено в виде последовательности схематических реакций:

 $4Fe(Fe_{1.5}Ti_{0.5})O_4$ («титанистый магнетит») + $2CaO_{liq}$ + + $1.5O_2$ \rightarrow $2CaTiO_3$ (перовскит) + $5Fe_2O_3$,

CaTiO₃ (перовскит) + SiO_{2liq} → CaTi(SiO₄)O (титанит),

 $\begin{array}{l} CaTi(SiO_4)O\ (титанит) + SiO_{2\ liq} + Fe_2O_{3\ liq} + \\ + 2CaO_{liq} \rightarrow Ca_3Fe_2TiSi_2O_{12}\ («титанистый андрадит»), \end{array}$

где CaO_{lig} , SiO_{2lig} , Fe_2O_{3lig} – компоненты расплава.

В щелочных базальтах, более поздних по отношению к авгититам породах согласно опубликованным данным (Кириченко, 1970; Сапрыкина и др., 1978), один из раннемагматических минералов – обогащенный титаном магнетит. Он кристаллизовался до диопсида или совместно с вкрапленниками диопсида, поскольку некоторые хорошо образованные кристаллы магнетита находятся внутри этих вкрапленников. В субсолидусных условиях в результате окисления структур распада ульвошпинельмагнетитового твердого раствора (Buddington, Lindsley, 1964) образовались срастания магнетита (матрица) и ламелей ильменита (рис. 5, e). Фугитивность кислорода при кристаллизации щелочных базальтов, оцененная по ильменит-магнетитовому парагенезису (Spencer, Lindsley, 1981) на примере образца KT-22/1 (рис. 5, e) составляла +2.64 Δ NNO. Для расчета были взяты состав ильменита (мас. %): TiO₂ 36.27, ZrO₂ 0.11, Al₂O₃ 0.38, FeO 55.54, MnO 2.67, CaO 0.17, сумма 95.14 и состав магнетита (табл. 5, ан. 4). На завершающем этапе кристаллизации базальтов, в результате быстрого остывания, сформировалась основная тонкозернистая масса породы, содержащая мелкие гомогенные зерна обогащенного титаном магнетита.

Появление хромита и магнетита, обогащенного хромом и/или титаном, а также магнетита с ламелями ильменита в туфах связано с присутствием в этих породах фрагментов авгититов и щелочных базальтов. Действительно, состав шпинелидов из карбонатитовых и силикатно-карбонатитовых туфов повторяет состав этих минералов из авгититов (рис. 4, *a*, *b*, *c*).

Процессы низкотемпературного гидротермального окисления магнетита (в том числе – обогащенного титаном и/или хромом) и, вероятно, ульвошпинели с образованием маггемита и титаномаггемита проявлены во всех типах пород Контозерского комплекса. При переходе магнетита в маггемит происходит: (1) замена Fe²⁺ с ионным радиусом 0.80° Å на Fe³⁺ с ионным радиусом 0.67Å и (2) одновременный вынос одной трети ионов Fe^{2+} из кристаллической структуры (Ozima et al., 1974; O'Reilly, 1983; Ge et al., 2014; Huang et al., 2023). Первый процесс приводит к значительному уменьшению параметров элементарной ячейки (Dunlop, Ödemir, 1997), вследствие чего новообразованный маггемит содержит множество микротрещин и пор (рис. 7, a-e). Вынос части ионов двухвалентного железа из кристаллической структуры происходит путем твердофазной диффузии и приводит к появлению вакансий (Housden, O'Reilly, 1990; Huang et al., 2023). Коэффициент твердофазной диффузии ионов Fe^{2+} и скорость превращения магнетита в маггемит сильно зависят от температуры; например, скорость диффузии при 150 °C на 12 порядков выше, чем при 30 °C (Van Velzen, Zijderveld, 1995). Вероятно, разная интенсивность маггемитизации в изученных породах обусловлена разным температурным режимом.

Таким образом, в исследованных породах наблюдаются два типа окисления минералов надгруппы шпинели: (1) субсолидусное окисления структур распада ульвошпинель—магнетитового твердого раствора с образование ламелей ильменита в магнетите (вкрапленники в щелочных базальтах) и (2) низкотемпературный процесс маггемитизации (во всех типах пород).

После образования (титано)маггемита происходило его частичное разложение с образованием гематита и анатаза. Именно благодаря этому вокруг (титано)маггемита появились ореолы мелких зерен анатаза (например, рис. 6, a; рис. 7, d) и каймы

гематита (рис. 7, ∂). Последовательный процесс низкотемпературного изменения: титаномагнетит \rightarrow титаномаггемит \rightarrow гематит + анатаз описан для эффузивных пород основного состава (Readman, O'Reilly, 1971; de Oliveira et al., 2002; Huang et al., 2023).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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

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

Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т. Факторный анализ в геологии. М.: Недра, 1982. 270 с.

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

Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб.: Издательство Санкт-Петербургского государственного университета, **2014**. 133 с.

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

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

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

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М., Нефёдов Е.И., Ильинский Г.А., Сергеев А.С., Абакумова Б.Н. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). М.: Недра, **1965**. 772 с.

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

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

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

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

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

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

Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете / Чвилева Т.Н., Безсмертная М.С., Спиридонов Э.М. и др. М.: Недра, **1988**. 504 с.

Spinels of the Kontozero Volcano-Plutonic Complex (Kola Peninsula, Russia)

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

Geological Institute, Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia *e-mail: j.mikhailova@ksc.ru

Six minerals belonging to the spinel supergroup were found in rocks of the Kontozero volcano-plutonic complex. In addition to previously known magnetite, chromite, ulvöspinel, magnesioferrite, maghemite, and titanomaghemite were studied. Gradual transitions between magnetite, chromite, ulvöspinel, and magnesioferrite connected with the substitutions $Cr^{3+} + Al^{3+} + Mg^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{2+}$ and $Ti^{4+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{3+}$. Maghemite and titanomaghemite were formed as a result of the low-temperature oxidation of magnetite and ulvöspinel. These minerals in turn replaced by hematite or by the assemblage of hematite and anatase.

Keywords: Kontozero complex, chromite, magnetite, ulvöspinel, maghemite

REFERENCES

Arzamastsev A.A., Arzamastseva L.V., Belyatsky B.V. Alkaline volcanism of the initial stage of Paleozoic tectono-magmatic activation of the northeast of Fennoscandia: geochemical features and petrological consequences. *Petrology*. **1998**. Vol. 6. N 3. P. 316–336 (*in Russian*).

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

Arzamastsev A.A., Glaznev V.N., Arzamastseva L.V., Bea F., Montero P. Kola alkaline province in the Paleozoic: evaluation of primary mantle magma composition and magma generation conditions. *Russian J. Earth Sci.* **2001**. Vol. 3. N 1. P. 1–32.

Arzamastsev A.A., Petrovsky M.N. Alkaline volcanism in the Kola Peninsula, Russia: Paleozoic Khibiny, Lovozero and Kontozero calderas. Proc. MSTU. 2012. Vol. 15. N 2. P. 277–299.

*Balaganskaya E.G., Timmerman M.Ya., Liferovich R.P., Kirnarsky Yu.M.*⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of phlogopite from phoscorite of the Kontozersky complex, Kola alkaline carbonatite province, Baltic shield. In: *Geochemistry of igneous rocks.* Moscow: GEOKHI, **2002**. P. 16–17 (*in Russian*).

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.

Belonin M.D., Golubeva V.A., Skublov G.T. Factor analysis in geology. Moscow: Nedra, **1982**. 270 p. (*in Russian*).

Borodin L.S., Gladkikh V.S. New data on the petrography and geochemistry of volcanogenic alkaline rocks of the Kontozero Formation. In: *New data on the geology, mineralogy and geochemistry of alkaline rocks.* Moscow: Nauka, **1973**. P. 48–55 (*in Russian*).

Bosi F, Biagioni C., Pasero M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. N 1. P. 183–192.

Buddington A.F., Lindsley D.H. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. J. Petrol. 1964. Vol. 5. N 2. P. 310–357.

Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krivovichev V.G. Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Publishing House, **2014**. 133 p. (*in Russian*).

de Oliveira M.T.G., Formoso M.L., Da Costa M.I., Meunier A. The titanomagnetite to titanomagnetite conversion in a weathered basalt profile from southern Parana Basin, Brazil. *Clays and Clay Minerals.* **2002.** Vol. 50. N 4. P. 478–493.

Downes H., Balaganskaya E., Beard A., Liferovich R., Demaiffe D. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: a review. *Lithos.* **2005**. Vol. 85. N 1–4. P. 48–75.

Dunlop D.J., Ödemir Ö. Rock magnetism: Fundamentals and frontiers. Cambridge, U. K.: Cambridge University Press, **1997**. 565 p.

Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Miner. Deposita.* **2011**. Vol. 46. P. 319–335.

Fabriès J. Spinel-olivine geothermometry in peridotites from ultramafic complexes. *Contrib. Miner. Petrol.* **1979**. Vol. 69. N 4. P. 329–336.

Ge K., Williams W., Liu Q., Yu Y. Effects of the core-shell structure on the magnetic properties of partially oxidized magnetite grains: Experimental and micromagnetic investigations. *Geochem. Geophys. Geosystems.* **2014**. Vol. 5. N 5. P. 2021–2038.

Guide to identification of ore minerals in reflected light. Chvileva T.N., Bezsmertnaya M.S., Spiridonov E.M.M. et al. Moscow: Nedra, **1988**. 504 p. (*in Russian*).

Housden J., O'Reilly W. On the intensity and stability of the natural remanent magnetization of ocean floor basalts. *Physics Earth Planet. Interiors.* **1990**. Vol. 64. N 2–4. P. 261–278.

Huang W., Niu S., Dekkers M.J., Lippert P.C., Bilardello D., Solheid P., Zhang B., Dupont-Nivet G., van Hinsbergen D.J.J., Ding L. Remagnetization under hydrothermal alteration of South Tibetan Paleocene lavas: Maghemitization, hematization, and grain size reduction of (titano) magnetite. J. Geophys. Res.: Solid Earth. **2023**. Vol. 128. N 3. P. 1–26.

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

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

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

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

O'Reilly W. The identification of titanomaghemites: model mechanisms for the maghemitization and inversion processes and their magnetic consequences. *Physics Earth Planet. Interiors.* **1983**. Vol. 31. N 1. P. 65–76.

Ozima M., Joshima M., Kinoshita H. Magnetic properties of submarine basalts and the implications on the structure of the oceanic crust. *J. Geomagnetism Geoelectricity*. **1974**. Vol. 26. N 3. P. 335–354.

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

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

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

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

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

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

Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. New York: Pergamon, 1980. 440 p.

Readman P.W., O'Reilly W. The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Interiors.* **1971**. Vol. 4. N 2. P. 121–128.

Sauerzapf U., Lattard D., Burchard M., Engelmann R. The titanomagnetite–ilmenite equilibrium: new experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *J. Petrol.* **2008**. Vol. 49. N 6. P. 1161–1185.

Van Velzen A., Zijderveld J. Effects of weathering on single-domain magnetite in early Pliocene marine marls. *Geophys. J. Int.* **1995**. Vol. 121. N 1. P. 267–278.

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

——— МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ ———

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩЕГО АНАЛЬЦИМА В СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТАХ АФГАНИСТАНА (МЕСТОРОЖДЕНИЕ КОЛАТАН, ПРОВИНЦИЯ НУРИСТАН)

© 2024 г. Д. чл. С. Г. Скублов^{1, *}, А. Юсуфзай^{2, 3, **}, д. чл. А. Н. Евдокимов^{2, ***}, д. чл. О. Л. Галанкина^{1, ****}

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия ² Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106, Россия ³ Kabul Polytechnic University, Kart-e-Mamoreen fifth district, Kabul Afghanistan *e-mail: skublov@yandex.ru **e-mail: ata.yosufzai@gmail.com ***e-mail: evdokimov_an@pers.spmi.ru ****e-mail: galankinaol@mail.ru

> Поступила в редакцию 18.05.2024 После доработки 08.08.2024 Принята к публикации 09.10.2024

В сподуменовых пегматитах месторождения Колатан, провинция Нуристан впервые в этом регионе обнаружен крупный (около 15 мм) кристалл цезийсолержащего анальцима. Методами SEM-EDS и SIMS проведено исследование, которое позволило выявить его зонально-концентрическое строение. Усредненному составу минерала отвечает формула (Na_{0.78}Cs_{0.05}K_{0.02})_{Σ 0.85}[(Al_{0.89}Si_{2.12}) $_{\Sigma$ 3.01</sub>O₆]·0.65H₂O. Методом SEM-EDS (два профиля, 93 точки) выявлена зональность по Cs: в центре кристалла содержание этого элемента максимальное, к краю оно падает. Для K, Na и Al отмечен рост содержаний от центра к краю. Метод SIMS (16 точек) подтвердил островершинный профиль распределения Сs с понижением содержания элемента от центра к краю кристалла (от 65 100 до 9200 ppm). Более сглаженным является профиль содержаний Са. Профили содержаний переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Cr. V) имеют сложный характер. Профиль содержания Rb – островершинный и ассиметричный: в одной части профиля содержание Rb варьирует несущественно, в другой — понижается от 250 ppm до 80 ppm. Содержание воды увеличивается от центра к краю кристалла (от 48 400 до 68 700 ppm). Скорее всего эта зависимость отражает переход к гидротермальной стадии. Можно предположить, что изученный минерал образовался на завершающей стадии магматического процесса при температуре около 400 °C. Находка такого крупного и большей частью прозрачного кристалла крайне редкого цезийсодержащего анальцима является уникальной.

Ключевые слова: Сs-содержащий анальцим, сподуменовые пегматиты, зональность минералов, редкие элементы, метод SIMS, месторождение Колатан

DOI: 10.31857/S0869605524060053, EDN: NWHAWU

ВВЕДЕНИЕ

Редкие «критические» металлы (Li, Cs, Be, Ta и др.) рассматриваются как стратегически важное сырье, имеющее принципиальное значение для национальных экономик, вопросов безопасности и технологического развития (Попов, 2022; Алексеев, 2023; Jiang et al., 2023). Редкометалльные пегматиты провинции Нуристан, расположенные в северо-восточной части Афганистана и известные с древнейших времен, образуют одну из крупнейших пегматитовых провинций мира с промышленной минерализацией Ta, Nb, Li, Cs, Be, Sn и проявлениями драгоценных камней (Mashkoor et al., 2022).

Цезий характеризуется крайне низким средним содержанием в континентальной коре (~2 ppm; Rudnick, Gao, 2014). Среди других элементов группы LILE цезий выделяется крупным ионным радиусом, составляющим 188 пм в 12-й координации (Bebout, 2018). Близость свойств (электроотрицательности, ионного радиуса) Сs и K обусловливают вхождение цезия в слюды и калиевый полевой шпат. Содержание цезия в породообразующих силикатах, как правило, не превышает 100 ppm. Тем не менее цезий нельзя считать рассеянным элементом, в отличие от геохимически близкого к нему рубидия. На сегодняшний день открыто 27 собственных минералов цезия, из которых наиболее известными являются поллуцит (идеальная формула CsAlSi₂O₆) – минерал из группы цеолитов (среднее содержание Cs₂O около 30 мас. %) и пеззоттаит [идеальная формула Cs(Be₂Li)Al₂Si₆O₁₈] – цезиевый аналог берилла (Cs₂O – около 16 мас. %). В качестве минерального сырья для получения цезия используется преимущественно поллуцит, а также цезийсодержащий лепидолит (позднее идентифицированный как соколоваит; Паутов и др., 2006), в котором содержание Cs₂O обычно не превышает 1 мас. %, но в исключительных случаях может достигать 26 мас. % (Wang et al., 2004, 2007).

Поллуцит — сравнительно редкий минерал гранитных пегматитов, встречающийся только в наиболее «зрелых» их типах с богатой и разнообразной редкометалльной минерализацией (Cs, Li, Ta, Be). Поллуцит может образовывать в редкометалльных пегматитах гигантские скопления, наиболее показательны в этом отношении пегматиты месторождения Танко (Канада), где сосредоточено около 70% мировых запасов цезия и в которых степень его концентрирования относительно среднего содержания в литосфере превышает 10⁴ (Černý, Simpson, 1978; London, 2019).

Установлено, что поллуцит образует твердый раствор с анальцимом (NaAlSi₂O₆·H₂O) (Coombs et al., 1998). Поэтому формулу поллуцита чаще приводят как (Cs, Na)AlSi₂O₆nH₂O, при этом содержание воды может варьировать в широких пределах – от 0 до 4 мас. % (Gatta et al., 2009). В ряду поллуцит–анальцим содержание воды коррелирует с содержанием натрия, т.к. изоморфизм осуществляется по схеме: Na⁺ + H₂O = \Box + Cs⁺. Анализ составов поллуцита из различных месторождений показал, что основная масса образнов содержит меньше молекулы волы на формулу (Кольцова, 2014). Поллуцит впервые был обнаружен в 1846 году на о. Эльба. Сегодня известно (www.mindat.org) более 150 его местонахождений (Дурнев и др., 1973; Černý, 1974; Россовский, 1977; Drysdale, 1992; Франк-Каменецкая и др., 1995; Teertstra, Černý, 1997; Hu et al., 2023, и др.). Цезийсодержащий анальцим был открыт значительно позднее, при исследовании вторичной минерализации в сподуменовых пегматитах месторождения Танко, Канада (Černý, 1972). Этот минерал был установлен также в редкометалльных пегматитах Вороньих тундр (Пеков, Кононкова, 2010), в продуктах гидротермального изменения риолитовых туфов Йеллоустонского национального парка, США (Keith et al., 1983), в гидротермальных кварц-плагиоклазовых жилах Мариинского месторождения бериллия и изумрудов, Уральские изумрудные копи (Житова и др., 2017). Как видим, количество надежно задокументированных находок цезийсодержащего анальцима ограничено. В пределах Афганистана цезийсодержащий анальцим ранее не встречался, здесь поллуцит был установлен как единственный цезийсодержащий минерал (Россовский, 1977). Перечень достоверных находок поллуцита в Афганистане также ограничен, несмотря на широкое присутствие здесь сильно эволюционированных LCT-пегматитов с обогащенными цезием верхними частями пегматитовых тел (жил), отвечающих классическому строению редкометалльной гранит-пегматитовой системы (Černý, 1991; Shearer et al., 1992; Chen et al., 2023). Наиболее известны находки поллуцита в сподуменовых пегматитах провинции Нуристан: на месторождениях Кулам (Россовский, 1977), Папрук и Мави (Lyckberg, 2017).

Актуальность находок цезийсодержащих минералов (поллуцита, цезийсодержащих анальцима, берилла и лепидолита) и изучения их состава и структуры обусловлена тем, что они являются надежными индикаторами высокой степени фракционирования пегматитов, что напрямую связано с их рудоносностью. Индикаторная роль минералов ряда поллуцит—цезийсодержащий анальцим была обоснована в результате детальных минералого-геохимических исследований пегматитов Танко, Канада (Teersta et al., 1992), Бикита, Зимбабве (Teertstra, Černý, 1997), Вороньих тундр, Россия (Пеков, Кононкова, 2010) и Коктокая, Китай (Wang et al., 2007).

Минералы ряда поллуцит—цезийсодержащий анальцим активно исследуются с целью разработки и синтеза неорганических кристаллических материалов со структурой минерала поллуцита для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности, наиболее опасных для человека и окружающей среды легко мигрирующих радионуклидов цезия (Teertstra, Černý, 1992; Gatta et al., 2009; Vance et al., 2016; Arbel-Haddad et al., 2023).

В настоящей работе приводятся результаты исследования состава крупного кристалла цезийсодержащего анальцима (обр. N-6P), впервые обнаруженного одним из авторов статьи (А. Юсуфзаем) на месторождении Колатан.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Месторождение сподуменовых пегматитов Колатан расположено в пределах пегматитового поля Алингар, в провинции Нуристан на северо-востоке Афганистана (рис. 1). Пегматитовые тела месторождений Колатан обнажаются в нижней части долины р. Титин в диапазоне абсолютных превышений над уровнем моря от 1200 до 1700 м. Координаты центра участка: 34°59'35" с.ш., 70°25'35" в.д. На площади месторождения широко развиты двуслюдяные граниты третьей фазы комплекса Лагман, с которыми генетически связаны жилы редкометалльных пегматитов (Rossovskiy, Chmyrev, 1977).

Основная часть жил редкометалльных пегматитов залегает в темно-серых тонкослоистых кварц-биотит-гранатовых и кварц-биотит-гранат-ставролитовых сланцах, в меньшей степени, в известняках (рис. 1). Жилы редкометалльных пегматитов на месторождении Колатан приурочены к системе трещин северо-восточного и субширотного простирания, мощность жил увеличивается в направлении с юго-запада на северо-восток.

На площади месторождения Колатан распространены пегматитовые жилы следующих типов (Rossovskiy, Konovalenko, 1979; Orris, Bliss, 2002; Peters et al., 2007): 1) шерл—мусковит—микроклиновые (безрудные), которые представляют собой первую после гранитов стадию развития пегматитового процесса; 2) слабо альбитизированные и микроклин—альбитовые с эльбаитом, полихромным турмалином, кунцитом, манганотанталитом, касситеритом, поллуцитом и анальцимом; 3) сподумен микроклин—альбитовые и лепидолит—сподумен—клевеландитовые с амблигонитом, поллуцитом, эльбаитом, полихромным турмалином, минералами группы танталит колумбита, касситеритом и анальцимом. По известной классификации пегматиты месторождения Колатан можно отнести к комплексным редкометалльным пегматитам (Бескин, Марин, 2019).

В общем случае зональность пегматитов выражается в том, что по мере удаления от массивов материнских гранитов — в направлении с юго-запада на северовосток, жилы шерл—мусковит—микроклинового (безрудного) типа последовательно сменяются альбитизированными и затем микроклин—альбитовыми и, далее,



Рис 1. Спутниковый снимок (*a*) и геологическая схема месторождения Колатан (δ) (составлено А. Юсуфзаем по материалам: Rossovskiy, Chmyrev, 1977; Doebrich et al., 2006; Mosazai et al., 2017).

I — аллювий—пролювий, галечник, гравий, пески и глины; 2 — мраморизованные известняки, прослои углистых и биотитовых сланцев; 3 — тонкослоистые кварц—биотит—гранатовые и кварц—биотит—гранат— ставролитовые сланцы; 4 — средне-мелкозернистые биотит—мусковитовые граниты третьей фазы комплекса Лагман; 5—7 —пегматиты: 5 — шерл—мусковит—микроклиновые пегматиты (безрудные), 6 — слабо альбитизированные и микроклин—альбитовые пегматиты с эльбаитом, полихромным турмалином, кунцитом, мангаютанталитом, касситеритом, поллуцитом и анальцимом, 7 — сподумен—микроклин—альбитовые пегматиты с амблигонитом, эльбаитом, полихромным турмалином, кунцитом, полихромным поллуцитом, инералами группы танталит-колумбита, касситеритом и анальцимом; 8— разломы (а), контакты пород (6); 9— место отбора образца; 10— положение месторождения Колатан на врезке с контуром Афганистана. Прямоугольником показано положение пегматитовой жилы (рис. 2).

Fig. 1. Satellite image (*a*) and geological scheme of the Kolatan deposit (*b*) (compiled by A. Yosufzai based on (Rossovsky, Chmyrev, 1977; Doebrich et al., 2006; Mosazai et al., 2017)

I – alluvium–proluvium, pebbles, gravel, sands and clays; 2 – marbled limestones, interlayers of carbonaceous and biotite schists; 3 – thin–layered quartz–biotite–garnet and quartz–biotite–garnet–staurolite schists; 4 – medium–fine–grained biotite–muscovite granites of the third phase of the Laghman complex; 5–7– pegmatites: 5– schorl–muscovite–microcline pegmatites (barren), 6– weakly albitized and microcline–albite pegmatites with elbaite, polychrome tourmaline, kunzite, manganotantalite, cassiterite, pollucite and analcime, 7– spodumene–microcline–albite and lepidolite–spodumene–cleavelandite pegmatites with amblygonite, elbaite, polychrome tourmaline, coltan, cassiterite and analcime; 8–faults (a) and rock contacts (6); 9– sampling site; 10 – position of the Kolatan deposit on the inset with the border of Afghanistan. The rectangle shows the position of the pegmatite vein (Fig. 2).

сподумен-микроклин-альбитовыми пегматитами, которые максимально удалены от материнских гранитов (Mosazai et al., 2017).

Цезийсодержащий анальцим на месторождении Колатан встречается главным образом в пегматитовых жилах: лепидолит-сподумен-альбитовых с большим количеством полихромного турмалина и также в альбитизированных микроклиновых жилах с гнездами голубого клевеландита, белого и розового сподумена, полихромного турмалина, лепидолита; в меньше степени — в сподумен-микроклин-альбитовых жилах. Внутреннее строение жилы, содержащей богатый Сs анальцим, блоковое и частичнозональное, мощность жилы достигает 3–3.5 м (рис. 2, *a*). Цезийсодержащий анальцим, как правило, встречается в минерализованных гнездах на контакте с блоковым кварцем и также в миароловых пустотах кварцевого ядра. Наличие миароловых пустот является типичным для сильно дифференцированных пегматитовых тел (London, 2018).

Изученный в настоящей работе кристалл цезийсодержащего анальцима размером в поперечнике около 15 мм (обведенный красным пунктиром на рис. 2, *б* кристалл расположен выше бойка молотка на фотографии стенки жилы) был отобран из миаролы с кварцем, где он нарастал на кварц и альбит. Кроме кварца, в миароле также присутствуют калиевый полевой шпат, лепидолит, полосчато-голубоватый альбит (клевеландит), полихромный турмалин, а также ювелирный сподумен (кунцит).

Внизу центральной части жилы (несколько отметок ниже бойка молотка, рис. 2, *б*), был обнаружен анальцим (состав не был исследован), который присутствует не в миароле, а в блоковой зоне, ассоциируя с кварцем, сподуменом, клевеландитом и лепидолитом. Основное отличие этой разновидности минерала от изученного кристалла состоит в том, что цезийсодержащий анальцим, образованный в миароле, имеет правильную идиоморфную форму, представленную гранями тетрагонтриоктаэдра, является бесцветным и прозрачным (рис. 2, *в*, *г*). В других частях жилы анальцим имеет гипидиоморфную или неправильную форму и различную окраску. Его кристаллы непрозрачные, их цвет белый, грязновато-белый, иногда молочный.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отобранный для исследования кристалл цезийсодержащего анальцима имеет правильный габитус, отвечающий тетрагонтриоктаэдру {211} (рис. 2, *в*). Кристалл отличается крупным размером (около 15 мм в поперечнике) и прозрачностью. Участками минерал непрозрачен, в этих участках он имеет молочно-белый оттенок различной интенсивности (рис. 2, *г*). При помещении в стандартную шайбу дюймового диаметра из эпоксидной смолы кристалл был разрезан примерно посередине по границам граней, чтобы была возможность изучить его зональность.

Содержание главных элементов определялось в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН) по двум профилям (рис. 2, д), проходящим через центр кристалла от края до края, а также в некоторых других участках кристалла и включениях в нем методом SEM-EDS на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Использованы стандартные образцы состава: Si, Al, Na – альбит, К – ортоклаз, Cs – поллуцит. Правильность измерений контролировалась анализом образцов сравнения (альбита, поллуцита).

На основе этих данных для цезийсодержащего анальцима рассчитаны коэффициенты в формуле (к.ф.) анионным методом на 6 атомов кислорода согласно опубликованным рекомендациям (Кривовичев, Гульбин, 2022). Аналитические данные (93 анализа цезийсодержащего анальцима и 3 анализа включений в нем) и к.ф. приведены в электронном

127



Рис. 2. Общий план лепидолит-сподумен-клевеландитовой пегматитовой жилы во вмещающих филлитовых сланцах на месторождении Колатан (a), детальное строение пегматитовой жилы (автор фотографии А. Юсуфзай) (δ), кристалл цезийсодержащего анальцима с индексами граней тетрагонтриоктаэдра и указанием плоскости сечения для изготовления препарата (s), шайба с кристаллом цезийсодержащего анальцима (c), BSE-изображение кристалла с указанием аналитических точек; пунктиром показаны условные границы участков ростовой зональности (d).

Ab – альбит, Anl – анальцим, Clv – клевеландит, Elb – эльбаит, Lpd – лепидолит, Mc – микроклин, Qz – кварц, Spd – сподумен, Ta-Nb – минералы группы танталит–колумбита, Tur – «арбузный» турмалин.

Fig. 2. General plan of the lepidolite-spodumene-cleavelandite pegmatite vein in the host phyllite shales at the Kolatan deposit (*a*), detailed structure of the pegmatite vein (photo by A. Yosufzai) (δ), a crystal of cesium-containing analcime with indexes of the tetragontrioctahedron faces and indication of the cross-section for the mount preparation (*s*), a mount with a crystal of cesium-containing analcime (*z*), BSE-image with analytical points, the dotted lines show the supposed boundaries of the growth zoning (∂).

Ab – albite, Anl – analcime, Clv – cleavelandite, Elb – elbaite, Lpd – lepidolite, Mc – microcline, Qz – quartz; Spd – spodumene; Ta-Nb – coltan, Tur – watermelon tourmaline.

приложении https://disk.yandex.ru/i/acMKcphxxj6KNA. С использованием данных прямого определения содержания воды методом SIMS для H_2O был рассчитан коэффициент в формуле двумя методами (анионным и катионным на Si + Al = 3; Житова и др., 2017): результаты расчетов, выполненных обоими методами, совпали и составили 0.65.

Содержание редких и малых элементов в реперных 16 точках, относящихся к профилям, определено методом SIMS (табл. 1). Измерение проводилось на ионном зонде Сатеса IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН РАН). Методика измерения содержания редких элементов, включая летучие компоненты (воду и галогены), разработана С.Г. Симакиным и Е.В. Потаповым и изложена в работах (Скублов и др., 2022, 2024; Skublov et al., 2023; Левашова и др., 2024).

| ожание малых и редких элементов (pp id trace elements contents (ppm) for Cs-r | m) в цезийсодержащем анальциме, по данным метода SIMS | ich analcime, SIMS data |
|--|---|---------------------------------|
| | жание малых и редких элемент | d trace elements contents (ppm) |

| Са | | Cr | Ga | Rb | Sr | Ba | Pb | Cs | Mn | > | Ti | Fe | Co | Ni | В | Li | Be | H_2O | Г | CI |
|------|----|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|
| 12.7 | | 4.37 | 3.35 | 121 | 0.18 | 0.26 | 0.23 | 10707 | 94.1 | 17.9 | 5.54 | 53.0 | 0.73 | 26.0 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 54235 | 46.5 | 15.7 |
| 19.8 | | 5.51 | 3.33 | 149 | 0.26 | 0.45 | 0.21 | 14601 | 99.0 | 20.9 | 3.67 | 70.1 | 0.74 | 27.5 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 62872 | 33.3 | 23.4 |
| 25.3 | | 6.44 | 3.81 | 76.1 | 0.29 | 0.67 | 0.40 | 19844 | 102 | 20.9 | 3.72 | 74.5 | 0.63 | 42.7 | 0.04 | 0.03 | 0.03 | 48405 | 31.5 | 21.6 |
| 26.2 | | 7.26 | 3.56 | 124 | 0.28 | 0.77 | 0.40 | 30072 | 103 | 21.8 | 3.56 | 75.6 | 0.74 | 44.1 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 55675 | 42.4 | 27.5 |
| 24.4 | + | 6.25 | 3.33 | 113 | 0.25 | 0.68 | 0.31 | 34190 | 97.2 | 20.0 | 3.15 | 74.8 | 09.0 | 39.9 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | 57106 | 34.5 | 12.8 |
| 27. | 4 | 7.52 | 3.30 | 112 | 0.32 | 0.73 | 0.42 | 40980 | 102 | 20.7 | 3.52 | 78.9 | 0.62 | 36.3 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 52840 | 36.8 | 7.03 |
| 25. | - | 6.37 | 4.29 | 48.7 | 0.31 | 0.56 | 0.74 | 33789 | 103 | 20.7 | 2.95 | 67.9 | 0.58 | 36.7 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 56040 | 39.0 | 14.4 |
| 28. | 0 | 8.74 | 3.17 | 248 | 0.35 | 0.75 | 0.21 | 65066 | 107 | 21.0 | 3.78 | 83.9 | 0.80 | 47.6 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 38364 | 35.1 | 13.4 |
| 19. | 9 | 7.78 | 3.30 | 226 | 0.27 | 0.57 | 0.10 | 62578 | 93.9 | 17.8 | 3.24 | 70.5 | 0.51 | 36.2 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 48511 | 31.5 | 15.8 |
| 22 | | 9.41 | 3.53 | 213 | 0.34 | 0.56 | 0.10 | 55632 | 102 | 19.7 | 3.05 | 78.2 | 0.67 | 37.4 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 53953 | 25.3 | 9.91 |
| 21. | 5 | 7.77 | 3.13 | 196 | 0.50 | 0.38 | 0.12 | 29999 | 84.8 | 15.3 | 2.58 | 48.4 | 0.47 | 34.1 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 49504 | 35.1 | 13.1 |
| 18 | ⊾. | 5.93 | 3.52 | 189 | 0.20 | 0.23 | 0.17 | 26322 | 73.4 | 12.0 | 1.63 | 27.1 | 0.23 | 19.7 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 52583 | 21.5 | 3.06 |
| 14 | ×. | 8.19 | 3.50 | 145 | 0.21 | 0.40 | 0.45 | 28292 | 77.5 | 11.4 | 1.09 | 10.5 | 0.51 | 33.1 | 0.06 | 0.02 | 0.02 | 56796 | 28.8 | 9.54 |
| 8. | 5 | 4.39 | 3.36 | 125 | 0.11 | 0.15 | n.d. | 13992 | 63.6 | 10.3 | 1.26 | 14.4 | 0.13 | 18.4 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 51114 | 36.4 | 16.7 |
| 14 | 8. | 8.74 | 3.16 | 97.5 | 0.21 | 0.28 | 0.22 | 12861 | 82.7 | 14.1 | 1.56 | 29.0 | 0.50 | 38.8 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 56197 | 25.2 | 9.54 |
| 17 | ×. | 10.1 | 2.65 | 83.2 | 0.18 | 0.29 | 0.15 | 9174 | 88.5 | 14.6 | 1.77 | 26.8 | 0.48 | 38.1 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 68764 | 21.8 | 4.12 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Примечание. п.d. – не определено.

Размер области анализа не превышал в диаметре 20 мкм. Порог обнаружения составлял 0.005–0.010 ppm, точность определения – 10–15 % для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На изображении, полученном в обратно-отраженных электронах, видно, что исследуемое сечение кристалла цезийсодержащего анальцима демонстрирует зонально-концентрическое строение (рис. 2, ∂). Центральная часть кристалла (диаметром около 5–6 мм) отличается светло-серым оттенком окраски, доходящим в самом центре практически до белого цвета. По мере удаления от центра кристалла в направлении его граней интенсивность серого цвета повышается. В промежуточной части кристалла на общем светло-сером фоне наблюдаются тонкие (мощностью не более первых десятых долей мм) более темные полосы, создающие эффект осцилляционной зональности. Конфигурация этих полос конформна расположению граней кристалла. Внешняя часть кристалла, шириной до 2 мм, отличается однородной окраской в серых тонах. По оптическим характеристикам внешняя часть кристалла наиболее прозрачная (рис. 2, e).

В сечении кристалла наблюдаются два участка квазипрямоугольной формы, отличающихся повышенной интенсивностью своей серой окраски (одно размером 1.2×2 мм, с точками анализа 61-66; второе -1.8×3 мм, с точками анализа 15-23). Окраска этих участков однородная, они ориентированы длинной стороной примерно ортогонально наблюдаемой концентрической зональности кристалла. На общем фоне внутреннего строения кристалла эти участки выделяются, образно говоря, как «заплатки». Ниже будет показано, что их состав отличается от остальных частей кристалла по целому ряду элементов (главных, малых и редких). Есть основание предположить, что данные участки являются элементами секториальности кристалла и представляют собой угнетенные простые формы, например, куба {100}, не получившие развитие в габитусе кристалла. Известно, на примере изучения секториальности, проявленной в ряде минералов, что их состав в секторах роста различных простых форм в пределах одного кристалла может существенно различаться (см., например, Hollister, 1970; Scandale, Lucchesi, 2000; Левашова и др., 2022; Skublov et al., 2024).

В кристалле наблюдаются трещины различной толщины (от первых до нескольких десятков микрон). Больше всего трещин сконцентрировано во внешней части кристалла, при этом они ориентированы ортогонально границам и не проникают за пределы внешней части. Однако несколько трещин пронизывают кристалл насквозь, от края до края. Вдоль трещин цезийсодержащий анальцим изменен, здесь в виде оторочек присутствуют тонкие зонки потемнения. Эти трещины секут как темные квазипрямоугольные включения (обособления), так и основную часть минерала (рис. 3, *a*). Очевидно, что образование обособлений не связано с вторичными изменениями цезийсодержащего анальцима и произошло раньше них.

На изображении, полученном в обратно-отраженных электронах, видно, что в правой части, в пределах промежуточной части кристалла в раздуве сквозной трещины расположено крупное включение каолинита (точки 9-2 и 9-3, табл. 1S), имеющее необычную подковообразную форму, мощностью около 0.5 мм (рис. 3, δ). Вторичные глинистые минералы являются типичными при изменении минералов ряда поллуцит—цезийсодержащий анальцим (Sánchez-Muñoz et al., 2022). По периметру включение «обсыпано» идиоморфными кристаллами калиевого полевого шпата (точка 9-1), размер которых в поперечнике может достигать 50 мкм.

По данным метода SEM-EDS (полная выборка, все 93 анализа), содержание SiO_2 в цезийсодержащем анальциме варьирует от 54.7 до 61.8 мас. %, в среднем составляя



Рис. 3. BSE-изображение темного участка в цезийсодержащем анальциме (*a*) и включения каолинита с мелкими кристаллами микроклина (*б*). Обозначения минералов см. рис. 2 (Kln – каолинит).

Fig. 3. BSE-image of a dark area in cesium-containing analcime (*a*) and the inclusion of kaolinite with small crystals of microcline (δ). The symbols of the minerals correspond to Fig. 2 (Kln – kaolinite).

58.8 мас. % (2.12 к.ф.). Содержание Al₂O₃ находится в диапазоне 19.0–22.7 мас. %, в среднем равно 20.8 мас. % (0.89 к.ф.). Содержание Na₂O варьирует от 9.5 до 12.5 мас. % (в среднем равно 11.2 мас. %, 0.78 к.ф.). Содержание Cs₂O находится в диапазоне 0.7–6.2 мас. % (в среднем равно 3.1 мас. %, 0.05 к.ф.), подтверждая диагностику минерала как цезийсодержащего анальцима. Содержание К₂О оказалось ниже порога обнаружения в 11 точках, в остальных точках оно составило 0.1–1.1 мас. % (в среднем равно 0.5 мас. %, 0.02 к.ф.). Таким образом, усредненная формула рассматриваемого цезийсодержащего анальцима может быть записана как (Na_{0.78}Cs_{0.05}K_{0.02}) _{20.85}[(Al_{0.89}Si_{2.12})_{23.01}O₆]·0.65H₂O. По сравнению с поллуцитом, цезийсодержащий анальцим в этой формуле демонстрирует общий дефицит внекаркасных катионов (Na, Cs и K) и пониженную сумму анализа методом SEM-EDS (в среднем 94.40 мас. %). Такие особенности можно объяснить тем, что в ряду поллуцит-цезийсодержащий анальцим при росте доли анальцимового компонента на место части Сѕ входят молекулы воды, а возникающий дефицит положительного заряда компенсируется частичным замещением О₂⁻ на ОН⁻ (Франк-Каменецкая и др., 1997). Для близкого по составу цезийсодержащего анальцима из Мариинского месторождения изумруда (Житова и др., 2017) по результатам анализа методом WDS коэффициент в формуле минерала для воды был определен как 0.95.

В результате проведенных нами расчетов формулы минерала анионным методом сумма Si+Al равняется почти в точности 3 к.ф. (3.01 к.ф.). Соотношение коэффициентов в формуле для Si и Al (рис. 4, *a*) показывает их сильную отрицательную корреляцию (r = -0.94). Отношение Si/Al, равное в среднем 2.40, соответствует установленному критерию для структуры поллуцита (Si/Al > 2; Beger, 1969). Фигуративные точки цезийсодержащего анальцима из двух участков, выделяющихся более темным оттенком в BSE-изображении, расположены в верхней части линейного тренда и отличаются от остальных точек пониженным количеством Si и повышенным – Al (рис. 4, *a*).

Зависимость между количеством Na и Cs выражена менее отчетливо (рис. 4, δ). Отрицательная корреляция (r = -0.69), подтверждающая приведенную выше схему изоморфизма, проявлена только для точек, относящихся к основной части сечения кристалла. Для точек из двух контрастных включений (обособлений) корреляция между Na и Cs не наблюдается, в целом они отличаются повышенным количеством Na по сравнению с основной частью кристалла.



Рис. 4. Соотношение коэффициентов в формуле для цезийсодержащего анальцима. Зелеными кружками выделены точки, отвечающие обособленным участкам с темной окраской в BSE-изображении.

Fig. 4. Coefficients in the formula for cesium-containing analcime (apfu). Green circles mark the points corresponding to isolated areas with dark coloring in the BSE image.

В случае Na и K для точек из основной части кристалла значимая корреляция между содержаниями элементов не наблюдается (рис. 4, e), точки из более темных обособлений характеризуются отрицательной корреляцией между Na и K (r = -0.61).

На рис. 5 приведены профили распределения значений коэффициентов в формуле для элементов, содержание которых было проанализировано методом SEM-EDS. При построении профилей авторы задействовали все аналитические точки для цезийсодержащего анальцима, проецируя их, в случае удаленности от профиля, на ближайший профиль, с учетом оттенка участка анализа в BSE-изображении. Точки, относящиеся к двум квазипрямоугольным включениям (обособлениям), также помещены на профили, но специально выделены цветом.

Отличительной особенностью обоих профилей является выпуклая горбообразная зональность по Cs — в центре кристалла содержание Cs максимальное, к краю оно падает. Точки, относящиеся к темным участкам, характеризуются пониженным содержанием Cs, особенно это заметно для участка с точками 61—66, которым в основном профиле соответствует участок с точками 54—60. Из других элементов выпуклый характер профиля зафиксирован для Si, но менее отчетливо, чем для Cs. Точки, характеризующие состав темных обособленных участков, отличаются пониженным содержанием этого элемента.

Для К, Na и Al профили распределения имеют вогнутый характер. Для Na и Al профили обнаруживают схожесть. Точки из темных участков отличаются повышенным содержанием этих элементов относительно соседних участков кристалла. Поведение К более неопределенное. В профиле с интервалом точек 44–94 точки из темного по оттенку участка характеризуются повышенным содержанием К. В другом профиле (точки 1–43) отсутствует параллельный ряд точек для сравнения. Однако сравнивая содержание К в темном участке с точками 15–23 и симметричном к нему отрезке профиля с точками 24–31 (табл. 1S), видно, что в темном участке примерно в два раза ниже. Причину такого различного поведения К объяснить сложно.

Профилирование кристалла методом SIMS было выполнено в 16 точках, из которых 15 трассируют профиль, не пересекающий темный участок (синие точки на рис. 5). Точка 65 расположена в пределах темного участка, на одинаковом удалении от центра кристалла с точкой 56 из основного профиля, с которой можно проводить сравнение состава цезийсодержащего анальцима (рис. 6).

Следует отметить, что наиболее распространенным типом профиля для проанализированных редких и малых элементов является горбообразный (выпуклый). Горбообразный островершинный и симметричный профиль распределения Cs от



Рис. 5. Профили распределения главных и малых элементов (к.ф.) в кристалле цезийсодержащего анальцима (данные SEM-EDS). Номера аналитических точек соответствуют рис. 2, *д*. Зелеными кружками и пунктиром выделены точки, отвечающие обособленным участкам с темной окраской в BSE изображении.

Fig. 5. Distribution patterns of major and minor elements (apfu) in a crystal of cesium-containing analcime (SEM-EDS data). The numbers of the analytical points correspond to Fig. 2, ∂ . Green circles and dotted lines mark the points corresponding to isolated areas with dark coloring in the BSE image.



Рис. 6. Профили распределения малых и редких элементов (ppm) в кристалле цезийсодержащего анальцима (данные SIMS). Номера аналитических точек соответствуют рис. 2, *д*.

Fig. 6. Distribution patterns of minor and trace elements (ppm) in a crystal of cesium-containing analcime (SIMS data). The numbers of the analytical points correspond to Fig. 2, ∂ .

центра к краю кристалла демонстрирует понижение содержания примерно в 7 раз (от 65 066 до 9174 ppm, табл. 1). Концентрация Сs в точках 56 и 65 отличается примерно на 7000 ppm, с меньшим значением в точке 65.

Тоже горбообразным, но с более сглаженным обликом, является профиль распределения Са. Содержание Са падает от центра к краю кристалла от 28.0 до 8.54 ppm. Отличий по этому элементу в точках 56 и 65 не наблюдается. Щелочноземельные элементы Ва и Sr содержатся в цезийсодержащем анальциме на уровне не выше 1 ppm. Характер их распределения по профилю повторяет таковой для Са.

Профили распределения переходных металлов – Mn, Fe, Ni, Cr и V – имеют свою особенность: в левой части у них выпуклый и сглаженный характер подобно Ca, в правой – резкое падение содержания, как у Cs, но на самом краю (две-три точки) небольшой рост содержаний. Амплитуда изменения уровня содержания различна: для Fe – около 8 раз, для Mn, V, Cr и Ni – в 1.5–3 раза. Состав точки 65 не выделяется в отношении этих элементов.

Профиль распределения Rb – островершинный и ассиметричный. В левой части профиля (точки 65 и 56) содержание Rb варьирует несущественно. В правой части профиля оно понижается от 248 ppm (точка 68) до 83.2 ppm (точка 94). Минимальное содержание Rb (48.7 ppm) зафиксировано в точке 65, в темном участке.

Для ряда элементов с низкими содержаниями Ti, Pb, Ga, Be, Li (рис. 6), Co (табл. 1) четких закономерностей в характере профией не наблюдается. Можно говорить о тенденции понижения содержаний от одного края до другого (от точки 44 к точке 94), осложненной некоторой пилообразностью профилей. Содержание В составляет менее 0.1 ppm, зональность проявлена. Наиболее «гладкий» профиль установлен для Ti. Почти на всех перечисленных профилях точка 65 выделяется отклонением в бо́льшую или меньшую сторону.

Галогены F и Cl тоже имеют ассиметричный характер распределения, с падением содержаний от точки 44 к точке 94 и некоторой пилообразностью профилей. Содержание F уменьшается от 46.5 до 21.5 ppm, Cl – распределен более контрастно (от 24.5 до 3.1 ppm), точка 65 при этом не выделяется.

Наиболее интересным является профиль распределения воды — он имеет вогнутую форму. Содержание в точке 68 (38 364 ppm), по-видимому, является аналитическим выбросом. Минимальное содержание воды (48 405 ppm) установлено для центра профиля, максимальное (68 764 ppm) — зафиксировано на краю кристалла (точка 94). Такое распределение H_2O может свидетельствовать о переходе от пегматитовой к гидротермальной стадии минералообразования.

Распределение К отличается незакономерными колебаниями (от 2435 до 9923 ppm) и пилообразностью профиля. Точка 65 характеризуется высоким содержанием 7921 ppm, но не максимальным — в трех других точках содержание К еще выше.

Следует отметить, что представленный редкоэлементный состав цезийсодержащего анальцима демонстрирует его контрастные отличия от «обычного» анальцима гидротермального происхождения, не связанного с редкометалльными объектами. Так, в анальциме из гидротермально измененных аргиллитов Северо-Западного Китая содержание Cs находится в интервале 409–462 ppm, K – 22–166 ppm, Rb – 7–9 ppm (Li et al., 2021).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важным вопросом, возникающим после обнаружения такого крупного и идиоморфного кристалла цезийсодержащего анальцима и изучения его состава, является вопрос об условиях его образования. В основном, описанный в литературе цезийсодержащий анальцим является продуктом изменения поллуцита, размер его выделений незначителен. В пегматитах Танко, где этот минерал впервые был обнаружен, содержание Cs₂O в анальциме достигает 18.00 мас. %, в пегматитах Вороньих тундр – 16.85 мас. %. Авторы связывают его образование с поздними процессами, протекающими в пегматитах, когда усиливается роль водосодержащего флюида (Černý, 1972; Пеков, Кононкова, 2010). Установленный в продуктах гидротермального изменения риолитовых туфов Йеллоустонского национального парка цезийсодержащий анальцим содержит не более 4700 ppm Cs, размер его также микроскопический (Keith et al., 1983)

Цезийсодержащий анальцим, установленный в гидротермальных кварцплагиоклазовых жилах Мариинского месторождения, представлен хорошо образованными тетрагонтриоктаэдрами, размер которых варьирует от 1 до 7 мм. Кристаллы нарастают на пренит, они прозрачные, иногда молочно-белые (Житова и др., 2017). Образование жил связывают с выполнением открытых трещин. Развитые в жилах минералы относятся к поздней гидротермальной бериллиевой минерализации. Состав анальцима из Мариинского месторождения по главным элементам, мас. %: SiO₂ 55.00, Al₂O₃ 22.70, Cr₂O₃ 0.04, Na₂O 11.07, K₂O 0.04, CaO 0.01, Cs₂O 3.46, H₂O (рассчитанная) 7.76. Этот состав в значительной степени, за исключением Cr – типичного элемента для месторождений изумруда, связанных с ультраосновными породами, отвечает усредненным данным для цезийсодержащего анальцима из редкометалльных пегматитов Афганистана. Кристаллографическая форма и прозрачность кристаллов также находятся в соответствии, и даже размер кристаллов близок.

Можно предположить, что генезис крупного кристалла цезийсодержащего анальцима связан с гидротермальным этапом эволюции пегматитовой системы. Нижний температурный порог его образования задается экспериментально установленной границей невозможности вхождения Cs в структуру анальцима при температурах менее 200 °C (Barrer, 1978). Верхний температурный порог можно приблизительно оценить величиной 400–450 °C по средней доле лейцита в анальциме равной 2 моль. %, исходя из параметров экспериментально изученной системы твердых растворов поллуцит—лейцит—анальцим (London et al., 1998), для которой также было установлено, что наличие в пегматитовом расплаве Cs заметно понижает температуру его солидуса. Исследование кристалломорфологии минералов ряда поллуцит—цезий-содержащий анальцим позволило сделать вывод, что преобладание простой формы тетрагонтриоктаэдра отвечает следующим условиям: температура около 400 °C и pH = 12 (Teertstra, Černý, 1992).

Геохимическими индикаторами эволюции пегматитообразующего процесса выступают K/Rb отношение и содержание Rb для пород и минералов (Ercit et al., 2005; Пеков, Кононкова, 2010). В процессе эволюции K/Rb отношение понижается с ростом содержания Rb примерно по экспоненте. Фигуративные точки, относящиеся к различным этапам пегматитового процесса, образуют единый тренд в координатах Rb–K/Rb, на котором наиболее «зрелые» пегматиты находятся в нижней правой части.

По данным метода SIMS, K/Rb отношение минимально в центральной части кристалла цезийсодержащего анальцима, к краям оно увеличивается в 2–3 раза (рис. 7, *a*). В координатах Rb–K/Rb фигуративные точки из краевой части кристалла отличаются пониженным содержанием Rb (как и Cs, табл. 1), но, тем не менее, вместе с точками из центральной части, с которыми пересекаются, образуют единый тренд (рис. 7, б). Пологий характер тренда (K/Rb отношение в основном менее 100) говорит о сильно фракционированном характере минералообразующей среды, а его направленность – о тенденции уменьшения степени фракционирования. Можно предположить, что образование центральной части кристалла происходило на позднемагматическом этапе пегматитового процесса, когда остаточный расплав был обогащен летучими и несовместимыми элементами. Именно поэтому центр кристалла заметно обогащен Cs, по сравнению с краевыми частями. «Горбообразная» зональность по Cs может быть объяснена рэлеевским фракционированием этого компонента при кристаллизации минерала в закрытой системе, что хорошо продемонстрировано на примере колоколообразной зональности по Mn в гранатах низких фаций метаморфизма (Hollister, 1966). Являясь главным минералом-концентратором цезия, цезийсодержащий анальцим включает в свою структуру максимально возможное количество этого компонента. При этом падение содержания цезия к краевой зоне кристалла отражает общее снижение («исчерпание») цезия в системе в процессе кристаллизации цезийсодержащего анальцима.

Следует отметить, что авторами было зафиксировано снижение содержания Cs₂O в темной полоске на BSE-изображении (точка 33) на продолжении трещины, по сравнению с соседними точками 32 и 34 (1.89 мас. % в полоске, 4.18 и 2.78 мас. % рядом соответственно; табл. 1S). Поэтому нельзя исключать возможность того, что наблюдаемая ростовая зональность кристалла осложнена возможным выносом цезия (ионным обменом цезия на натрий и воду) в результате вторичных процессов, приведших к образованию трещин. Вероятно, наложение вторичных процессов осложнило профиль распределения цезия, придав ему элементы пилообразности.



Рис. 7. Профиль для K/Rb отношения от точки 44 до точки 94 (*a*) и соотношение содержания Rb (ppm) и K/Rb отношения (*б*). Красными кружками выделены точки, расположенные в краевой части кристалла цезийсодержащего анальцима.

Fig. 7. The pattern for the K/Rb ratio from point 44 to point 94 (*a*) and Rb content (ppm) vs K/Rb ratio (δ). Ked circles mark the points located in the marginal part of the crystal of cesium-containing analcime.

Можно предположить, что рост кристалла продолжился уже на гидротермальной стадии, для которой граница с магматической стадией для пегматитов весьма условная (London et al., 2018). Оценочная температура образования кристалла цезийсодержащего анальцима около 400 °C не противоречит этому предположению.

По всей видимости, образование цезийсодержащего анальцима маркировало завершение магматической стадии пегматитообразования с высокой активностью цезия в расплаве и переход к гидротермальной стадии (на что косвенно указывает рост содержания воды в краевых частях кристалла). Несмотря на не определенный окончательно генезис этого минерала, сама по себе находка крайне редкого и исключительного по своим характеристикам (размер и прозрачность) кристалла цезий-содержащего анальцима является уникальной и требует дальнейшего минералого-геохимического исследования редкометалльных пегматитов Афганистана, хранящих в себе немало тайн природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование крупного (около 15 мм) кристалла цезийсодержащего анальцима методами SEM-EDS и SIMS установило его зонально-концентрическое строение, проявленное как в BSE-изображении, так и в характере распределения от центра к краю кристалла главных, малых и редких элементов. Формула цезийсодержащего анальцима может быть записана следующим образом: (Na_{0.78}Cs_{0.05}K_{0.02}) _{Σ0.85}[(Al_{0.89}Si_{2.12})_{Σ3.01}O₆]·0.65H₂O.

Можно предположить, что образование цезийсодержащего анальцима маркирует завершение магматической стадии пегматитообразования, температурный режим которой оценен по содержанию лейцитовой компоненты в анальциме и морфологии кристалла как ~400 °C, и переход к гидротермальной стадии. Находка такого крупного кристалла крайне редкого цезийсодержащего анальцима является уникальной.

Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном зонде. Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.И. Воджинит как минерал-индикатор танталоносных пегматитов и гранитов // Записки Горного института. **2023**. Т. 262. С. 495–508.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Особенности гранитовых систем с редкометалльными пегматитами // ЗРМО. **2019**. Т. 148. С. 1–16.

Дурнев В.Ф., Мелентьев Г.Б., Соколов В.А., Покровский Е.Н., Черепивская Г.А. Первая находка поллуцита в пегматитах Памира // Доклады АН СССР. **1973**. Т. 213. № 1. С. 180–183.

Житова Е.С., Попов М.П., Золотарев (мл.) А.А. Цезийсодержащий анальцим Мариинского месторождения (Уральские Изумрудные копи, Средний Урал, Россия) и его кристаллическая структура // ЗРМО. **2017**. № 4. С. 111–120.

Кольцова Т.Н. Анализ областей гомогенности твердых растворов на основе поллуцита (анальцим-поллуцита) // Неорганические материалы. **2014**. Т. 50. № 7. С. 745–756.

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.

Левашова Е.В., Попов В.А., Левашов Д.С., Румянцева Н.А. Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал // Записки Горного института. **2022**. Т. 254. С. 136–148.

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Бекенова Г.К. Соколоваит CsLi₂AlSi₄O₁₀F₂ – новый минерал из группы слюд // Новые данные о минералах. **2006**. Вып. 41. С. 5–13.

Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Рубидиевая минерализация в редкометальных гранитных пегматитах Вороньих тундр (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. 2010. № 7. С. 741–760.

Попов М.П. Особенности редкометалльного оруденения и генетическая связь минеральных ассоциаций в восточном обрамлении Мурзинско-Адуйского антиклинория (Уральская изумрудоносная полоса) // Записки Горного Института. **2022**. Т. 255. С. 337–348.

Россовский Л.Н. Первая находка поллуцита и его кристаллов в Афганистане // Доклады АН СССР. **1977**. Т. 236. № 1. С. 216–219.

Скублов С.Г., Левашова Е.В., Мамыкина М.Е., Гусев Н.И., Гусев А.И. Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона // Записки Горного института. **2024.** С. 1–24.

Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. **2022.** Т. 255. С. 455–469.

Франк-Каменецкая О.В., Гордиенко В.В., Каминская Т.Н., Зорина М.Л., Костицына А.В. 1997. Вода в структуре минералов анальцим-поллуцитового ряда NaAlSi₂O₆·H₂O−CsAlSiO₆ // 3BMO. **1997**. № 2. С. 62–71.

Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Баннова И.И., Костицына А.В., Каминская Т.Н., Гордиенко В.В. Диссиметризация кристаллических структур натриевых поллуцитов // Кристаллография. **1995**. Т. 40. № 4. С. 698–707.

Composition of Cs-Rich Analcime in Spodumene Pegmatites of Afghanistan (Kolatan Deposit, Nuristan Province)

S. G. Skublov^a, *, A. Yosufzai^{b,c}, **, A. N. Evdokimov^b, ***, O. L. Galankina^a, ****

^a Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint-Petersburg, Russia ^b Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

^c Kabul Polytechnic University, Kabul, Afghanistan

olylechnic University, Kubul, Ajgh

*e-mail: skublov@yandex.ru

**e-mail: ata.yosufzai@gmail.com

***e-mail: evdokimov_an@pers.spmi.ru

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

In spodumene pegmatites, the Kolatan deposit, Nuristan province, Afghanistan, a large (about 15 mm) crystal of Cs-rich analcime was discovered for the first time in the region. The SEM-EDS and SIMS methods identified its concentric zoning. The formula $(Na_{0.78}Cs_{0.05}K_{0.02})_{\Sigma 0.85}[(Al_{0.89}Si_{2.12})_{\Sigma 3.01}O_6] \cdot 0.65H_2O$ corresponds to the average composition of the mineral. The analysis of crystal zoning in two profiles by the SEM-EDS method (93 points) shows that Cs content is maximum in the core of the crystal and decrease to the rim. Contents of K, Na, and Al increase from core to rim. SIMS method (16 points) confirms the pointed profile of Cs which content decreases from 65 100 to 9200 ppm. The profile of Ca has smoother appearance. Profiles of transition metals (Mn, Fe, Ni, Cr, and V) are complex. The Rb profile is peaked and asymmetric: in the one part of the profile, Rb content varies insignificantly, in the another part it decreases from 250 ppm to 80 ppm. Water content increases from core to rim (from 48 400 ppm) to 68 700 ppm). Most likely, this increasing reflects the transition to the hydrothermal stage. It is possible to assume that the formation of Cs-rich analcime marked the completion of the magmatic stage of pegmatite formation, the temperature regime of which is estimated as ~400°C. The find of such a large and gem quality crystal of extremely rare Cs-rich analcime is unique.

Keywords: Cs-rich analcime, spodumene pegmatites, mineral zoning, trace elements, SIMS method, Kolatan deposit

REFERENCES

Alekseev V.I. Wodginite as an indicator mineral of tantalum-bearing pegmatites and granites. J. Mining Inst. 2023. Vol. 262. P. 495–508.

Arbel-Haddad M., Ofer-Rozovsky E., Goldbourt A. Facile formation of pollucite in geopolymers: Implications for radioactive Cs immobilization. Ceramics Int. 2023. Vol. 49. P. 30881–30885.

Barrer R.M. Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. In: *Natural Zeolites. Occurrence. Properties. Use.* Eds. L.B. Sand and F.A. Mumpton. Pergamon Press, **1978**. P. 385–395.

Bebout G.E. Caesium. Encyclopedia of Geochemistry. Ed. W.M. White. Springer International Publishing Switzerland, **2018**. P. 172–177.

Beger R.M. The crystal structure and chemical composition of pollucite. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. **1969**. Vol. 129. P. 280–302.

Beskin S.M., Marin Y.B. Granite systems with rare-metal pegmatites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner Soc.)*. **2019**. Vol. 148. P. 1–16 (*in Russian, English translation:* Geol. Ore Deposits. 2020. Vol. 62. P. 554–563).

Černý P. The present status of the analcime-pollucite series. Canad. Miner. 1974. Vol. 12. P. 334–341.

Černý P. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba; VIII, Secondary minerals from the spodumene-rich zones. *Canad. Miner.* **1972**. Vol. 11. P. 714–726.

Černý P., Simpson F.M. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba X. Pollucite. *Canad. Miner.* **1978.** Vol. 16. P. 325–333.

Černý P. Rare element granitic pegmatites. Part II: Regional and global environments and petrogenesis. *Geosci. Canad.* **1991**. Vol. 18. P. 68–81.

Chen J.F., Wen C.H., Lv Z.H., Huang J.Z., Zhang J.X., Tang Y., Du Y., Cao C.H. Petrogenesis of Mesozoic Li-, Cs-, and Ta-rich (LCT) pegmatites from the Neoproterozoic Jiangnan Orogenic Belt, South China: An alternative origin model for the LCT type pegmatite. *Ore Geol. Rev.* **2023**. Vol. 153. 105276.

Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Miner. Mag.* **1998**. Vol. 62. P. 533–571.

Doebrich J.L., Wahl R.R., Chirico P.G., Wandrey C.J., Bohannon R.G., Orris G.J., Bliss J.D., Wasy A., Younusi M.O. Geologic and mineral resource map of Afghanistan, scale 1/850,000. United States Geological Survey, Open File Report. **2006**. 1038.

Drysdale D.J. The pollucite—analcime series, 1974-1990. Papers Dep. Earth Sci. Univ. Queensland. 1992. Vol. 12. P. 317–324.

Durnev V.F., Melentev G.B., Sokolov V.A., Pokrovskii E.N., Cherepivskaya G.A. First finding of pollucite in Pamirs pegmatites. Doklady Acad. Sci. USSR. Earth Sci. Section. **1973**. Vol. 213. N 1. P. 180–183 (*in Russian*).

Ercit T.S., Linnen R.L., Samson I.M. REE-enriched granitic pegmatites. Rare-element geochemistry and mineral deposits. *Geol. Assoc. Canada, GAC Short Course Notes.* **2005**. Vol. 17. P. 175–199.

Frank-Kamenetskaya O.V., Gordienko V.V., Kaminskaya T.N., Zorina M.L., Kostitsyna A.V. Water in crystal structure of minerals of the analcime-pollucite isomorphous series NaAlSi₂O₆·H₂O–CsAlSi₂O₆. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **1997**. Vol. 126. N 2. P. 62–71 (*in Russian*).

Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Bannova I.I., Kostitsyna A.V., Kaminskaya T.N., Gordienko V.V. Dissymmetrization of crystal structures of sodium pollucites. Crystallogr. Rep. 1995. Vol. 40. P. 645–654.

Gatta G.D., Rinaldi R., McIntyre G.J., Nénert G., Bellatreccia F., Guastoni A., Ventura G.D. On the crystal structure and crystal chemistry of pollucite, (Cs,Na)₁₆Al₁₆Si₃₂O₉₆ n H₂O: A natural microporous material of interest in nuclear technology. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1560–1568.

Hollister L.S. Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model. *Science*. **1966**. Vol. 154(3757). P. 1647–1651.

Hollister L.S. Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 742–766.

Hu F., Liu X., He S., Wang J., Wu F. Cesium-rubidium mineralization in Himalayan leucogranites. *Sci. China Earth Sci.* **2023**. Vol. 66. P. 2827–2852.

Jiang S.Y., Wang W., Su H.M. Super-enrichment mechanisms of strategic critical metal deposits: current understanding and future perspectives. J. Earth Sci. 2023. Vol. 34. P. 1295–1298.

Keith T.E., Thompson J.M., Mays R.E. Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1983**. Vol. 47. P. 795–804.

Kol'tsova T.N. Analysis of the homogeneity ranges of pollucite-based (analcime-pollucite) solid solutions. *Inorganic Materials*. **2014**. Vol. 50. N 7. P. 691–702.

Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.).* **2022**. Vol. 151. N 1. P.114–124 (*in Russian*).

Levashova E.V., Popov V.A., Levashov D.S., Rumyantseva N.A. Distribution of trace elements controlled by sector and growth zonings in zircon from a miaskite pegmatite of the Vishnegorsky massif, the Southern Urals. *J. Mining. Inst.* **2022**. Vol. 254. P. 136–148.

Levashova E.V., Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. Geochemistry of zircon from pegmatite-bearing leucogranites of the Laghman Complex, Nuristan Province, Afghanistan. Russian J. Earth Sci. 2024. Vol. 24. ES2011 (in Russian).

Li H., Liu Y., Yang K., Liu Y., Niu Y. Hydrothermal mineral assemblages of calcite and dolomite– analcime–pyrite in Permian lacustrine Lucaogou mudstones, eastern Junggar Basin, Northwest China. *Miner. Petrol.* **2021**. Vol. 115. P. 63–85.

London D. Ore-forming processes within granitic pegmatites. Ore Geol. Rev. 2018. Vol. 101. P. 349–383. London D. Reading pegmatites: Part 5 – What pollucite says. Rocks & Minerals, 2019. Vol. 94. P. 420–427.

London D., Morgan VI G.B., Icenhower J.P. Stability and solubility of pollucite in granitic systems at 200 MPa H₂O. Canad. Miner. **1998**. Vol. 36. P. 497–510.

Lyckberg P. Gem pegmatites of northeastern Afghanistan. Miner. Rec. 2017. Vol. 48. P. 611–675.

Mashkoor R., Ahmadi H., Rahmani A.B., Pekkan E. Detecting Li-bearing pegmatites using geospatial technology: the case of SW Konar Province, Eastern Afghanistan. *Geocarto Intern.* **2022**. Vol. 37. P. 14105–14126.

Mosazai A.M., Yousufi A., Ahmadi H. The geological characteristics and economical importance of pegmatite belt of Afghanistan. *Geol. Protection Miner. Res.* **2017**. Vol. 65. N 4. P. 26–33.

Orris G.J., Bliss J.D. Mines and Mineral Occurrences of Afghanistan. Vol. 2. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-110. USGS, Tucson, Arizona, **2002**. 95 p.

Pautov L.A., Agakhanov A.A., Bekenova G.K. Sokolovaite $CsLi_2AlSi_4O_{10}F_2$ – a new mineral species of the mica group. *New Data on Minerals.* **2006**. Vol. 41. P. 5–13 (*in Russian*).

Pekov I.V., Kononkova N.N. Rubidium mineralization in rare-element granitic pegmatites of the Voron'i tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geochem. Int.* **2010**. Vol. 48. P. 695–713.

Peters S.G., Ludington S.D., Orris G.J., Sutphin D.M., Bliss J.D. (eds.). Preliminary Non-Fuel Mineral Resource Assessment of Afghanistan. U.S. Geological Survey Open–File Report 2007–1214. 2007. 810 p.

Popov M.P. Peculiarities of rare-metal mineralization and genetic relationship of mineral associations in the eastern rim of Murzinsko-Aduysky anticlinorium (the Ural Emerald Belt). *J. Mining Inst.* **2022.** Vol. 255. P. 337–348.

Rossovskii L.N. First find of pollucite and its crystals in Afghanistan. Doklady Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Section. **1977**. Vol. 236. P. 157–160 (*in Russian*).

Rossovskiy L.N., Chmyrev V.M. Distribution patterns of rare-metal pegmatites in the Hindu Kush (Afghanistan). Intern. Geol. Rev. 1977. Vol. 19. P. 511–520.

Rossovskiy L.N., Konovalenko S.I. Features of the formation of the rare-metal pegmatites under conditions of compression and tension (as exemplified by the Hindu Kush region). *Intern. Geol. Rev.* **1979.** Vol. 21. N 7. P. 755–764.

Rudnick R.L., Gao S. 4.1. Composition of the continental crust. In: Treatise on Geochemistry: The Crust (ed. R.L. Rudnick). 2nd edn. Amsterdam: Elsevier, **2014**. Vol. 4. P. 1–51.

Sánchez-Muñoz L., Santos J.I., Simmons W.B., Florian P. Local structure and protons in non-stoichiometric pseudo-cubic pollucite mineral by multinuclear NMR. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. 1181.

Shearer C.K., Papike J.J., Jolliff B.L. Petrogenetic links among granites and pegmatites in the Harney Peak rare-element granite-pegmatite system, Black Hills, South Dakota. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 785–809.

Scandale E., Lucchesi S. Growth and sector zoning in a beryl crystal. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 357–366.

Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. Trace element zoning of colorless beryl from spodumene pegmatites of Pashki deposit (Nuristan province, Afghanistan). *Front. Earth Sci.* **2024**. Vol. 12. 1432222.

Skublov S.G., Petrov D.A., Galankina O.L., Levashova E.V., Rogova I.V. Th-Rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif. *Geosciences.* **2023**. Vol. 13. 362.

Skublov S.G., Gavrilchik A.K., Berezin A.V. Geochemistry of beryl varieties: comparative analysis and visualization of analytical data by principal component analysis (PCA) and t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE). *J. Mining Inst.* **2022**. Vol. 255. P. 455–469.

Skublov S.G., Levashova E.V., Mamykina M.E., Gusev N.I., Gusev A.I. Polyphase Belokurikhinsky granite massif, Gorny Altai: isotope-geochemical study of zircon. J. Mining Inst. 2024.

Teertstra D.K., Černý P. The compositional evolution of pollucite from African granitic pegmatites. *J. African Earth Sci.* **1997**. Vol. 25. P. 317–331.

Teertstra D.K., Černý P. Controls on morphology of analcime-pollucite in natural minerals, synthetic phases, and nuclear waste products. Crystal Res. Techn. 1992. Vol. 27. P. 931–939.

Teertstra D.K., Černý P., Chapman R. Compositional heterogeneity of pollucite from high grade dyke, Maskwa Lake, Southeastern Manitoba. Canad. Miner. **1992**. Vol. 30. P. 687–697.

Vance E.R., Gregg D.J., Griffiths G.J., Gaugliardo P.R., Grant C. Incorporation of Ba in Al and Fe pollucite. *J. Nuclear Mater.* **2016**. Vol. 478. P. 256–260.

Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Fontan F., de Parseval P., Jiang S.Y. Cs-dominant polylithionite in the Koktokay# 3 pegmatite, Altai, NW China: in situ micro-characterization and implication for the storage of radioactive cesium. *Contrib. Miner. Petrol.* **2007**. Vol. 153. P. 355–367.

Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Huang X.L., Ni P. Pollucite and the cesium-dominant analogue of polylithionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern China. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 883–896.

Zhitova E.S., Popov M.P., Zolotarev (Jr.) A.A. Analcime of Mariinskoe Deposit (Urals Emerald mines, The Middle Urals): Chemical composition, crystal structure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 4. P. 111–120 (*in Russian*).

——— МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ———

ИЗОМОРФИЗМ В ВАНАДИНИТЕ. 2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. О. Карпов^{1, 2,} *, А. А. Агаханов², М. Ф. Вигасина¹, поч. чл. И. В. Пеков¹

¹ Московский государственный университет, геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991, Россия ² Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр., 18, к. 2, Москва, 119071, Россия * e-mail: karpovao@mv.msu.ru

> Поступила в редакцию: 10.06.2024 После доработки: 05.07.2024 Принята к публикации: 09.10.2024

Методом ИК-спектроскопии изучена коллекция из 120 образцов ванадинита, пироморфита и миметизита. Детально охарактеризованы особенности ИК-спектров фосфор- и мышьяксодержащих разновидностей ванадинита. Показано, что чувствительность ИК-спектроскопии к вхождению в ванадинит малой примеси P (начиная с 0.1 мас. % P_2O_5) сопоставима с чувствительностью электронно-зондового анализа, и что по положению полос, соответствующих валентным колебаниям связей P—O, в ИК-спектре можно надежно отличить фосфорсодержащий ванадинит от сростков (механической смеси) ванадинита и пироморфита. Обсуждается причина смещения полос, отвечающих валентным колебаниям V—O и P—O, в т.ч. сближения отдельных компонент в них, в спектрах фосфорсодержащего ванадинита. Ни один из изученных образцов ванадинита не содержит групп (OH)⁻, (CO₃)²⁻ или H₂O.

Ключевые слова: ванадинит, пироморфит, миметизит, группа апатита, ванадат, инфракрасная спектроскопия, изоморфизм

DOI: 10.31857/S0869605524060066, EDN: NWATLT

введение

Эта статья, как и предыдущая (Карпов и др., 2024), посвящена особенностям изоморфизма в ванадините. В настоящей работе приведены результаты систематического изучения фосфор- и мышьяксодержащих разновидностей этого минерала методом абсорбционной инфракрасной спектроскопии (ИКС). Для сравнения нами исследованы в аналогичных условиях образцы двух минералов, изоструктурных ванадиниту Pb₅(VO₄)₃Cl и образующих с ним изоморфную систему – пироморфита Pb₅(PO₄)₃Cl и миметизита Pb₅(AsO₄)₃Cl.

Инфракрасная спектроскопия — очень информативный, структурно-чувствительный метод исследования минералов, хорошо зарекомендовавший себя для изучения членов надгруппы апатита, объединяющей структурно близкие минералы с общей формулой $M_{1_2}M_{2_3}(TO_4)_3X$ (см., например: Пеков и др., 1995). Метод ИКС позволяет исследовать вхождение в состав минерала атомных группировок с легкими элементами, не определяемыми при электронно-зондовом анализе (ОН⁻, H₂O⁰, CO₃²⁻ и др.), изучать изоморфизм и упорядочение катионов и анионов, и влияние этих явлений на симметрию.

В применении к ванадиниту важно отметить, что чувствительность метода порошковой рентгенографии к изоморфизму ванадия, фосфора и мышьяка существенно ниже, чем чувствительность метода ИКС. Структура ванадинита детально изучена (Trotter, Barnes, 1958; Dai, Hughes, 1989), и при температурах ниже 700 °C другие полиморфные модификации $Pb_5(VO_4)_3$ Cl, кроме гексагонального ванадинита, неизвестны (Еівлег, 1913; Черноруков и др., 2008). В минералах и многочисленных синтетических соединениях со структурным типом апатита не отмечалось случаев упорядочения тетраэдрически координированных компонентов *T* (White et al., 2005), что делает применение рентгенографии не очень информативным даже для богатых P и As разновидностей ванадинита. Таким образом, рентгенографические методы исследования не применялись в этой работе. Изоморфные замещения в ванадините изучены нами по данным электронно-зондового анализа и ИКС.

Как показано нами на основании почти семисот литературных и оригинальных химических и электронно-зондовых анализов ванадинита, изоморфизм в заселенных атомами свинца позициях M1 и M2 в этом минерале редок и ограничивается, по сути, вхождением небольшой примеси кальция (редко более 0.5 мас. % СаО: Карпов и др., 2024), так что при ИК-спектроскопическом исследовании мы сосредоточились на изучении изоморфизма в позициях тетраэдрически координированных компонентов (T) и дополнительных анионов (X) в структуре ванадинита.

Инфракрасный (ИК) спектр ванадинита, вероятно, впервые был опубликован Г.Г. Адлером (1964). В дальнейшем исследованию ванадинита и других членов системы ванадинит–пироморфит–миметизит – как природных, так и синтетических – с использованием ИК-спектроскопии была посвящена целая серия статей (von Rahden, Dicks, 1967; Bhatnagar, 1968; Levitt, Condrate, 1970; Поваренных, Геворкьян, 1970; Платонов и др., 1971; Bartholomäi, Klee, 1978; Masaoka, Kyono, 2006; Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Князев и др., 2012; Janicka et al., 2014; Solecka et al., 2015, 2018; Song et al., 2018 и др.). Бо́льшая часть этих работ затрагивает вопросы изоморфизма между (VO₄)^{3–}, (PO₄)^{3–} и (AsO₄)^{3–} в этих апатитоподобных соединениях. Описанные в литературе особенности ИК-спектров ванадинита и его аналогов будут более детально освещены нами ниже, при обсуждении результатов.

Однако, несмотря на значительное число работ, где приводятся те или иные результаты ИК-спектроскопического изучения минералов обсуждаемой системы и их синтетических аналогов, обобщения этих данных не проводилось. Мы попытались сделать это в рамках настоящей статьи. Еще одна задача нашей работы — методическая (в практическом аспекте): мы постарались на примере изученных образцов продемонстрировать не только возможности ИК-спектроскопии, но и ее преимущества перед другими методами в решении ряда вопросов минералогии и кристаллохимии этих широко распространенных в природе членов группы апатита.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рамках настоящей работы изучены 93 образца ванадинита из коллекций Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (далее – ММФ) и семь образцов ванадинита из личных коллекций авторов (6 – А.О.К. и 1 – И.В.П.). Химический состав и некоторые другие характеристики этих образцов приведены в нашей предыдущей статье (Карпов и др., 2024). Для сравнения нами изучены 12 образцов пироморфита и 10 образцов миметизита из коллекции ММФ.

ИК-спектры получены в лаборатории ММФ на инфракрасном Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек», Россия). Спектры снимались в суспензии с вазелиновым маслом на пластинках-подложках из КВг (методика приготовления препаратов в суспензии детально описана в работах: Кросс, 1961; Прикладная.., 1970; Болдырев, 1976; Плюснина, 1976; Смит, 1982 и др.). Параметры съемки: диапазон волновых чисел 370–4000 см⁻¹ (диапазон длин волн 27–2.5 мкм), разрешение 4 см⁻¹, 50 сканов.

Полосы валентных колебаний С–О в треугольнике $(CO_3)^{2-}$ (наиболее интенсивные полосы С–О в ИК-спектрах) перекрываются дублетом деформационных колебаний Н–С–Н предельных углеводороводов вазелинового масла в диапазоне 1300–1500 см⁻¹, однако о содержании в минерале примеси СО₃-групп можно судить по искажению формы этого дублета. В наших спектрах таких искажений не видно. В спорных случаях дополнительно снимался спектр минерала не в вазелиновом масле, а в перфторкеросине (fluolube), не дающем полос поглощения в указанной области: в спектрах ванадинита, полученных таким способом, полос, отвечающих колебаниям карбонатных групп, также не наблюдается.

Методика, по которой выполнены электронно-зондовые анализы минералов, описана в нашей предыдущей статье (Карпов и др., 2024). Изученные в этой статье образцы пироморфита и миметизита, по данным полуколичественного анализа, химически близки к конечным членам — Pb₅(PO₄)₃Cl и Pb₅(AsO₄)₃Cl соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В рамках настоящей работы получено 135 ИК-спектров ванадинита и 30 ИКспектров пироморфита и миметизита. Поскольку ни в одном из полученных спектров не наблюдалось полос колебаний, относящихся к группам (OH)⁻, (CO₃)²⁻, молекулам H₂O или иным атомным группировкам с частотами колебаний выше 1100 см⁻¹, здесь мы приводим спектры в диапазоне 370–1200 см⁻¹. Интерпретация полос поглощения приводится по (Накамото, 1991).

Типичный ИК-спектр ванадинита, близкого по составу к конечному члену $Pb_{5}(VO_{4})_{3}Cl$, представлен на рис. 1, *a*. Он очень близок к спектрам «чистого» ванадинита, приведенным как в упомянутых выше статьях, так и в справочнике (Chukanov, 2014). Спектр ванадинита имеет простое строение: в области 600-900 см⁻¹ находится сильный дублет валентных колебаний V^{5+} -О в тетраэдрах (VO₄) с максимумами при 740 и 805 см⁻¹ и плечом при \sim 835 см⁻¹. Полоса при 740 см⁻¹ обычно чуть более интенсивная, чем полоса при 805 см⁻¹. На низкочастотной границе рабочего диапазона прибора виден малоинтенсивный фрагмент полосы поглощения (при детальном рассмотрении и масштабировании видно, что он имеет два максимума, при 373 и 383 см $^{-1}$), которая, предположительно, может быть отнесена к деформационным колебаниям $\delta_4 O - V^{5+} - O$. Однако, поскольку технические характеристики спектрометра позволяют зарегистрировать только часть этой полосы, в дальнейшем полосы деформационных колебаний O—V—O в ванадините обсуждаться не будут, как неинформативные в условиях нашего эксперимента. В диапазоне 400-600 см⁻¹ в ИКспектрах ванадинита полосы поглощения отсутствуют; это обстоятельство представляется важным для идентификации примесного As⁵⁺ в ванадините методом ИКС (см. ниже).

Для сравнения приведены ИК-спектры близких по составу к конечным членам миметизита $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ (рис. 1, δ) и пироморфита $Pb_5(PO_4)_3Cl$ (рис. 1, ϵ). Полосы как деформационных $O-P^{5+}-O$ (в области 500–600 см⁻¹), так и валентных $P^{5+}-O$ (в области 850–1100 см⁻¹) колебаний в тетраэдрах (PO_4) в спектре пироморфита не перекрываются с полосами колебаний $As^{5+}-O$ и $V^{5+}-O$ и хорошо видны в спектрах фосфорсодержащих разновидностей миметизита и ванадинита. Полосы валентных колебаний $As^{5+}-O$ в тетраэдрах (AsO_4) в миметизите находятся в том же диапазоне


Рис. 1. Инфракрасные спектры почти беспримесных ванадинита (*a*), миметизита (*б*) и пироморфита (*в*). *a* – ванадинит из Карреl, Каринтия, Австрия (образец №52365 из коллекции ММФ); *б* – миметизит из Карреl, Каринтия, Австрия (образец № 54919 из коллекции ММФ); *в* – пироморфит из Yangshuo mine, Гуанси, Китай (образец № ОП2847 из коллекции ММФ); Здесь и далее: sh – плечо, w – слабая полоса, м – полоса вазелинового масла.

Fig. 1. Infrared spectra of vanadinite (a), mimetite (δ) and pyromorphite (a), chemically close to end-members.

a – vanadinite from Kappel, Carinthia, Austria (FMM RAS specimen №52365); δ – mimetite from Kappel, Carinthia, Austria (FMM RAS specimen № 54919); *a* – pyromorphite from Yangshuo mine, Guangxi, China (FMM RAS specimen № 0П2847); Here and further: sh – shoulder, w – weak band, м – nujol band.

волновых чисел, что и полосы валентных колебаний V^{5+} —О в тетраэдрах (VO₄) в ванадините (т.е. они практически полностью перекрываются), однако о содержании примеси As⁵⁺ в ванадините четко «сигнализирует» полоса при 420 см⁻¹, относящаяся к деформационным колебаниям O—As⁵⁺—O в тетраэдрах (AsO₄): полосы, отвечающие колебаниям O–V–O, в этой области отсутствуют (см. выше).

При анализе ИК-спектров ванадинита разного состава наибольшее внимание нами уделялось тем изменениям, которые возникают при вхождении в минерал примесных фосфора и мышьяка.

В спектре ванадинита на рис. 1, *а* видны малоинтенсивные полосы в областях 500–600 и 900–1050 см⁻¹, которые относятся соответственно к деформационным (O– P–O) и валентным (P–O) колебаниям в тетраэдрах (PO₄)^{3–}. Образцы ванадинита, ИК-спектры которых совсем лишены полос в этих областях, очень редки. Как показывают наши данные, чувствительность метода ИКС к изоморфному вхождению фосфора в ванадинит сопоставима с чувствительностью электронно-зондового анализа (ЭДС): малоинтенсивные полосы колебаний в обсуждаемых областях появляются уже при содержании P в ванадините около 0.1 мас. % P₂O₅ (менее 0.05 а.ф. P: см. рис. 1, *a*; 2, *a*; 4, *a*). С ростом содержания фосфора интенсивность этих полос увеличивается, они становятся четче, яснее проявляются дублет деформационных колебаний O–P–O и триплет (дополнительно осложненный полосой при ~920 см⁻¹) валентных колебаний P–O в фосфатных тетраэдрах, близкие по положению и общему виду (форме) к таковым в ИК-спектре пироморфита.

ИК-спектры ванадинита с различным содержанием P (от 0.05 до 1 а.ф.) представлены на рис. 2, a-e и 3, a. Важно отметить, что (1) полосы колебаний O–P–O и P–O в спектрах ванадинита смещены в более низкочастотную область относительно соответствующих полос в спектрах пироморфита, и (2) их частоты в целом закономерно повышаются с ростом величины отношения P:V в минерале (см. табл. 1). Так, если в бедном фосфором (содержащем в среднем 0.05 а.ф. P, по

| лену | ставу | |
|----------|---------|---------------|
| ому ч | 10 CO(| |
| нечн | ЗКИХ І | |
| y k ko | и бли | |
| OCTAB | cmec | |
| 0 II 0 C | эской | |
| I3KOFC | анич | |
|), бли | ой мех | |
| a (1–6 | ченно | |
| cdop | иолу | |
| ем фо | веннс | |
| жани | RyccT | |
| содер | 3) и ис | |
| HIBIM | рки ({ | |
| лазлич | юй ко | |
| ATA C] | НИТОЕ | |
| адині | анади | 6) |
| ах ван | фит-в | фита (|
| тектр | omopo | omopdo |
| ИК-сі | й пир | d иш и |
| ийв] | ально | нита |
| лебан | козон | анади |
| TbI KO |), TOHI | HAM B |
| Часто | ита (7 | м чле |
| ща 1. | ıфdow | ечны |
| Табли | одиц | к кон |

Table 1. Frequencies of bands in IR spectra of vanadinite with different phosphorus content (1–6), close to end-member pyromorphite (7), fine-zoned

| 2 | (Central of the second | Northern Market and | δ Ο- | P-0 | | v V-O | | | | > | P-0 | P, | As, | > |
|---|---|--|---------------|---------------|------------|------------|--------------------|----------------|------------|--------------------|------------------------------|------|------|------|
| | Ооразец | местонахождение | $\delta_4(1)$ | $\delta_4(2)$ | $v_{3}(1)$ | $v_{3}(2)$ | v ₃ (3) | ٧ ₁ | $v_{3}(1)$ | v ₃ (2) | v ₃ (3) | а.ф. | а.ф. | а.ф. |
| 1 | Mib-01 | Mibladen, Mapokko | 544 | 564 | 740 | 805 | 835sh | 920 | 956 | 977 | 1000 | 0.05 | 0 | 2.95 |
| 2 | 52373 | Silver district, Аризона, США | 544 | 564 | 739 | 803 | 835sh | 921 | 959 | 978 | 666 | 0.2 | 0 | 2.8 |
| 3 | 92318 | Puzzler mine, Аризона, США | 544 | 565 | 740 | 803 | 835sh | 922 | 961 | 980 | 1000 | 0.4 | 9.0 | 2.0 |
| 4 | M9512 | м-ние Сулейман-Сай, Казахстан | 544 | 564 | 740 | 804 | 835sh | 921 | 961 | 981 | 666 | 0.45 | 0.45 | 2.1 |
| 5 | 24244 | Берёзовское м-ние, Ср. Урал | 544 | 566 | 743 | 797 | 835sh | 922 | 962 | 983 sh | В интервале 1000–1005, sh | 0.7 | 0 | 2.3 |
| 9 | 52362 | Берёзовское м-ние, Ср. Урал | 543 | 567 | 743 | 796 | 836sh | 922 | 965 | 984 sh | В интервале 1000–1005, sh | 1.0 | 0 | 2.0 |
| 7 | ОП2847 | Yangshuo mine, Гуанси, Китай | 542 | 572 | Ι | Ι | I | 926 | 968 | 1000 | 1028 | 3.0 | 0 | 0 |
| 8 | 60986 | M'Fouati, Республика Конго | 542 | 572 | 739 | 805 | 835sh | 927 | 969 | 1000 | 1028 | | | |
| 6 | Искусств механиче и пиромс | енно полученная ская смесь ванадинита рфита | 542 | 572 | 740 | 805 | 835sh | 926 | 968 | 1000 | 1028 | | | |
| | | 1 | | | | | | | | È | | - | | |

Примечание. v₁ – симметричные валентные колебания Р-О, v₃ – асимметричные валентные колебания Р(V)–О, δ₄ – асимметричные деформационные коле-бания О–Р–О (по Накамото, 1991). Образец № 1 из коллекции одного из авторов (A.O.K.), образцы № 2–8 из коллекции ММФ.

ИЗОМОРФИЗМ В ВАНАДИНИТЕ...



Рис. 2. Инфракрасные спектры ванадинита с различным содержанием фосфора.

а – ванадинит из Mibladen, область Драа-Тафилалет, Марокко. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.05 а.ф. Р (образец Mib-01 из коллекции одного из авторов, А.О.К.); δ – ванадинит из Silver district, Аризона, США. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.2 а.ф. Р (образец № 52373 из коллекции ММФ); *в* – ванадинит из месторождения Сулейман-Сай, хребет Каратау, Казахстан. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.45 а.ф. Р и 0.45 а.ф. Аs (образец № M9512 из коллекции ММФ).

Fig. 2. Infrared spectra of vanadinite with different phosphorous content.

a – vanadinite from Mibladen, Drâa-Tafilalet region, Morocco. According to EMPA data, it contains on average 0.05 apfu P (specimen Mib-01 from one of the authors collections, A.O.K.); δ – vanadinite from Silver district, Arizona, USA. According to EMPA data, it contains on average 0.2 apfu P (FMM RAS specimen № 52373); ϵ – vanadinite from Suleiman-Sai deposit, Karatau ridge, Kazakhstan. According to EMPA data, it contains on average 0.45 apfu P and 0.45 apfu As (FMM RAS specimen № M9512).

данным электронно-зондового анализа) ванадините из Mibladen, Марокко (рис. 2, *a*, образец Mib-01), дублет деформационных колебаний O–P–O имеет максимумы при 544 и 564 см⁻¹, а триплет валентных колебаний P–O – при 956, 977 и 1000 см⁻¹, то в богатом фосфором (содержащем в среднем 1 а.ф. Р, по данным электронно-зондового анализа) ванадините из Берёзовского месторождения на Среднем Урале (рис. 3а, образец № 52362 из коллекции ММФ) дублет деформационных колебаний O– P–O имеет максимумы при 543 и 567 см⁻¹, а триплет валентных колебаний P–O превратился в одну широкую полосу с максимумами при 965 и 984 см⁻¹, осложненную плечом в диапазоне 1000–1005 см⁻¹.

С ростом величины отношения P:V в ряду ванадинит–пироморфит также меняются форма и положение полос, отвечающих колебаниям V–O. Так, в низкофосфорном ванадините дублет валентных колебаний V–O имеет максимумы поглощения при 740 и 805 см⁻¹, а в высокофосфорном ванадините из Берёзовского месторождения – при 743 и 796 см⁻¹, причем полоса при 796 см⁻¹ уширена относительно полосы при 805 см⁻¹ в «чистом» ванадините.

Поскольку метод ИКС не является локальным (для анализа используется весь объем изучаемого зерна), то закономерно возникает вопрос, можно ли надежно без учета данных о гомогенности образца, полученных, например, методами сканирующей электронной микроскопии или рентгенографии, различить по ИК-спектрам фосфорсодержащий ванадинит, где P⁵⁺ изоморфно замещает V⁵⁺, и сростки, т.е., по сути, механическую смесь, ванадинита и пироморфита (типичные, в частности, для Берёзовского месторождения на Урале – см. Карпов и др., 2024 и ссылки в этой работе)? Для решения этого вопроса нами были получены ИК-спектры специально приготовленной механической смеси ванадинита с пироморфитом и природных



Рис. 3. Инфракрасные спектры высокофосфорного ванадинита (*a*), сростков ванадинита и пироморфита (*б*) и искусственно полученной механической смеси ванадинита и пироморфита (*в*).

а – ванадинит из Берёзовского месторождения, Средний Урал. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 1 а.ф. Р (образец № 52362 из коллекции ММФ); *б* – белая мелкокристаллическая корочка, образованная сростками высокомышьякового ванадинита и почти чистого пироморфита из М'Fouati, департамент Буэнза, Республика Конго. По данным электронно-зондового анализа, ванадинит содержит в среднем 1.5 а.ф. Аs (т.е. является т.н. эндлихитом – промежуточным членом ряда ванадинит – миметизит) и менее 0.03 а.ф. Р. Видно, что полоса при 805 см⁻¹ заметно интенсивнее полосы при 740 см⁻¹, также появляется полоса при 787 см⁻¹ (образец № 60986 из коллекции ММФ); *в* – искусственно полученная механическая смесь сопоставимых объёмов практически чистых ванадинита из Mibladen (Марокко) и пироморфита из Yangshuo mine (Китай).

Fig. 3. Infrared spectra of P-rich vanadinite (a), vanadinite-pyromorphite intergrowths (δ) and artificially made mechanical mixture of vanadinite and pyromorphite (s).

a − vanadinite from Berezovskoe deposit, Middle Urals, Russia. According to EMPA data, it contains on average 1 apfu P (FMM RAS specimen № 52362); δ − white fine-crystalline crust formed by intergrowths of As-rich vanadinite and almost admixture-free pyromorphite from M'Fouati, Bouenza department, Republic of the Congo. According to EMPA data, vanadinite contains on average 1.5 apfu P (that is so-called endlichte – an intermediate member of vanadinite– mimetite series) and less than 0.03 apfu P. Note, band at 805 cm⁻¹ is noticeably more intense than band at 740 cm⁻¹; also appears band at 787 cm⁻¹ (FMM RAS specimen № 60986); *e* − artificially made mechanical mixture of comparable quantities of vanadinite from Mibladen (Morocco) and pyromorphite from Yangshuo mine (China).

срастаний этих минералов (образец №60986 ММФ из М`Fouati, Республика Конго). Эти сростки — тонкозональные корочки, сложенные зонами высокомышьякового ванадинита (содержащего от 1.1 до 2.1 а.ф. As, т.е. переходного к миметизиту) и почти чистого по химическому составу пироморфита. Механическая смесь была приготовлена нами из близких по составу к конечным членам ванадинита из Mibladen (Maрокко) и пироморфита из Yangshuo mine (Китай) приблизительно в равных объемах.

Как и ожидалось, в ИК-спектрах как сростков ванадинита с пироморфитом (рис. 3, δ), так и искусственно полученной механической смеси этих минералов (рис. 3, ϵ) частоты деформационных (O–P–O) и валентных (P–O) колебаний в тетраэдрах (PO₄) соответствуют таковым в беспримесном пироморфите и не смещены в более низкочастотную область, в отличие от ванадинита, содержащего P в качестве изоморфной примеси (табл. 1).

ИК-спектры образцов ванадинита с различным содержанием мышьяка (от 0.25 а.ф. до 1.25 а.ф. Аs) представлены на рис. 4, *a*–*в*. Как отмечалось выше, полосы валентных колебаний V–O и As–O в тетраэдрах (VO₄) и (AsO₄) почти полностью перекрываются, из-за чего главной индикаторной полосой (особенно важной при низком содержании примеси As), маркирующей присутствие мышьяка в ванадините, является полоса деформационных колебаний O–As–O при 417–420 см⁻¹. При высоком



Рис. 4. Инфракрасные спектры ванадинита с различным содержанием мышьяка.

а – ванадинит из Abenab mine, Хрутфонтейн, Намибия. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.25 а.ф. As и менее 0.05 а.ф. P (0.1 мас. % P_2O_5) (образец № 52375 из коллекции ММФ); δ – ванадинит из Pure Potential mine, Аризона, США. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 1.25 а.ф. As. Видно, что полоса при 806 см⁻¹ заметно интенсивнее полосы при 740 см⁻¹ (образец № 93660 из коллекции ММФ); *в* – ванадинит из Touissit, Восточная область, Марокко. По данным электронно-зондового анализа, он содержит в среднем 0.65 а.ф. As, 0.25 а.ф. Р (образец R-01 из рабочих материалов ММФ).

Fig. 4. Infrared spectra of vanadinite with different arsenic content.

a – vanadinite from Abenab mine, Grootfontein, Namibia. According to EMPA data, it contains on average 0.25 apfu As and less than 0.05 apfu P (0.1 weight % P_2O_5) (FMM RAS specimen № 52375); *b* – vanadinite from Pure Potential mine, Arizona, USA. According to EMPA data, it contains on average 1.25 apfu As. Note, band at 806 cm⁻¹ is noticeably more intense than band at 740 cm⁻¹ (FMM RAS specimen № 93660); *b* – vanadinite from Touissit, Oriental region, Morocco. According to EMPA data, it contains on average 0.65 apfu As and 0.25 apfu P (FMM RAS working materials specimen R-01).

содержании мышьяка в ванадините также наблюдается изменение относительных интенсивностей компонент дублета валентных колебаний V–O: так, если в «чистом» ванадините полоса при 740 см⁻¹ (v₃1) обычно чуть интенсивнее полосы при 805 см⁻¹ (v₃2), то при росте содержания в минерале мышьяка полоса при 805 см⁻¹ становится сначала немного (рис. 2, δ ; 4, a, δ), а затем заметно (рис. 3, δ ; 4, δ) более интенсивной за счет наложения на нее достаточно узких полос валентных колебаний As–O. Максимальной интенсивности она достигает в спектрах высокомышьяковых разновидностей ванадинита, переходных к миметизиту (образцы «эндлихита» из Pure Potential mine, Аризона, США, и М'Fouati, Республика Конго). В спектрах наиболее богатого мышьяком ванадинита также проявляется плечо при 787 см⁻¹, отвечающее частоте v₃1 в триплете валентных колебаний As–O в арсенатных тетраэдрах.

В спектрах ванадинита, содержащего одновременно примеси Р и As, наблюдаются описанные выше полосы, относящиеся к колебаниям как фосфатных, так и арсенатных тетраэдров (рис. 2, *в*; 4, *в*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изоморфизм в позиции Т

В ИК-спектрах фосфорсодержащего ванадинита наблюдаются полосы как деформационных, так и валентных колебаний в тетраэдрах (PO₄), частоты которых близки к таковым в спектре пироморфита. Близки, но не идентичны: полосы поглощения, соответствующие деформационным O—P—O и валентным P—O колебаниям, в ванадините смещены в более низкочастотную область относительно тех же колебаний в пироморфите, причем их частоты закономерно повышаются с ростом содержания примеси фосфора в минерале. Наши наблюдения хорошо согласуются с литературными данными как по природным соединениям ряда ванадинит—пироморфит (Adler, 1964; Levitt, Condrate, 1970), так и по их синтетическим аналогам (Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018). Сходное смещение полос наблюдается в спектрах соединений ряда миметизит—пироморфит при замещении As на P (Adler, 1964, 1968; Nakamoto et al., 1969; Levitt, Condrate, 1970; Bajda et al., 2011; Kwaśniak-Komenek et al., 2015). Это смещение наиболее удобно отслеживать по самой низкочастотной компоненте (v_3 1) триплета валентных колебаний P—O, сохраняющей максимальную интенсивность и явно выраженную форму при изоморфных замещениях.

Наиболее вероятное объяснение такого смещения полос в различных минералах группы апатита связано с изменением средней длины связи T–О. Тетраэдрически координированный P⁵⁺ имеет ионный радиус 0.17 Å, As⁵⁺ — 0.335 Å, V⁵⁺ — 0.355 Å (Shannon, Prewitt, 1969). Соответственно, в окружении более крупных тетраэдров, центрированных As или V, увеличивается и усредненная (в целом по кристаллу) длина связи T–О, вследствие чего понижается частота колебаний этих связей в минерале относительно «чистого» пироморфита. Нетрудно заключить, что с ростом в минерале содержания фосфора (табл. 1) волновые числа максимумов поглощения полос, соответствующих деформационным О–Р–О и валентным Р–О колебаниям, будут приближаться к таковым в спектре пироморфита.

Этого смещения не наблюдается в ИК-спектрах природных сростков или искусственно полученных механических смесей ванадинита с пироморфитом. Таким образом, положение полос колебаний О—Р—О и, особенно, Р—О позволяет уверенно отличать механические смеси (тонкие срастания) пироморфита и ванадинита от фосфорсодержащего ванадинита, где P^{5+} изоморфно замещает V^{5+} , что находится в полном согласии с выводами работы (Adler, 1964).

При вхождении в ванадинит изоморфной примеси фосфора наблюдается смещение полос и в дублете валентных колебаний V—O: так, в фосфорсодержащем ванадините из Берёзовского месторождения (Средний Урал) частота колебания v₃2 понижается (относительно «чистого» ванадинита) с 805 до 796 см⁻¹, а частота колебания v₃1 несколько повышается — с 840 до 843 см⁻¹, т.е. две компоненты дублета сдвигаются навстречу друг другу (и при этом более высокочастотная компонента несколько уширяется). Аналогичная закономерность показана для синтетических аналогов членов ряда ванадинит-пироморфит, причем, чем выше отношение Р:V, тем сильнее сближаются компоненты дублета (Черноруков и др., 2010; Буланов, 2012; Solecka et al., 2018). Таким образом, с ростом содержания Р в ванадините уменьшается расщепление полосы трижды вырожденного колебания уз в ИК-спектрах: разница в волновых числах компонент v_31 и v_32 этой полосы в «чистом» ванадините 805 - 740 = 65 см⁻¹, а в высокофосфорном ванадините, состав которого близок к формуле $Pb_5[(VO_4)_2(PO_4)]Cl$, $796 - 743 = 53 \text{ см}^{-1}$. Иными словами, при росте содержания фосфора в ванадините форма полосы валентных колебаний V—О постепенно приближается к синглету. Мы предполагаем, что это связано с повышением симметрии тетраэдров (VO₄) при вхождении в минерал изоморфной примеси фосфора. Уширение компоненты этого дублета с максимумом при 796 см⁻¹ может быть объяснено статистическим распределением P^{5+} , замещающего V^{5+} в тетраэдрах, т.е. уширение происходит вследствие сложения чуть более высокочастотных полос колебаний V—O в тетраэдрах (VO₄), не имеющих в окружении атомов P (как в «чистом» ванадините), и чуть более низкочастотных полос колебаний V—O в тех тетраэдрах (VO₄), которые имеют в окружении атомы Р. Заметный вклад резонансных явлений (резонанс Ферми) в смещение полос в спектрах Р-содержащего ванадинита нам кажется маловероятным.

По литературным данным, симметрия тетраэдров (PO_4) и (VO_4) в структуре обсуждаемых апатитоподобных минералов понижена относительно точечной группы T₁, описывающей «идеальный» эквидистантный тетраэдр, и отвечает подгруппе C_{s}^{c} (Черноруков и др., 2010). Авторы процитированной работы также считают, что сближение компонент дублета валентных колебаний V–О связано с повышением симметрии тетраэдра (VO₄) при вхождении в структуру ванадинита (или его синтетического аналога) фосфора, однако конкретный механизм этого явления, предложенный Н.Г. Черноруковым с соавторами, нам представляется неверным: так, указанные в статье длины связей Р–О, достигающие 1.705 Å, практически невероятны для достаточно «жесткого» и компактного тетраэдра [PO₄] (средняя длина связи P–O в тетраэдре в пироморфите равна 1.54 Å – см. Dai, Hughes, 1989), поэтому тяжело представить, чтобы искажение (Δl) для фосфатного тетраэдра было меньше, чем для ванадатного. Кроме того, вызывает вопросы точность, с которой приведены расстояния (P,V)-О в пироморфите и ванадините: точность определения длин связей в богатых свинцом кислородных соединениях очень редко достигает третьего знака после запятой ввиду сильного поглощения рентгеновского излучения тяжелыми ионами Pb.

Сходное сближение компонент триплета валентных колебаний Р—О наблюдается при уменьшении отношения P:V в ряду пироморфит—ванадинит: в спектре высокофосфорного ванадинита (рис. 3а) эти колебания дают, по сути, синглет с высокочастотным плечом. Разница в волновых числах полос колебаний v_31 и v_33 в «чистом» пироморфите (не содержащем V) 1027 — 968 = 59 см⁻¹, в высокофосфорном ванадините (1 а.ф. P) 1005 — 965 = 40 см⁻¹, в почти не содержащем фосфора ванадините (0.05 а.ф. P) 1000 — 956 = 44 см⁻¹ (см. табл. 1), т.е. относительное смещение крайних компонент триплета достигает 15 см⁻¹. Наиболее вероятное объяснение этого смещения такое же, как и для компонент полосы колебаний V—О: повышение симметрии тетраэдра (PO₄) при замещении фосфором ванадинита асимметрична: ее более высокочастотная половина заметно шире более низкочастотной, что также может быть объяснено статистическим распределением P⁵⁺, замещающего V⁵⁺ в тетраэдрах, и сложением полос колебаний P—О тетраэдрах (PO₄) как имеющих, так и не имеющих в ближайшем окружении атомы V.

Аналогичное охарактеризованному выше сближение компонент дублета V—O и триплета P—O при изоморфном замещении ванадия фосфором неоднократно описывалось для синтетических соединений системы (Ca,Sr)₅[(PO₄),(VO₄)]₃(OH,F,Cl), изоструктурных апатиту (и ванадиниту) (Galera-Gomez *et al.*, 1982; Higes-Rolando *et al.*, 1982; Boechat *et al.*, 2000; Karbivskyy *et al.*, 2010, 2023). Авторы процитированных работ объясняют смещение компонент полос повышением локальной симметрии тетраэдров (PO₄) и (VO₄) с C_s или C_{2ν} до C_{3ν} в промежуточных фосфор-ванадиевых членах системы, что подтверждает высказанное нами предположение о природе этого явления в фосфорсодержащем ванадините. Прояснить более детально, как именно влияет замещение ванадия фосфором на длины связей V—O и P—O в тетраэдрах в структуре ванадинита, могут помочь исследования с использованием рентгеноструктурного анализа.

В отличие от Р-содержащего миметизита, в изученных нами образцах Р-содержащего ванадинита не происходит расщепления дублета деформационных колебаний O-P-O в тетраэдрах (PO₄) в триплет (см.: Adler, 1964, 1968; Levitt, Condrate, 1970; Bajda et al., 2011; Kwaśniak-Komenek et al., 2015; наши данные).

Отсутствие карбонат-иона

Ни в одном из полученных нами ИК-спектров ванадинита, в отличие от многих других членов надгруппы апатита, не наблюдалось полос, отвечающих колебаниям карбонатных групп. Надо сказать, что проблема содержания карбонатного аниона в ванадините или его синтетических аналогах в литературе не обсуждалась — вероятно, как раз потому, что у наших предшественников, как и у нас, не было предмета для обсуждения. Присутствие групп $(CO_3)^{2-}$ для минералов надгруппы апатита с видообразующим свинцом, в отличие от кальциевых, в целом нехарактерно: обогащенные Pb карбонатсодержащие минералы надгруппы апатита достоверно описаны лишь в очень небольшом числе работ (Livingstone, 1994; Botto et al., 1997; Ondrejka et al., 2020; Briscoe et al., 2021; Green, Tindle, 2022), а для ванадинита карбонатсодержащие большинстве случаев присутствие CO₂ в химических анализах Pb-членов этой надгруппы связано с механической примесью кальцита, церуссита или иного карбоната.

Изоморфизм в позиции дополнительного аниона Х

Полосы колебаний гидроксильных групп (ОН)⁻ или молекул H₂O также не наблюдались ни в одном из полученных нами ИК-спектров. В справочнике (Chukanov, 2014) приводится ИК-спектр ОН-содержащего ванадинита из рудника Домино (Domino mine) в горах Патагония, Аризона, США. Малоинтенсивные полосы при 3410 см^{-1} и 3450 см^{-1} в спектре минерала интерпретированы Н.В. Чукановым как отвечающие колебаниям гидроксильных групп, содержание которых в ванадините оценено по дефициту Cl в электронно-зондовом анализе (отметим, что этот анализ характеризуется плохой стехиометрией) как достигающее 0.24 а.ф. для суммы $(OH + O + F + H_2O)$. По нашему мнению, этот ванадинит нуждается в более детальном исследовании: не исключено, что образец был фазово неоднородным. Прочие указания на находки потенциально ОН-содержащего ванадинита в литературе (например, Силаев и др., 2002, 2019; Liu, 2021) тоже неоднозначны: они базируются в основном на электронно-зондовых анализах, показывающих дефицит хлора (нередко эти анализы низкого качества, дающие при расчете формулы с плохой стехиометрией), и не подтверждаются данными спектроскопических исследований, что не позволяет считать эти данные убедительными.

В нескольких старых химических анализах, выполненных методами мокрой химии, содержание H_2O в ванадините отлично от нуля (разброс содержаний от 0.5 до 1.4 мас. % H_2O : Brackebusch et al., 1883; Collie, 1889; Guillemin *et al.*, 1955). Однако во всех этих анализах хлор присутствует в таком количестве, что при расчете эмпирической формулы оказывается, что Cl^- полностью заселяет позицию дополнительного аниона X, и это не позволяет предположить вхождение OH-групп в структуру минерала. По нашему мнению, присутствие воды в этих анализах скорее всего связано с примесью в пробе гидроксил- или водосодержащих минералов (чаще всего ванадатов ряда моттрамит–деклуазит).

Как отмечалось ранее (Карпов и др., 2024), во всех изученных нами образцах содержание F в ванадините ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. При пересчете анализов в полученных эмпирических формулах Cl целиком занимает позицию дополнительного аниона (X), что также не дает оснований предположить вхождение туда анионов (OH)[–] или O^{2–}. В литературе нам удалось найти только один анализ ванадинита, содержащий фтор (0.5 мас. % F) (Longchambon, Longchambon, 1932). В этой работе изучался ванадинит из местечка д'Эриваль (d'Hérival, Вогезы, Франция), однако анализировавшаяся проба была сильно загрязненной. После пересчета с удалением SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и CaF₂ этот анализ хорошо рассчитывается на формулу Pb₅[(V,As,P)O₄]₃Cl со стехиометрией, близкой к идеальной, что позволяет заключить, что присутствие фтора скорее всего связано с примесью в пробе флюорита.

Отметим единственный опубликованный в литературе анализ ванадинита из рудника Бена де Падру (Bena de Padru) на острове Сардиния в Италии, содержащего всего 0.95 мас. % Cl (Lovisato, 1904), что при пересчете на эмпирическую формулу эквивалентно 0.4 а.ф. Cl. Если химический анализ выполнен корректно, то можно было бы предположить, что оставшаяся часть позиции X заселена (OH)-группой или F^- , однако содержание этих компонентов в минерале не определялось, из-за чего трудно судить о реальной причине дефицита Cl в этом анализе.

Таким образом, фтор- или гидроксилсодержащие аналоги ванадинита пока достоверно в природе не известны, в отличие от синтетических систем: соединения типа $Pb_5(VO_4)_3X$ (где X = F, Cl, Br, I, OH, O) синтезировались неоднократно в различных условиях. Отметим, что F- или (OH)-доминантные минералы надгруппы апатита с видообразующим свинцом [фторфосфогедифан (Kampf, Housley, 2011), гидроксилгедифан (Biagioni et al., 2019), гидроксилпироморфит (Botto et al., 1997; Olds et al., 2021) и фторпироморфит (Kasatkin et al., 2023)] вообще очень редки в природе, в отличие от их Cl-аналогов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На обширном, статистически представительном материале нами получены и сопоставлены инфракрасные спектры как «чистых», практически отвечающих по составу конечным членам ванадинита, пироморфита и миметизита, так и Р- и Азсодержащих разновидностей ванадинита. Наиболее интенсивные полосы в ИКспектрах минералов, близких по составу к конечным членам (см⁻¹): 740, 805, 835 (плечо) для ванадинита; 420, 787, 805, 816 для миметизита; 542, 572, 926, 968, 1000, 1028 для пироморфита (волновые числа определены с точностью ±2 см⁻¹).

ИК-спектроскопия является весьма информативным методом для полуколичественного определения содержаний фосфора и мышьяка в ванадините: в частности, при низких содержаниях P в минерале по чувствительности этот метод сопоставим с электронно-зондовым анализом (ЭДС) и заметно превосходит возможности рутинного рентгенографического анализа. По положению полос валентных и деформационных колебаний P–O в тетраэдрах (PO₄) в ИК-спектре можно надежно и экспрессно отличить фосфорсодержащий ванадинит (в котором P⁵⁺ изоморфно замещает V⁵⁺) от механической смеси (сростков) ванадинита с пироморфитом, не прибегая к их изучению под электронным микроскопом или к методам рентгенографии.

Поскольку полосы валентных колебаний V—O и As—O в тетраэдрах почти полностью перекрываются, то о присутствии примесного As в ванадините можно судить, по сути, только по полосе деформационных колебаний O—As—O при ~420 см⁻¹. При высокой концентрации мышьяка в ванадините также меняется относительная интенсивность пиков в дублете валентных колебаний V—O в тетраэдрах (VO₄): полоса при 805 см⁻¹ становится заметно интенсивнее полосы при 740 см⁻¹ (в результате наложения полос валентных колебаний As—O на полосы V—O). В спектрах наиболее богатого мышьяком ванадинита дополнительно появляется плечо при 787 см⁻¹, отвечающее частоте v₃1 в триплете валентных колебаний As—O.

С увеличением степени замещения ванадия фосфором постепенно сближаются компоненты v_3l и v_32 дублета валентных колебаний V—O и компоненты v_3l , v_32 и v_33 триплета валентных колебаний P—O. Предположительно, это связано с выравниванием длин связей V—O и P—O в тетраэдре [(V,P)O₄] и повышением его симметрии. Однако надо заметить, что вопрос влияния изоморфных замещений между

T-компонентами на относительную длину разных связей T—О и симметрию соответствующих тетраэдров требует дальнейшего изучения.

Ни в одном из полученных спектров ванадинита не наблюдалось полос колебаний, относящихся к группам (OH)⁻, (CO₃)²⁻, H₂O или иным группировкам с частотами колебаний выше 1100 см⁻¹. Вероятно, для определения низких (следовых) концентраций (OH)⁻ и H₂O в ванадините, необходимо использовать ИК-микроскопию и изучать тонкие пластинки из его кристаллов на просвет, как это делается для номинально безводных минералов.

Благодарности. Авторы благодарят С.В. Кривовичева и Н.В. Чуканова за ценные замечания и обсуждение материала статьи. Работа выполнена по госбюджетной теме «Минералогическое изучение месторождений Арктической зоны России с целью их комплексного освоения» (№ госрегистрации 121061600049-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Наука, 1976. 199 с.

Буланов Е.Н. Синтез, строение, физико-химическое исследование и применение некоторых соединений со структурой апатита. Дисс. ... к.х.н. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, **2012**. 162 с.

Карпов А.О., Агаханов А.А., Пеков И.В. Изоморфизм в ванадините. 1. Вариации химического состава и твердые растворы // ЗРМО. **2024**. Т. 153. № 5. С. 127–155.

Князев А.В., Буланов Е.Н., Лапшин А.Н. Синтез, спектроскопическое исследование и факторгрупповой анализ хлорид трисванадатов двухвалентных катионов $M_5^{II}(VO_4)_3$ Cl ($M^{II} = Ca$, Sr, Ba, Cd, Pb) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. **2012**. № 3. C. 87–91.

Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Издательство иностранной литературы, **1961**. 111 с.

Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, **1991**. 536 с.

Пеков И.В., Чуканов Н.В., Елецкая О.В., Хомяков А.П., Меньшиков Ю.П. Беловит-(Се): новые данные, уточненная формула и соотношение с другими минералами группы апатита // ЗВМО. **1995**. Т. 124. № 2. С. 98–110.

Платонов А.Н., Таращан А.Н., Поваренных А.С., Захарова Г.М. Оптическая спектроскопия ванадия в природных минералах. І. Спектры оптического поглощения природных ортованадатов // Конституция и свойства минералов. **1971**. Т. 5. С. 92–100.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Издательство Московского университета, **1976**. 175 с.

Поваренных А.С., Геворкьян С.В. Особенности инфракрасных спектров ванадатов // Минералогический сборник Львовского университета. **1970**. Т. 24. № 3. С. 254–260.

Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. М.: Мир. 1970. 376 с.

Силаев В.И., Проскурин В.Ф., Голубева И.И., Ремизов Д.Н., Филиппов В.Н., Лютоев В.П., Симакова Ю.С. Пенолиты – новый тип эндогенных горных пород (о. Бельковский, Россия) // Вестник Пермского университета. Геология. **2019**. Т. 18. № 2. С. 125–147.

Силаев В.И., Чайковский И.И., Ракин В.И., Филиппов В.Н. Ванадинит в зоне окисления Сарановского хромитового месторождения. К проблеме минерально-геохимических превращений при гипергенезе // Уральский геологический журнал. 2002. Т. 5. № 29. С. 129–141.

Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.

Черноруков Н.Г., Князев А.В., Буланов Е.Н., Дашкина З.С. Физико-химическое исследование ванадинита // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. **2008**. № 3. С. 65–68.

Черноруков Н.Г., Князев А.В., Буланов Е.Н. Изучение изоморфизма и фазовой диаграммы системы Pb₅(PO₄)₃Cl−Pb₅(VO₄)₃Cl // Журнал неорганической химии. **2010**. Т. 55. № 9. С. 1549–1556.

Isomorphism in Vanadinite. 2. IR Spectroscopic Investigation

A. O. Karpov^{1, 2, *}, A.A. Agakhanov², M. F. Vigasina¹, I. V. Pekov¹

¹ Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia ² Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow, Russia *e-mail: karpovao@my.msu.ru

A collection of 120 vanadinite, pyromorphite and mimetite specimens was studied using IR spectroscopy. The features of IR spectra of phosphorus- and arsenic-bearing varieties of vanadinite are characterized in detail. It is shown that (1) the sensitivity of IR spectroscopy to the incorporation of small amounts of P in vanadinite (≥ 0.1 wt. % P₂O₅) is comparable to the sensitivity of electron microprobe analysis, and (2) phosphorusbearing vanadinite can be reliably distinguished from intergrowths (mechanical mixture) of vanadinite and pyromorphite by P–O vibration bands position in the IR spectrum. The cause of shift of the V–O and P–O bands, including the convergence of individual components in them, in IR spectra of phosphorus-bearing vanadinite is discussed. None of the studied vanadinite specimens contain (OH)⁻, (CO₃)^{2–}, or H₂O groups.

Keywords: vanadinite, pyromorphite, mimetite, apatite group, vanadate, infrared spectroscopy, isomorphism

REFERENCES

Adler H.H. Infrared spectra of phosphate minerals: splitting and frequency shifts associated with substitution of PO_4^{3-} for As O_4^{3-} in mimetite (Pb₅(AsO₄)₃Cl). *Amer.Miner.* **1968**. Vol 53. N 9–10. P. 1740–1744.

Adler H.H. Infrared spectra of phosphate minerals: symmetry and substitutional effects in the pyromorphite series. *Amer. Miner.* **1964**. Vol. 49. N 7–8. P 1002–1015.

Applied infrared spectroscopy. *Edited by D.N. Kendall*. New York Reinhold publishing corporation. London: Chapman and Hall, **1966**. 560 p.

Bajda T., Mozgawa W., Manecki M., Flis J. Vibrational spectroscopic study of mimetite–pyromorphite solid solutions. *Polyhedron.* **2011**. Vol. 30. N 15. P. 2479–2485.

Bartholomäi G., Klee W.E. The vibrational spectra of pyromorphite, vanadinite and mimetite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. **1978**. Vol. 34. N 7–8. P. 831–843.

Bhatnagar V.M. The mineral lead apatites. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. **1968**. Vol. 91. N 5. P. 479–486.

Biagioni C., Hålenius U., Pasero M., Karlsson A., Bosi F. Hydroxylhedyphane, Ca₂Pb₃(AsO₄)₃(OH), a new member of the apatite supergroup from Långban, Sweden. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 1015–1024.

Boechat C.B., Eon J.-G., Rossi A.M., de Castro Perezd C.A., da Silva San Gile R.A. Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**. Vol. 2. P. 4225–4230.

Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Nauka, 1976. 199 p. (in Russian).

Botto I.L., Barone V.L., Castiglion J.L., Schalamuk I.B. Characterization of a natural substituted pyromorphite. J. Mat. Sci. 1997. Vol. 32. P. 6549–6553.

Brackebusch L., Rammelsberg C., Doering A., Websky M. Sobre los vanadatos naturales de las provincias de Cordoba y de San Luis. Boletin de la Academia Nacional de Ciencias en Córdoba (República Argentina). 1883. Vol. 5. P. 441–524 (in Spanish).

Briscoe P.J., Chapman J., Green D.I., McCallum D., Tindle A.G. The mineralogy of Whitwell quarry, Derbyshire. J. Russell Soc. 2021. Vol. 24. P. 60–120.

Bulanov E.N. Synthesis, structure, physico-chemical study and application of some compounds with the apatite structure. *PhD thesis* (chemistry). Nizhniy Novgorod: Lobachevsky Nizhniy Novgorod University, **2012**. 162 p. (*in Russian*).

Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N. Study on isomorphism and phase diagram in system Pb₅(PO₄)₃Cl-Pb₅(VO₄)₃Cl. *Russian J. Inorganic Chem.* **2010**. Vol. 55. N 9. P. 1549–1556 (*in Russian*).

Chernorukov N.G., Knyazev A.V., Bulanov E.N., Dashkina Z.S. Physico-chemical study of vanadinite. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo.* **2008**. N 3. P. 65–68 (*in Russian*).

Chukanov N.V. Infrared Spectra of Mineral Species. Extended Library. Volume 1. Dordrecht: Springer Verlag, **2014**. 1726 p.

Collie N. On some Leadhills minerals. Journal of the Chemical Society, Transactions. **1889**. Vol. 55. P. 91–96.

Cross A.D. An introduction to practical infra-red spectroscopy. London: Butterworths scientific publications, **1960**. 80 p.

Dai Y., Hughes J.M. Crystal-structure refinements of vanadinite and pyromorphite. *Canad. Miner.* **1989**. Vol. **27**. N 2. P. 189–192.

Eiβner W. Die Änderung der Winkel des Apatits, Vanadinits, Pyromorphits und Mimetesits, sowie der optischen Verhältnisse des Apatits im Temperaturbereich von -160° bis +650° und der Dimorphismus der Apatitgruppe. *Inaugural Diss*. Leipzig: Universität Leipzig, **1913**. 54 p. (*in German*).

Green D.I., Tindle A.G. Lead-bearing apatite-supergroup minerals from Leadhills-Wanlockhead, Southern Scotland. *J. Russell Soc.* **2022**. Vol. 25. P. 80–88.

Galera-Gómez P.A., Sanz-Pinilla S., Otero-Aenlle E., Gonzáles-Díaz P.F. Infrared spectra of arsenate and vanadate strontium apatites. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* **1982**. Vol. 38. N 2. P. 253–259.

Guillemin C., Prouvost J., Wintenberger M. Sur les variétés fibreuses de mimétite (prixite) et de vanadinite. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie.* **1955**. Vol. 78. N 4–6. P. 301–306.

Higes-Rolando F.J., Andres-Verges M., González-Díaz P.F. Infrared spectra of heterocationic and heterocanionic apatites. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. **1982**. Vol. 38 N 2. P. 197–203.

Janicka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M. Spectroscopic study of mimetite—vanadinite solid solution series – preliminary results. *Geophys. Res. Abs.* **2014**. Vol. 16. Paper EGU2014-5193-2.

Kampf A.R., Housley R.M. Fluorphosphohedyphane, $Ca_2Pb_3(PO_4)_3F$, the first apatite supergroup mineral with essential Pb and F. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. N 2–3. P. 423–429.

Karbivskyy V.L., Shpak A.P., Kurgan N.A., Vishnyak V.V., Dimitriev O.P., Kasiyanenko V.H. Investigation of vibration anharmonicity in the crystal lattice of the mixed composition apatites. *Functional materials*. **2011**. Vol.18. N 2. P. 195–199.

Karbivskyy V., Kurgan N., Huntush M., Romansky A., Karbivska L., Zaika V. Spectral and quantum mechanical investigation of calcium apatites isomorphically substituted in the anionic sublattice. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **2023**. Vol. 264. Paper 147316.

Karpov A.O., Agakhanov A.A., Pekov I.V. Isomorphism in vanadinite. 1. Chemical variation and solid solutions. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2024. Vol. 153. P. 127–155 (in Russian).

Kasatkin A.V., Pekov I.V., Škoda R., Chukanov N.V., Nestola F., Agakhanov A.A., Kuznetsov A.M., Koshlyakova N.N., Plášil J., Britvin S.N. Fluorpyromorphite, $Pb_5(PO_4)_3F$, a new apatite-group mineral from Sukhovyaz Mountain, Southern Urals, and Tolbachik volcano, Kamchatka. J. Geosci. **2023**. Vol. 68. P. 81–93.

Knyazev A.V., Bulanov E.N., Lapshin A.N. Synthesis, spectroscopic study and factor group analysis of divalent cation chloride-trisvanadates $M_5^{II}(VO_4)_3$ Cl ($M^{II} = Ca$, Sr, Ba, Cd, Pb). *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo.* **2012**. N 3. P. 87–91 (*in Russian*).

Kwaśniak-Kominek M., Matusik J., Bajda T., Manecki M., Rakovan J., Marchlewski T., Szala B. Fourier transform infrared spectroscopic study of hydroxylpyromorphite $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – hydroxylmimetite $Pb_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ solid solution series. *Polyhedron.* **2015**. Vol. 99. P 103–111.

Levitt S.R., Condrate R.A. The vibrational spectra of lead apatites. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. N 9–10. P. 1562–1575.

Liu Y., Dai L., Lai X., Zhu F., Zhang D., Hu Y., Tkachev S., Chen B. Phase transitions in natural vanadinite at high pressures. *Minerals.* **2021**. Vol. 11. N 11. Paper 1217.

Livingstone A. An apatite high in lead from Wanlockhead, Strathclyde Region, Scotland. *Miner. Mag.* **1994**. Vol. 58. N 390. P. 159–163.

Masaoka M., Kyono A. Single crystal growth of lead vanado-chlorapatite $Pb_5(VO_4)_3Cl$ using CsCl flux method. *Mat. Lett.* **2006**. Vol. 60. P. 3922–3926.

Nakamoto A., Urasima Y., Sugiura S., Nakano H., Yachi T. Pyromorphite—mimetite minerals from the Otaru-Matsukura barite mine in Hokkaido, Japan. *Miner. J.* **1969**. Vol. 6. N 1–2. P. 85–101.

Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th edition. A Wiley-interscience publication. New York: John Wiley and sons publishing, **1986**. 484 p.

Olds T.A., Kampf A.R., Rakovan J.F., Burns P.C., Mills O.P., Laughlin-Yurs C. Hydroxylpyromorphite, a mineral important to lead remediation: Modern description and characterization. *Amer. Miner.*: **2021**. Vol. 106. N 6. P. 922–929.

Ondrejka M., Bačík P., Putiš M., Uher P., Mikuš T., Luptáková J., Ferenc Š., Smirnov A. Carbonatebearing phosphohedyphane – "Hydroxylphosphohedyphane" and cerussite: Supergene products of galena alteration in Permian aplite (Western Carpathians, Slovakia). *Canad. Miner.* **2020**. Vol. 58. N 3. P. 347–365.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Yeletskaya O.V., Khomyakov A.P., Men'shikov Yu.P. Belovite-(Ce): new data, refined formula and relationship with other apatite-group minerals. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **1995**. Vol. 124. N 2. P. 98–110 (in Russian).

Platonov A.N., Tarashchan A.N., Povarennykh A.S., Zakharova G.M. Optical spectroscopy of vanadium in natural minerals. I. Optical absorption spectra of natural orthovanadates. *Konstitutsiya i svoystv* mineralov. **1971**. Vol. 5. P. 92–100 (*in Russian*).

Plyusnina I.I. Infrared spectra of minerals. Moscow: Moscow University Publishing, **1976**. 199 p. (*in Russian*).

Povarennykh A.S., Gevork'yan S.V. The peculiarities of the infrared spectra of vanadates. Miner. Misc. Lvov Univ. 1970. Vol. 24. N 3. P. 254–260 (in Russian).

Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii on oxides and fluorides. Acta Cryst. Section B. 1969. Vol. 25. P. 925–946.

Silayev V.I., Chaykovskiy I.I., Rakin V.I., Philippov V.N. Vanadinite in supergene zone of Saranovskoe chromite deposit. On the problem of mineral-geochemical transformations during hypergenesis. Uralian Geol. J. 2002. Vol. 5. N 29. P. 129–141 (*in Russian*).

Silayev V.I., Proskurin V.F., Golubeva I.I., Remizov D.N., Philippov V.N., Lyutoyev V.P., Simakova Yu.S. Penolites – a new type of endogenous rocks (Belkovsky Island, Russia). Bull. Perm University. Geology. **2019**. Vol. 18. N 2. P. 125–147 (*in Russian*).

Smith A.L. Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, techniques, and analytical problem-solving. A Wiley-interscience publication. New York: John Wiley and sons, **1979**. 322 p.

Solecka U., Bajda T., Topolska J., Manecki M. Structural and vibrational behaviour of pyromorphite–vanadinite solid solution series. *Geology, geophysics and environment.* **2015**. Vol. 41. N 1. P. 135–136.

Solecka U., Bajda T., Topolska J., Zelek-Pogudz S., Manecki M. Raman and Fourier transform infrared spectroscopic study of pyromorphite—vanadinite solid solutions. Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **2018**. Vol. 190. P. 96–103.

Song H., Liu J., Cheng H. Structural and spectroscopic study of arsenate and vanadate incorporation into apatite group: Implications for semi-quantitative estimation of As and V contents in apatite. Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. **2018**. Vol. 188. P. 488–494.

Trotter J., Barnes W.H. The structure of vanadinite. Canad. Miner. 1958. Vol. 6. N 2. P. 161-173.

von Rahden H.V.R., Dicks L.W.R. Descloizite, mottramite, and vanadinite from South West Africa: an infrared and X-ray study. Amer. Miner. 1967. Vol. 52. N 7–8. P. 1067–1076.

White T., Ferraris C., Kim J., Madhavi S. Apatite – an adaptive framework structure. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 307–401.

—— ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ———

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ТЕЛЛУРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА ИНСИЗВАИТА Pt(Bi,Te),

© 2024 г. А. А. Межуева^{1, *}, д. чл. О. В. Каримова^{1, **}, Н. С. Упорова², А. А. Ширяев³, Л. А. Иванова¹, П. В. Чареева¹, Д. А. Чареев^{4, 5, 6}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017, Россия

² Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110, Россия

> ³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071, Россия

⁴ Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН,

ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, 142432, Россия

5 Уральский Федеральный Университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

⁶Государственный университет "Дубна",

ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

*e-mail: ann_mezhueva@mail.ru

** e-mail: oxana.karimova@gmail.com

Поступила в редакцию 06.09.2024 После доработки 15.10.2024 Принята к публикации 17.10.2024

Высокотемпературными *in-situ* методами изучено влияние примеси теллура на высокотемпературные преобразования синтетического соединения $Pt(Bi,Te)_2$, являющегося аналогом минерала инсизваита. Эмпирическая формула исследуемого соединения $Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}$. По данным дифференциально-термического и термогравиметрического (ДТА + $T\Gamma$) анализа и терморентгенографии для фазы $Pt(Bi,Te)_2$ обнаружено два полиморфных превращения, температуры которых несколько смещены по сравнению со значениями для фазы $PtBi_2$. Фазовый переход из кубической β -модификации в гексагональную γ -модификацию $Pt(Bi,Te)_2$ происходит при температуре 523 °C, на 100 °C выше чем в фазе $PtBi_2$ без примеси теллура. Среднетемпературная фаза γ - $Pt(Bi,Te)_2$ преобразуется в высокотемпературную δ -модификацию при температуре 626 °C, близкой к температуре аналогичного перехода в $PtBi_2$. Примесь теллура, изоморфно входящего в структуру $PtBi_2$, повышает устойчивость кубической β -модификации, соответствующей минералу инсизваиту, и расширяет поле его стабильности под воздействием высоких температур. Поле стабильности в присутствии примеси теллура γ -модификации, наоборот, сокращается.

Ключевые слова: инсизваит, теллур-содержащий инсизваит, теллуро-висмутид платины, полиморфные переходы, термический анализ, терморентгенография

DOI:10.31857/S0869605524060071, EDN: NVWEJM

введение

Особенностью бинарной системы Pt-Bi является наличие четырех полиморфных модификаций у соединения состава PtBi₂ (Okamoto, 1991). Из четырех полиморфных

модификаций данного химического состава — только одна, среднетемпературная кубическая β-фаза, имеет природный аналог. Это минерал инсизваит, открытый в 1972 году в месторождении Инсизва, Транскей, Южная Африка (Cabri, Harris, 1972; Criddle, Stanley, 1993). Инсизваит также описан в месторождениях Садберри, Канада (Cabri, Laflamme, 1976), и Октябрьское, Норильское рудное поле, Россия (Спиридонов и др., 2015).

Полиморфные превращения и термическое поведение синтетического аналога минерала инсизваита PtBi₂ в различных условиях были подробно изучены авторами ранее (Межуева и др., 2022а, б). На основании полученных данных была выдвинута гипотеза о возможности использования минерала инсизваита PtBi₂ в качестве минерала-индикатора, характеризующего определенные условия минералообразования (температура, окислительно-восстановительные условия).

Характерная черта инсизваита — наличие примесей сурьмы и теллура. По данным ряда авторов (Cabri, Harris, 1972; Cabri, Laflamme, 1976; Criddle, Stanley, 1993; Спиридонов и др., 2015) суммарное содержание этих элементов в составе минерала может достигать 20 мас. %.

В обзорной монографии Кабри примесь теллура описана в 5 из 6 представительных анализов минерала, причем ее содержание варьируется в широком диапазоне: от 0.6 до 16.1 мас. % (Cabri, 2002).

В месторождении Октябрьское, Норильск, Россия (Спиридонов и др., 2015), описан инсизваит с содержанием Те до 19 масс.%. Авторы выделяют три стадии пневматолитового процесса формирования минералов платиновой группы (МПГ) в этом месторождении: раннюю, среднюю и позднюю. Инсизваит относится к МПГ средней и поздней стадий. При этом для ассоциации МПГ средней стадии характерен инсизваит с высоким содержанием сурьмы, отдельно выделяется Sb-содержащий инсизваит. В ассоциации МПГ поздней стадии минерал почти не содержит сурьмы, встречается теллур-содержащий (19 мас. % Те) безсвинцовый инсизваит.

Исследование влияния примесных компонентов на характер и температуру полиморфных превращений минералов-индикаторов температурных обстановок является важной частью изучения многокомпонентных и многостадийных процессов генезиса МПГ в разных месторождениях. Авторами исследуется влияние примесей сурьмы и теллура на преобразование инсизваита под воздействием высоких температур. В настоящей работе представлены результаты высокотемпературных *in situ* экспериментов преобразования теллур-содержащего синтетического аналога инсизваита.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез порошкообразного Pt(Bi,Te)₂ проводился «сухим» методом в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла из элементов, взятых в стехиометрическом соотношении с незначительным (~ 5 мг) недостатком платины. Сначала ампулы отжигались несколько суток при температуре 650 °C, затем несколько суток при 450 °C. Далее ампулы вскрывались, вещество перетиралось и делилось на две части. Одна часть отжигалась месяц при 450 °C, вторая – два месяца при 350 °C. Далее ампулы закаливались в холодной воде.

Полученные фазы были изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа в лаборатории кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН, а затем термическими методами с помощью ДТА и терморентгенографии.

Шашка с зернами β-Pt(Bi,Te)₂, запечатанными в эпоксидную смолу, была отполирована и исследована с использованием электронного сканирующего микроскопа JSM-5610LV при ускоряющем напряжении в 25 кВ. Анализ химического состава соединений был проведен детектором EDS Ultim Max фирмы Oxford Instruments в обратно-рассеянных электронах (BSE) и обработан при помощи программы Aztec Version 5.1 фирмы Oxford Instruments. Для количественного анализа предварительно производилась калибровка на эталоне кобальта. Для энергодисперсионных анализов элементов использовались характеристические линии *L*-серии всех элементов.

Исследование однородности кристаллов проводилось с помощью построения продольного и поперечного профилей состава, а также карты распределения химических элементов. В каждом профиле накапливалось по 500 точек вдоль заданной линии. Накопление всего профиля проходило в течение минимум 50 минут для получения плавной кривой. Далее строились карты распределения элементов по площади зерна в течение минимум одного часа для получения четкого изображения.

Дифрактограммы исследуемых образцов получены на настольном рентгеновском дифрактометре AXRD фирмы Proto Manufacturing (Канада) при использовании кобальтового излучении ($\lambda = 1.78897$ Å) при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА. Съемка проводилась в непрерывном режиме со скоростью вращения образца порядка 58 оборотов в минуту, в диапазоне углов 20 от 8 до 90° при пошаговом режиме съемки (шаг 0.02°) с экспозицией в точке, равной 1 с.

Обработка полученных дифрактограмм выполнялась при помощи программы Jade 6.5 (Materials Data Incorporation LTD). Диагностика исследуемых фаз производилась по международной порошковой базе данных PDF-2.

Исследование физико-химических процессов и термических характеристик образцов инсизваита выполнено с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH) методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) в температурном интервале 30–950 °C в режиме нагрева и последующего охлаждения. Измерения выполнены в тиглях из корунда (масса навесок ~50 мг) при скорости сканирования 10 °С/мин. Все исследования проведены в токе (50 мл/мин) аргона, камера предварительно вакуумировалась и промывалась аргоном. Калибровка температуры и чувствительности (определения энтальпии реакций по площади пика) проведена по металлам (In, Sn, Bi, Zn, Al, Ni, Ад, Аи) чистотой не ниже 99.99 мас. %. Погрешность в определении температуры составляет ($\pm 1^{\circ}$), ошибка в определении изменения массы ($\pm 0.05\%$) (свидетельство о поверке № С-С/22-12-2023/306688935). Обработка данных ДТА-ТГ производилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. По кривым ТГ и ДТГ определялись изменения массы образцов при нагревании и охлаждении; кривая ДТА служила для характеристики наблюдаемых термических эффектов физикохимических процессов и термических характеристик образцов.

Серия терморентгенографических экспериментов проводилась на дифрактометре Empyean Panalytical BV с использованием печи AntonPaar HTK-1200N в Институте физической химии и электрохимии ИФХЭ РАН. Дифрактограммы получены в диапазоне углов 20 от 20 до 80° при использовании медного излучения. Эксперименты проводились в вакууме, в диапазоне температур от 25 до 680 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез

Эксперименты по синтезу были показали, что β-модификация фазы Pt(Bi,Te)₂ была получена как при температуре 350 °C, так и при 450 °C. Этот факт, указывал на более высокую температуру полиморфного перехода теллур-содержащей разновидности по сравнению с фазой PtBi₂. Для определения температуры полиморфного

| № анализа | Те | Pt | Bi | Сумма |
|-----------|------|-------|-------|--------|
| 1 | 4.14 | 31.59 | 62.20 | 97.92 |
| 2 | 4.26 | 33.75 | 59.98 | 98.00 |
| 3 | 4.45 | 34.45 | 61.75 | 100.64 |
| 4 | 4.49 | 32.96 | 59.99 | 97.44 |
| 5 | 4.50 | 33.78 | 60.22 | 98.50 |
| 6 | 4.50 | 33.66 | 60.59 | 98.75 |
| 7 | 4.50 | 34.15 | 62.70 | 101.34 |
| 8 | 4.53 | 33.55 | 60.48 | 98.56 |
| 9 | 4.56 | 33.19 | 61.73 | 99.47 |
| 10 | 4.58 | 34.03 | 60.70 | 99.30 |
| 11 | 4.59 | 33.05 | 60.80 | 98.44 |
| 12 | 4.60 | 33.53 | 60.46 | 98.58 |
| 13 | 4.66 | 33.59 | 59.84 | 98.08 |
| 14 | 4.68 | 33.07 | 60.31 | 98.06 |
| 15 | 4.68 | 33.43 | 59.37 | 97.48 |
| 16 | 4.71 | 33.97 | 60.94 | 99.61 |
| 17 | 4.73 | 33.86 | 60.27 | 98.86 |
| 18 | 4.77 | 33.88 | 60.30 | 98.95 |
| 19 | 4.79 | 34.42 | 62.84 | 102.05 |
| 20 | 4.80 | 32.64 | 61.33 | 98.77 |
| 21 | 4.99 | 33.94 | 58.83 | 97.77 |
| 22 | 5.01 | 34.05 | 60.84 | 99.90 |
| 23 | 5.21 | 33.51 | 59.82 | 98.55 |
| 24 | 5.60 | 35.70 | 60.28 | 101.58 |
| Мин. | 4.14 | 31.59 | 58.83 | |
| Макс. | 5.60 | 35.70 | 62.84 | _ |
| Среднее | 4.68 | 33.66 | 60.69 | |

Таблица 1. Содержания элементов в составе синтетической фазы $Pt(Bi,Te)_2$ (мас. %) **Table 1.** Contents of elements in the synthetic phase $Pt(Bi,Te)_2$ (wt %)

перехода и пределов устойчивости фазы β -Pt(Bi,Te)₂ были проведены эксперименты методами дифференциально-термического анализа и терморентгенографии. Высокотемпературные исследования выполнялись на образце, отожженном при 450 °C.

Сканирующая электронная микроскопия

Методом сканирующей электронной микроскопии выполнен количественный анализ химического состава синтезированной фазы. В общей сложности накоплено около 35 ЭДС-спектров (накопление в каждом анализе составляло 60 с). По полученным анализам среднее содержание элементов в синтезированной фазе составило: Pt - 33.66 мас. %, Bi - 60.69 мас. %, Te - 4.68 мас. % (табл. 1). Рассчитанная эмпирическая формула имеет вид $Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}$.

Изучение однородности химического состава зерен синтезированного вещества выполнено с помощью построения продольного и поперечного ЭДС-профилей



Рис. 1. Изображение зерна синтетической фазы Pt(Bi.Te)₂ с обозначением профилей, вдоль которых измерялись ЭДС-анализы.

Fig. 1. Image of a grain of the synthetic phase Pt(Bi,Te), with the designation of the EDS analyses profiles.

химического состава, а также карт распределения элементов. На рис. 1 представлено одно из проанализированных зерен с расположением продольного и поперечного профилей ЭДС-анализов, в табл. 2 подробно охарактеризован его химический состав. Эмпирическая формула, рассчитанная по среднему содержанию элементов в данном зерне, имеет вид Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.23})_{1.97}. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали, что зерна имеют однородную структуру и состав.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированное вещество является кубической β-модификацией фазы PtBi₂, а также синтетическим аналогом минерала инсизваита PtBi₂. Дифрактограммы синтезированного вещества состава Pt(Bi,Te)₂ соответствуют эталонной дифрактограмме синтетической фазы β-модификаций Pt Bi₂ (PDF № 89-2029), а также дифрактограмме минерала инсизваита, полученной от голотипного образца (Cabri, Harris, 1972) (рис. 2, табл. 3).

Дифференциальный термический анализ

На кривой ДТА нагрева образца PtBi₂ в твердом состоянии (рис. 3) зафиксированы два эндотермических пика при температурах 421.0 °С и 639.6 °С соответственно.

| Профиль 1 (мас. %) | | | | | Профиль 2 (мас. %) | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|--------|-----------------------|------|-------|--------|
| № п/п | Pt | Te | Bi | Сумма | Pt | Te | Bi | Сумма |
| 1 | 34.49 | 5.32 | 60.12 | 99.92 | 32.43 | 5.26 | 62.43 | 100.12 |
| 2 | 35.03 | 4.78 | 60.47 | 100.28 | 33.99 | 4.37 | 61.14 | 99.50 |
| 3 | 33.88 | 4.97 | 61.40 | 100.25 | 35.31 | 4.79 | 59.29 | 99.38 |
| 4 | 34.05 | 4.75 | 61.05 | 99.85 | 34.42 | 5.29 | 60.06 | 99.77 |
| 5 | 33.70 | 4.51 | 61.50 | 99.72 | 34.60 | 5.17 | 60.21 | 99.97 |
| 6 | 34.64 | 5.13 | 60.26 | 100.03 | 33.51 | 5.37 | 61.34 | 100.23 |
| 7 | 32.61 | 4.29 | 62.43 | 99.32 | 35.06 | 5.29 | 59.04 | 99.39 |
| 8 | 34.47 | 4.80 | 59.93 | 99.20 | 32.28 | 4.74 | 62.60 | 99.62 |
| 9 | 33.94 | 4.69 | 61.35 | 99.97 | 33.69 | 5.33 | 61.36 | 100.38 |
| 10 | 34.40 | 5.10 | 60.47 | 99.97 | 35.83 | 4.71 | 59.18 | 99.72 |
| 11 | 33.83 | 5.17 | 60.47 | 99.47 | 34.28 | 4.71 | 61.85 | 100.84 |
| 12 | 34.60 | 4.36 | 61.22 | 100.18 | 34.10 | 4.82 | 61.24 | 100.15 |
| 13 | 33.66 | 4.57 | 60.92 | 99.16 | 33.98 | 5.89 | 60.57 | 100.44 |
| 14 | 35.09 | 4.76 | 60.10 | 99.96 | 34.81 | 4.77 | 59.67 | 99.25 |
| 15 | 33.18 | 4.65 | 62.03 | 99.86 | 34.06 | 4.14 | 60.86 | 99.06 |
| Мин. | 32.61 | 4.29 | 59.93 | | 32.28 | 4.14 | 59.04 | |
| Макс. | 35.09 | 5.32 | 62.43 | _ | 35.83 | 5.89 | 62.60 | _ |
| Среднее | 34.10 | 4.79 | 60.91 | 99.83 | 34.15 | 4.98 | 60.72 | 99.85 |

Таблица 2. Химический состав зерна синтетической фазы Pt(Bi,Te)₂







| Дифракт β-PtBi ₂ (и др., | гограмма Межуева 2022а) | Дифракт β-Pt(I | тограмма Bi,Te) ₂ | Инси (Cabri, 19 | зваит Harris, 72) | Синте: РГ | гический β DF № 89-20 | 8-PtBi ₂ , 029 |
|--|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|--------------------------|------------------------------|
| d (Å) | I (%) | d_{exp} (Å) | I_{exp} (%) | <i>d</i> (Å) | Ι | <i>d</i> (Å) | I (%) | hkl |
| 3.873 | 5 | 3.882 | 4.8 | 3.790 | 0.5 | 3.875 | 1.9 | 111 |
| 3.348 | 21 | 3.360 | 21.2 | 3.310 | 2 | 3.354 | 41.6 | 200 |
| 2.994 | 82 | 3.001 | 91.5 | 2.960 | 8 | 2.999 | 100 | 210 |
| 2.733 | 70 | 2.738 | 68.6 | 2.700 | 8 | 2.737 | 81.4 | 211 |
| 2.368 | 24 | 2.369 | 27.5 | 2.340 | 5 | 2.369 | 22.8 | 220 |
| 2.021 | 100 | 2.020 | 100 | 1.998 | 10 | 2.019 | 79.1 | 311 |
| 1.935 | 11 | 1.933 | 10.1 | 1.915 | 2 | 1.933 | 7.5 | 222 |
| 1.858 | 28 | 1.857 | 24 | 1.836 | 4 | 1.857 | 26.8 | 023 |
| 1.791 | 64 | 1.790 | 53.7 | 1.774 | 7 | 1.789 | 39.8 | 321 |
| 1.675 | 10 | 1.674 | 6.3 | 1.655 | 1 | 1.674 | 4.3 | 400 |
| 1.498 | 22 | 1.496 | 19.4 | 1.484 | 4 | 1.496 | 6.2 | 024 |
| 1.462 | 39 | 1.460 | 28.8 | 1.443 | 5 | 1.460 | 16.4 | 421 |
| 1.429 | 20 | 1.427 | 12.8 | 1.414 | 3 | 1.427 | 7.7 | 332 |
| 1.368 | 19 | 1.366 | 10.5 | 1.354 | 3 | 1.366 | 5.5 | 422 |
| 1.290 | 44 | 1.287 | 34.2 | 1.277 | 6 | 1.288 | 19.9 | 511 |

Таблица 3. Дифракционные данные фаз $PtBi_2$ и $Pt(Bi,Te)_2$







Рис. 3. Температурные зависимости ДТА образца PtBi₂, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона при скорости сканирования 10 °С/мин.

Fig. 3. DTA temperature dependences of a PtBi₂ sample obtained in the mode of heating and subsequent cooling in an argon atmosphere at scanning rate of 10 $^{\circ}$ C/min.

| Таблица 4 | . Значения | температур | полиморфных | превращений, | температур | солидус | (T_s) |
|-----------|-------------|---------------------------|------------------------------|--------------|------------|---------|---------|
| и темпера | тур ликвиду | с ($T_{\rm L}$) в соеди | нениях PtBi ₂ и P | $t(Bi,Te)_2$ | | | - |

| Фазовый переход | Температура фазовых переходов PtBi ₂ по фазовой диаграмме (Okamoto, 1991); <i>T</i> , °C | Температура фазовых переходов PtBi ₂ по ДТА, полученному в атмосфере аргона; <i>T</i> , °C | Температура фазовых переходов Pt(Bi,Te) ₂ по ДТА, полученному в атмосфере аргона; <i>T</i> , °C | Энтальпия фазовых переходов PtBi ₂ , Дж/г | Энтальпия фазовых переходов Pt(Bi,Te) ₂ , Дж/г |
|--------------------|---|--|---|--|---|
| a → b | 270 | | _ | | |
| b → g | 420 | 421.0 | 523,3 | -15.5 | -16.2 |
| $g \rightarrow d$ | 640 | 639.6 | 626,1 | -2 | -1.7 |
| ts | 660 | 653,3 | начало 698,4 | - | - |
| tl | ~710 | 717.3 | | | |
| ΤΓ | _ | 0.05% | | _ | |

Table 4. Values of temperatures of polymorphic transformations, solidus temperatures (T_s) and liquidus temperatures (T_L) in PtBi₂ and Pt(Bi,Te)₂ phases

Эти температуры (табл. 4) коррелируют с температурами полиморфных переходов на фазовой диаграмме Pt-Bi (Okamoto, 1991) для данного состава. Термический эффект при температуре 653.3 °С связан с инконгруэнтным плавлением соединения $PtBi_2$ или с температурой солидуса (T_s), выше которой образец находится в двухфазной области. Плавление заканчивается при температуре 717.3 °С – температуре ликвидуса (T_1), при которой отмечается неглубокий эндотермический пик. Зафиксированное значение изменения массы в температурном интервале 30-750 °C не превышает предела погрешности изменения массы (0.05%) встроенных весов прибора. Наличие отчетливого эндотермического пика (639.6 °С) перед плавлением у исследуемого соединения PtBi₂ свидетельствует об образовании фазы δ -PtBi₂, которая существует в узком интервале температур до начала плавления образца. Что касается ДТА-кривой охлаждения, то на ней четко регистрируется только одна реакция, проявляющаяся в виде экзотермического пика при температуре 642.8 °C, связанного с кристаллизацией вещества с некоторым переохлаждением. По ДТА-кривым нагрева и последующего охлаждения можно сделать вывод о том, что реакции, связанные с полиморфными превращениями соединения PtBi₂ являются необратимыми и, скорее всего, из расплава кристаллизуется фаза δ-PtBi,, которая впоследствии «живет» до комнатной температуры, не претерпевая изменения кристаллической структуры, что было показано в работе (Межуева и др., 2022) по результатам терморентгенографических исследований. Определение энтальпий реакций по площади пиков, показывает, что необходимая энергия для полиморфного превращения $b \to g$ равна $-15.5 \, \text{Дж/г}$, а для превращения $g \rightarrow d: -2.0 \, \text{Дж/г}$ (табл. 4).

По данным исследований температурной зависимости ДТА образца $Pt(Bi,Te)_2$ (рис. 4) зафиксированы несколько эндотермических реакций на кривой нагрева. Зарегистрированные эндотермические пики в твердом состоянии при температурах 523.3 °C и 626.1 °C, скорее всего, связаны с полиморфными превращениями b \rightarrow g и g \rightarrow d, подобно соединению $PtBi_2$ (рис. 3). Температуры фазовых превращений смещены по сравнению с температурами преобразований в инсизваите $PtBi_2$. Это может быть связано с присутствием теллура в образце, который изоморфно входит в кристаллическую решетку, замещая Bi в кристаллической структуре $PtBi_2$.



Рис. 4. Температурные зависимости ДТА образца Pt(Bi,Te)₂, полученные в режиме нагрева и последующего охлаждения в атмосфере аргона при скорости сканирования 10 °C/мин.

Fig. 4. DTA temperature dependences of a $Pt(Bi,Te)_2$ sample obtained in the mode of heating and subsequent cooling in an argon atmosphere at a scanning rate of 10 °C/min.

При увеличении температуры на кривой ДТА зафиксирован пик при температуре 698.4 °С, вероятно, связанный с началом инконгруэнтного плавления, а точнее, с температурой солидуса (T_s) образца. При охлаждении зафиксирована экзотермическая реакция при температуре 638.0 °С. Вероятнее всего, эта реакция связана с кристаллизацией из двухфазной области с некоторым переохлаждением. При дальнейшем охлаждении на ДТА-кривой не зафиксировано реакций. Образовавшаяся при кристаллизации фаза (вероятно, d-полиморф) в этом состоянии охлаждается до комнатной температуры. Энтальпии, вычисленные по площади пика, для фазовых превращений $b \rightarrow g$ и $g \rightarrow d$ для $Pt(Bi,Te)_2$ равны $-16.2 \text{ Дж/г и } -1.7 \text{ Дж/г соответствен$ но (табл. 4).

Терморентгенография

Серия терморентгенографических экспериментов чистого β -PtBi₂ в инертных условиях (в вакууме) описана ранее (Межуева и др., 2022а). В данной работе более подробно остановимся на описании терморентгенографического исследования β -Pt(Bi,Te)₂. Полученные данные показали наличие кубической β -фазы в температурном интервале от 30 до 460 °C. Начиная с температуры 480 °C в системе появляется высокотемпературная γ -модификация. Две фазы сосуществуют вплоть до температуры 540 °C, при которой на рентгенограмме главные пики среднетемпературной β -фазы регистрируются последний раз. Тригональная γ -модификация устанавливается в диапазоне температур 560–580 °C. При 600°C впервые появляются пики высокотемпературной d-фазы и уменьшается интенсивность пиков γ -модификации. При дальнейшем нагреве в диапазоне температур 620–660 °C устанавливается наличие только δ -модификации, однако при 680 °C начинается разложение исследуемой фазы, о чем свидетельствует появление пиков металлической платины (рис. 5).



Рис. 5. Терморентгенография Pt(Bi,Te), в диапазоне температур от 25 °C до 680 °C.

Fig. 5. High-temperature X-ray diffraction patterns of $Pt(Bi,Te)_2$ obtained in the temperature range from 25 °C to 680 °C in vacuum.



Рис. 6. Терморентгенография Pt(Bi,Te)₂ в диапазоне температур от 680 °C до 30 °C. **Fig. 6.** High-temperature X-ray diffraction patterns of Pt(Bi,Te)₂ obtained in the temperature range from 680 °C to 30 °C in vacuum.

При охлаждении в диапазоне температур от 680 до 30 °С не устанавливается изменений дифракционной картины (рис. 6), что говорит о необратимости всех произошедших преобразований в условиях проведенного эксперимента. Однако стоит отметить, что увеличение интенсивности пиков платины одновременно с уменьшением интенсивности пиков исследуемой фазы говорит о продолжающемся разложении вещества при охлаждении.

| T 0.0 | Параметр а, Å | | | | | |
|-----------------|--|--|--|--|--|--|
| Температура, °С | РtBi ₂ (Межуева и др., 2022а) | Рt(Bi,Te) ₂ (Данная работа) | | | | |
| 20 | 6.69749(7) | _ | | | | |
| 25 | _ | 6.6980(1) | | | | |
| 100 | 6.70566(6) | 6.7071(1) | | | | |
| 150 | 6.71073(6) | 6.7103(1) | | | | |
| 200 | 6.71386(6) | 6.7181(1) | | | | |
| 250 | 6.71843(6) | 6.7260(1) | | | | |
| 300 | 6.72178(6) | 6.7294(1) | | | | |
| 350 | 6.72550(5) | 6.7337(1) | | | | |
| 380 | 6.72814(5) | — | | | | |
| 400 | 6.73015(5) | 6.7365(1) | | | | |
| 420 | 6.73113(6) | 6.7386(1) | | | | |
| 440 | _ | 6.7398(1) | | | | |
| 450 | 6.7333(1) | — | | | | |
| 460 | | 6.7426(1) | | | | |
| 480 | | 6.7425(1) | | | | |
| 500 | | 6.7462(2) | | | | |
| 520 | | 6.7498(4) | | | | |

Таблица 5. Изменение параметра *а* элементарной ячейки при нагревании **Table 5.** Change in the parameter *a* of the elementary cell upon heating

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные данные высокотемпературных *in situ* экспериментов (ДТА и терморентгенографии) хорошо согласуются между собой. Полиморфные переходы, описанные в литературе (Журавлев, Степанов, 1962; Okamoto, 1991; Межуева и др., 2022а) для среднетемпературной кубической фазы β-PtBi₂ сохраняются и в присутствии изоморфной примести теллура, входящей в кристаллическую структуру β-Pt(Bi,Te)₂.

Согласно результатам термического анализа, для соединения $Pt(Bi,Te)_2$ обнаружено два полиморфных превращения, температурные значения которых несколько смещены, но, тем не менее, коррелируют со значениями для соединения $PtBi_2$. В исходном состоянии фаза с теллуром [β -модификация $Pt(Bi,Te)_2$] существует до температуры 523.3 °C, затем наблюдается переход к другому типу решетки: $b \rightarrow g$, аналогично $PtBi_2$. В следующей модификации образец $Pt(Bi,Te)_2$ существует от 523.3 °C до 626.1 °C. При температуре 626.1 °C наблюдается еще одно полиморфное превращение ($g \rightarrow d$), в этой модификации образец может существовать до начала плавления 698.4 °C. При охлаждении же наблюдается только одно превращение, вероятно связанное с кристаллизацией, следовательно, соединение $Pt(Bi,Te)_2$ «доживает» в высокотемпературной d-фазе до комнатной температуры, не претерпевая модификации онных изменений. Хочется отметить равенство энтальпий реакций фазовых превращений $b \rightarrow g$ и $g \rightarrow d$, в пределах погрешности, для двух исследуемых соединений, из чего можно заключить, что природа этих превращений близка.

По результатам серии терморентгенографических экспериментов для β -PtBi₂ (Межуева и др., 2022а) и β -Pt(Bi,Te)₂ с помощью использования метода Ритвельда (Rietveld, 2010) в программном обеспечении Jana2006 (Petříček et al., 2014) были



Рис. 7. Термическое расширение параметра *а* элементарной ячейки для $PtBi_2$ по данным (Межуева и др., 2022а) и $Pt(Bi,Te)_2$ в диапазоне температур от 25 до 520 °C.

Fig. 7. Thermal expansion of the unit cell parameters for $PtBi_2$ according to data from (Mezhueva et al., 2022a) (orange square) and $Pt(Bi,Te)_2$ (blue circle) in the temperature range from 25 to 520 °C.

рассчитаны параметры элементарной ячейки во всем диапазоне стабильности β -модификации исследуемых фаз (табл. 5). По полученным значениям построены кривые термического расширения (рис. 7), аппроксимированные полиномом второго порядка (красная пунктирная линия — β -PtBi₂ и сплошная — β -Pt(Bi,Te)₂). Эти данные показывают, что при температуре до 150°C параметры *а* элементарных ячеек двух разновидностей хорошо соотносятся между собой. Однако при дальнейшем нагреве мы видим не только увеличение стабильности теллуристой фазы до более высоких температур, но и более сильное расширение элементарной ячейки. Небольшой перегиб данной кривой в районе температуры 460 °C связан с погрешностью расчетов из-за первых появлений высокотемпературной γ -фазы.

В таблице 6 представлены кристаллохимические характеристики β-, γи δ-модификаций для соединений PtBi₂ и Pt(Bi,Te)₂. В β- и δ-модификациях обоих соединений значения параметров и объемов элементарных ячеек близки друг к другу. В γ-модификации размеры элементарной ячейки и ее объем ниже в теллур-содержащей разновидности.

выводы

Таким образом, определены температуры полиморфных переходов фазы состава $Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{S1.96}$ в инертной атмосфере: 523 °C для $\beta \rightarrow \gamma$ превращения и 626 °C для $\gamma \rightarrow \delta$ превращения. В то же время для фазы β -PtBi₂, не содержащей примеси теллура, температуры полиморфных превращений: 421 °C для $\beta \rightarrow \gamma$ перехода и 621 °C для g $\rightarrow d$ перехода (Межуева и др., 2022а). Следовательно, наличие изоморфной примеси теллура в синтетическом аналоге минерала инсизваита Pt(Bi,Te)₂ увеличивает температуру полиморфного превращения кубической β -модификации **Таблица 6.** Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций $PtBi_2$ и $Pt(Bi,Te)_2$

| Полиморфная | Сингония, | Параметры элем. ячеек, объемы, число формульных единиц | | | | | |
|-------------|--|--|-----------|--------------|---------------------------|---|--|
| модификация | пр. группа | <i>a,</i> Å | b, Å | <i>c</i> , Å | <i>V</i> , Å ³ | Ζ | |
| | | PtBi ₂ | | | | | |
| β | Кубическая, <i>Ра</i> 3 | | 6.6974 | 49(7) | 300.43 | 4 | |
| γ | Тригональная <i>Р</i> 31 <i>т</i> | 6.637 | 7(6) | 6.2153(6) | 237.15 | 3 | |
| δ | Гексагональная <i>Р</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> | 4.400 | 5(4) | 5.5403(6) | 92.50 | 1 | |
| | Pt(Bi,Te) ₂ | | | | | | |
| β | Кубическая <i>Ра</i> 3 | | 6.6980(1) | | 300.49 | 4 | |
| γ | Тригональная <i>Р</i> 31 <i>т</i> | 6.531(| 2) | 6.0287(5) | 222.69 | 3 | |
| δ | Гексагональная <i>Р</i> 6 ₃ / <i>mmc</i> | 4.3783 | (3) | 5.5575(6) | 92.29 | 1 | |

Table 6. Crystallographic characteristics of polymorphic modifications of PtBi₂ and Pt(Bi,Te)₂

в гексагональную γ -модификацию на 100 °C, что расширяет поле стабильности кубической модификации с 420 до 520 °C, однако температура второго полиморфного превращения (из γ -фазы в δ -фазу) практически не смещается.

Полученные кривые термического расширения наглядно иллюстрируют, вопервых, расширение поля стабильности кубической β-фазы для теллуристой разновидности, во-вторых, свидетельствуют о ее более сильном термическом расширении.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что наличие примеси теллура (до 5 мас. %) в инсизваите $PtBi_2$ увеличивает поле его стабильности в геологических системах до 520 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-27-00470.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Журавлев Н.Н., Степанов А.А. Рентгенографическое исследование сверхпроводящих сплавов висмута с платиной в интервале температур 20–640° // Кристаллография. **1962.** Т. 7. С. 310–311.

Межуева А.А., Каримова О.В., Зиновьева Н.Г., Упорова Н.С., Ширяев А.А., Чареев Д.А. Термическое преобразование синтетического аналога минерала инсизваита PtBi₂ на воздухе // Доклады РАН. Науки о Земле. **20226**. Т. 506. № 2. С. 170–179.

Межуева А.А., Каримова О.В., Упорова Н.С., Ширяев А.А., Чареев Д.А. Термическое поведение PtBi₂ и возможность использования минерала инсизваита в качестве геотермометра. // Геология рудных месторождений. **2022а**. Т. 64. № 5. С. 462–470.

Спиридонов Э.М., Серова А.А., Куликова И.М., Коротаева Н.Н., Середа Е.В., Тушенцова И.Н., Беляков С.Н., Жуков Н.Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh в Норильских сульфидных рудах // Геология рудных месторожд. **2015**. Т. 57. № 5. С. 445–476.

Influence of Tellurium Impurity on the Phase Transitions and Thermal Behavior of Synthetic Te-Bearing Insizwaite Pt(Bi,Te)₂

A. A. Mezhueva^{a, *}, O. V. Karimova^{a, **}, N. S. Uporova^b, A. A. Shiryaev^c, L. A. Ivanova^a, P. V. Chareeva^a, D. A. Chareev^d, ^{e, f}

^a Institute of Geology of Ore Deposits, RAS, Moscow, Russia ^b Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch RAS, Ekaterinburg, Russia ^c Institute of Physical chemistry and Electrochemistry Russian academy of sciences, Moscow, Russia ^d Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia ^e Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia ^f Dubna State University, Dubna, Russia ^{*} e-mail: ann_mezhueva@mail.ru ^{**} e-mail: oxana.karimova@gmail.com

The effect of tellurium impurity on high-temperature transformations in the synthetic phase $Pt(Bi,Te)_2$, which is an analogue of the mineral insizwaite, was studied using high-temperature in-situ methods. The empirical formula of the studied compound is $Pt_{1.04}(Bi_{1.74}Te_{0.22})_{1.96}$. According to the differential thermal analysis (DTA + TG) and high temperature X-ray diffraction data, two polymorphic transformations were found for the $Pt(Bi,Te)_2$ phase. The temperatures of phase transitions were slightly shifted compared to the values for the $PtBi_2$ phase. The phase transition from the cubic β -modification to the hexagonal γ -modification of $Pt(Bi,Te)_2$ occurs at a temperature of 523 °C, which is 100 °C higher than in the $PtBi_2$ phase without tellurium impurity. The γ -Pt(Bi,Te)_2 is transformed into the high-temperature δ -modification at a temperature of 626 °C, close to the temperature of PtBi_2 expands stability field under the influence of high temperatures for its cubic β -modification, which is corresponding to the mineral insizwaite. On the contrary, the stability field of the γ -modification is reduced in the presence of tellurium impurity.

Keywords: insizwaite, Te-insizwaite, phase transitions, thermal analisys, high temperature X-ray diffraction

REFERENCES

Cabri L.J. The platinum-group minerals. In: *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements* (Ed by L.J. Cabri). *Canad. Inst. Mining, Metallurgy and Petro-leum.* **2002**. Spec. Vol. 54. P. 13–131.

Cabri L.J., Harris D. C. The new mineral insizwaite (PtBi₂) and new data on niggliite (PtSn). *Miner. Mag.* **1972.** Vol. 38. C. 794–800.

Cabri L.J., Laflamme J.H.G. Mineralogy and distribution of platinum-group elements in mill products from Sudbury. In: *Applied Mineralogy*. Ed. by W. Park, D.M. Hausen and R. Hagni. Proc. 2nd Int. Congress on Applied Mineralogy in the Mineral Industries. The Metallurgical Society. AIME. **1984.** P. 911–922.

Cabri L.J., Laflamme J.H.G. The mineralogy of the platinum-group elements from some Cu-Ni deposits in the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geol.* **1976**. V. 71. P. 1159–1195.

Criddle A.J., Stanley C.J. (Eds). Quantitative Data File for Ore Minerals. 3rd Edition. London: Chapman & Hall, **1993**. 635 p.

Mezhueva A.A., Karimova O.V., Uporova N.S., Shiryaev A.A., Chareev D.A. High-temperature behavior of PtBi2 and possibility of using the mineral insizwaite as a geothermometer. *Geol. Ore Deposits.* **2022a.** Vol. 64. N 5. P. 292–299.

Mezhueva A.A., Karimova O.V., Zinovieva N.G., Uporova N.S., Shiryaev A.A., Chareev D.A. Thermal transformation of a synthetic analogue of insizwaite $PtBi_2$ on air. *Doklady Earth Sci.* **20226**. Vol. 506. N 2. P. 740–748.

Okamoto H. The Bi-Pt (bismuth-platinum) system. J. Phase Equil. 1991. Vol. 12. N 2. P. 207-210.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. Z. Krist. Crystalline Materials. 2014. Vol. 229. N 5. P. 345–352.

Rietveld H.M. The Rietveld Method: A Retrospection. Z. Krist. Crystalline Materials. 2010. Vol. 225. N 12. P. 545–547.

Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I.M., Korotaeva N.N., Sereda E.V., Tushentsova I.N., Belyakov S.N., Zhukov N. N. Genetic Pd, Pt, Au, Ag, and Rh mineralogy in Noril'sk sulfide ores. Geol. Ore Deposits. **2015**. Vol. 57. N 5. P402–432.

Zhuravlev N.N., Stepanov A.A. X-ray study of superconducting bismuth-platinum alloys in the temperature range of 20–640°. *Crystallography.* **1962**. Vol. 7. P. 310–311 (*in Russian*).

——— ХРОНИКА ——

ГОДИЧНОЕ СОБРАНИЕ РМО 2024 ГОДА

© 2024 г. Д. чл. С. В. Кривовичев^{1, 2}

¹ Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184200, Россия ² Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия *e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

> Поступила в редакцию 07.10.2024 После доработки 07.10.2024 Принята к публикации 09.10.2024

Представлена информация о годичном собрании Российского минералогического общества, проходившем 16—21 сентября 2024 года в г. Апатиты Мурманской области на базе Кольского научного центра РАН. В собрании приняли участие более 120 специалистов из России, а также КНР (очно), ЮАР, Германии, Таджикистана, Израиля и Великобритании (заочно). Представлены тематики докладов и секций.

Ключевые слова: Российское минералогическое общество, годичное собрание, минералогия, термобарогеохимия, минералогия алмаза, кристаллохимия минералов и неорганических соединений, органическая минералогия и биоминералогия

16–21 сентября 2024 года в г. Апатиты Мурманской области прошло годичное собрание Российского минералогического общества (РМО), посвященное 300-летию Российской академии наук (РАН). Организатором собрания выступил Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» при поддержке Кировского филиала АО «Апатит» (генеральный спонсор), Северо-Западной фосфорной компании (СЗФК), компаний «Деалтек» и «Техноинфо» (спонсоры). Материалы конференции опубликованы на сайте ФИЦ КНЦ РАН (https://www.ksc.ru/ conf/mineral-research-2024/include/files/RMO_2024_mat.pdf) и будут в дальнейшем проиндексированы в библиотеке Elibrary.ru.

В собрании приняли участие более 120 специалистов из России, а также КНР (очно), ЮАР, Германии, Таджикистана, Израиля и Великобритании (заочно). Российские специалисты были представлены более 40 научными и научно-образовательными организациями из Апатитов, Благовещенска, Воронежа, Екатеринбурга, Зеленограда, Иркутска, Казани, Красноярска, Магадана, Миасса, Мирного, Москвы, Новосибирска, Санкт-Петербурга, Сыктывкара, Перми, Петрозаводска, Петропавловска-Камчатского, Томска, Тюмени, Улан-Удэ, Черноголовки, Якутска.

На собрании было представлено более 150 докладов, включая 15 пленарных, 85 устных и более 50 стендовых и заочных.

В программный комитет собрания вошли: акад. С.В. Кривовичев (председатель), член-корр. РАН Ю.Б. Марин (сопредседатель), член-корр. РАН Т.Н. Александрова (Санкт-Петербург), акад. Л.Я. Аранович (Москва), акад. А.М. Асхабов (Сыктывкар), акад. Н.С. Бортников (Москва), д.г.-м.н. А.И. Брусницын (Санкт-Петербург), акад. С.Л. Вотяков (Екатеринбург), акад. Н.А. Горячев (Магадан), д.г.-м.н. Ю.Л. Гульбин (Санкт-Петербург), член-корр. РАН Н.Н. Еремин (Москва), д.г.-м.н. М.А. Иванов (Санкт-Петербург), акад. В.Н. Захаров (Москва), д.г.-м.н. Д.А. Зедгенизов (Екатеринбург), член-корр. РАН Ф.В. Каминский (Москва), акад. Л.Н. Когарко (Москва), д.г.-м.н. Н.Е. Козлов (Апатиты), д.г.-м.н. В.Г. Кривовичев (Санкт-Петербург), член-корр. РАН Н.Н. Крук (Новосибирск), д.г.-м.н. В.И. Левицкий (Иркутск), д.т.н. С.В. Лукичев (Апатиты), д.г.-м.н. Д.В. Макаров (Апатиты), член-корр. РАН В.В. Масленников (Миасс), член-корр. РАН Ю.Н. Пальянов (Новосибирск), член-корр. РАН И.В. Пеков (Москва), д.г.-м.н. П.Ю. Плечов (Москва), акад. Н.П. Похиленко (Новосибирск), акад. Д.Ю. Пущаровский (Москва), д.г.-м.н. В.Н. Реутский (Новосибирск), д.г.-м.н. С.З. Смирнов (Черноголовка), д.г.-м.н. С.А. Светов (Петрозаводск), д.г.-м.н. С.З. Смирнов (Новосибирск), член-корр. РАН И.Г. Тананаев (Апатиты), акад. В.А. Чантурия (Москва), акад. В.С. Шацкий (Новосибирск), д.г.-м.н. Б.В. Щипцов (Петрозаводск), член-корр. РАН С.В. Юдинцев (Москва), д.г.-м.н. Б.А. Юргенсон (Чита).

На открытии годичного собрания 17 сентября 2024 года с приветственным словом выступили: председатель комитета по образованию и науке Мурманской областной Думы А.Г. Гиляров, глава муниципального образования г. Апатиты с подведомственной территорией Мурманской области С.А. Кательникова, главный геолог КФ АО «Апатит» В.А. Кнышов, заместитель генерального директора АО СЗФК А.И. Риль.

Научную программу собрания открыл президент РМО акад. С.В. Кривовичев с докладом «Минералогия в Российской академии наук», в котором были освещены основные вехи истории и современное состояние минералогических исследований в РАН. Пленарный доклад член-корр. РАН И.В. Пекова был посвящен генетической кристаллохимии циркония. Дипломы первооткрывателям новых минеральных видов вручили д.г.-м.н. В.Г. Кривовичев и д.г.-м.н. А.А. Золотарев-мл. Было отмечено, что российские минералогии ежегодно участвуют в открытии около 20% всех новых минеральных видов, открываемых в мире. В докладе акад. В.С. Шацкого были рассмотрены особенности процессов образования алмазов в зоне субдукции. Д.г.-м.н. В.В. Гуржий представил новые результаты исследований давно известных, но плохо изученных минералов урана.

Пленарная сессия второго дня собрания (18 сентября) началась с докладов, посвященных кристаллохимии минералов и неорганических соединений. Д.г.-м.н. **О.Й. Сийдра** сообщил о топотактических переходах (включая переходы типа «кристаллв-кристалл») в минералах и неорганических соединениях. В докладе к.г.-м.н. **Е.С. Житовой** рассматривалась кристаллохимия природных слоистых двойных гидроксидов с анионами CO₃²⁻ и Cl⁻. Д.г.-м.н. **С.М. Аксенов** разобрал особенности модулярной кристаллохимии природных и синтетических боратов, а д.г.-м.н. **А.А. Золотарев-мл**. посвятил свой доклад результатам кристаллохимического исследований сульфатов из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна.

Во второй части пленарной сессии 18 сентября д.г.-м.н. **И.А. Бакшеев** рассказал о минералах группы турмалина из разнообразных золоторудных месторождений. В докладе д.г.-м.н. **П.Ю. Плечова** был поднят важный для термобарогеохимии вопрос о сохранности расплавных включений в кварце вулканических пород. Предметом доклада к.г.-м.н. **Д.Р. Зозули** стал уникальный высокоиттербиевый циркон из амазонитового пегматита г. Плоской (Кольский п-ов), минералогические особенности которого представляют интерес с точки зрения выявления источников и эволюции месторождения. Д.г.-м.н. **А.Н. Зайцев** в своем докладе поведал об увлекательной истории исследования карбонатитов с особым акцентом на изучение уникальных африканских объектов.

Пленарная сессия заключительного дня собрания (помимо полевых экскурсий) началась с церемонии оглашения лауреатов медали им. Н.И. Кокшарова РМО 2024 года, после чего пленарный доклад на тему «Исследование кристаллической структуры и флотации сульфидных минералов с точки зрения координационной химии»

(Exploring the Crystal Structure and Floatability of Sulfide Minerals from the Perspective of Coordination Chemistry) сделал первый иностранный лауреат медали, профессор Университета Гуанси (КНР) **Чен Цзиньхуа**. Доклад д.г.-м.н. **С.Н. Бритвина** был посвящен вопросу о форме нахождения воды и аммония в метеоритах на основе новейших минералогических данных. К.г.-м.н. **Т.Л. Паникоровский** сообщил новые результаты о трансформационных минеральных видах из щелочных комплексов Кольского полуострова. Пленарное заседание закончилось докладами представителей спонсоров – «Деалтек» и «Техноинфо» – о современном научном оборудовании для минералогических исследований. С заключительным словом на закрытии научной части собрания выступил президент РМО акад. С.В. Кривовичев.

Во время годичного собрания работало девять секций. Особенностью собрания 2024 года стало то, что, наряду с традиционными секциями («Общие вопросы минералогии», «Технологическая и экологическая минералогия», «Ювелирно-поделочный камень и история минералогии», «Минералогические критерии прогнозирования и оценки месторождений стратегического минерального сырья». «Минералы индикаторы петро- и рудогенеза»), были представлены секции, организованные инициативным способом, при котором потенциальные руководители сами заявляют тему секции, приглашают участников и организуют программу заседаний. Так большой интерес вызвала секция «Термобарогеохимия» (рук. д.г.-м.н. П.Ю. Плечов и д.г.-м.н. С.3. Смирнов), где были представлены доклады ведущих российской специалистов по включениям в минералах. Весьма важной и актуальной для Кольского полуострова стала организованная член-корр. РАН И.В. Пековым и д.г.-м.н. А.Н. Зайцевым секция «Минералогия, петрология, геохимия и рудный потенциал щелочной формации». Организаторы секции «Органическая минералогия и биоминералогия» д.г.-м.н. В.В. Гуржий, к.г.-м.н. А.Р. Изатулина, к.б.н. Е.А. Боровичев избрали в качестве девиза своей секции слова В.В. Докучаева: «Генетическая, вековечная, всегда закономерная связь, какая существует ... между мертвой и живой природой». Секция по кристаллохимии минералов и неорганических соединений была организована д.г.-м.н. О.Й. Сийдра и д.г.-м.н. С.М. Аксеновым. Секции, организованные инициативным порядком, отличались большим количеством участников и хорошим тематическим подбором докладов.

По окончании научной программы состоялось заседание Ученого совета РМО, на котором был принят ряд кадровых и организационных решений.

Годичное собрание РМО 2024 года завершилось полевыми экскурсиями на минералогические объекты Хибинского и Ловозерского щелочных массивов, которые блестяще провел член-корр. РАН И.В. Пеков.

Annual Meeting of the Russian Mineralogical Society

© 2024 S.V. Krivovichev^{a, b}

^a Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia ^b Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia *e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Information is provided about the Annual meeting of the Russian Mineralogical Society that was held on September 16–21, 2024 in the city of Apatity, Murmansk region, on the basis of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. The meeting was attended by more than 120 specialists from Russia, as well as from China (in person), South Africa, Germany, Tajikistan, Israel and Great Britain (in absentia). The topics of sections and reports are presented.

Keywords: Russian Mineralogical Society, annual meeting, mineralogy, thermobarogeochemistry, diamond mineralogy, crystal chemistry of minerals and inorganic compounds, organic mineralogy and biomineralogy

— ПОТЕРИ НАУКИ ——



ПАМЯТИ МИХАИЛА АЛЕКСАНДРОВИЧА ИВАНОВА (1949-2024)

TO THE MEMORY OF MICHAIL ALEKSANDROVICH IVANOV (1949-2024)

24 мая 2024 года на 76-м году жизни скончался Михаил Александрович Иванов, профессор Санкт-Петербургского горного университета, доктор геолого-минералогических наук, член Ученого совета Российского минералогического общества и редколлегии журнала «Записки РМО». Ушел из жизни замечательный человек, продолжатель славных традиций отечественной минералогической школы, преподаватель от Бога, воспитавший не одно поколение студентов-горняков.

Михаил Александрович родился 5 марта 1949 года на хуторе, расположенном на Карельском перешейке, вблизи пос. Краснофлотское под г. Выборгом. Еще в детстве увлекся книгами А.Е. Ферсмана и начал собирать минералы. Принял участие в Первом Всесоюзном слете юных геологов в г. Златоусте (1966 г.). Поступив на геологоразведочный факультет Ленинградского горного института, поехал в экспедицию в Восточную Сибирь изучать пегматиты Мамско-Чуйского района под руководством



Рис. 1. *а* - М.А. Иванов на Северо-Байкальском нагорье, 1970-е годы, *б* - зарисовка слюдоносного пегматита из жилы № 58, голец Гремучий, Больше-Северное поле Северо-Байкальской пегматитовой провинции.

профессора кафедры минералогии В.Д. Никитина. Общение с этим крупным ученым, яркой личностью и замечательным педагогом, развивавшим представления о перекристаллизационно-метасоматическом генезисе пегматитов, наложило глубокий отпечаток на мировоззрение молодого человека и стало определяющим в его научной судьбе — исследованию пегматитов он посвятил многие годы и, сосредоточившись на преподавательской деятельности, неизменно сохранял верность выбранному направлению.

После окончания ЛГИ в 1971 г. М.А. Иванов служил в армии командиром взвода зенитной артиллерии в Заполярье. Вернувшись в родной институт, он поступил в аспирантуру на кафедру минералогии, которую возглавлял основоположник онтогении минералов проф. Д.П. Григорьев и где работал проф. С.А. Руденко, ставший его наставником и научным руководителем. По примеру учителей Михаил Александрович сосредоточил свои усилия и незаурядный талант на онтогенических исследованиях минеральных индивидов и агрегатов. В 1977 г. он защитил кандидатскую диссертацию, после чего продолжил изучение слюдоносных пегматитов Сибири в качестве участника и руководителя 25 полевых экспедиций (Забайкалье, Северо-Байкальское нагорье, Патомское нагорье, Восточные Саяны) и первооткрывателя ряда промышленных слюдоносных жил (рис. 1). Итогом многолетней работы стали три монографии и докторская диссертация «Фациальные особенности мусковитовых пегматитов Сибири: Северо-Байкальская и Восточно-Саянская провинции» (1999).

Занимаясь наукой, Михаил Александрович одновременно много труда и времени отдавал учебной и учебно-методической работе. Не одно десятилетие он вел занятия по минералогии для студентов специальности «Прикладная геология» и проводил летние учебные минералого-петрографические практики на Выборгском плутоне гранитов рапакиви. Именно здесь он учил студентов работе в поле: наблюдать,



Рис. 2. Обложка художественного альбома М.А. Иванова «Каменный ветер», типография SMG PRINT, 2019

видеть детали и документировать обнажения различных геологических объектов. Его лекции отличали стройность и ясность изложения, артистичность в подаче сложного материала. Будучи замечательным рисовальщиком, он создавал цветными мелками на доске настоящие картины из мира и жизни минералов, которые буквально завораживали студенческую аудиторию. Много лет трудился проф. М.А. Иванов на поприще организатора учебного процесса: был начальником учебно-методического кабинета (1987–1992), деканом геологоразведочного факультета (2000–2009) и проректором по учебной работе (2009–2014), возглавлял кафедру исторической и динамической геологии (1999–2009), затем – кафедру минералогии, кристаллографии и петрографии (2014–2018). Немало сил вложил М.А. в модернизацию учебных помещений руководимых им кафедр, созданию витрин в лабораториях и коридорах, превращая их в «каменные книги», оформлению экспозиций минералогических залов Горного музея, плана реконструкции Примерного рудника Горного института. Благодарный воспитанник Горного, он всю жизнь до самых последних дней посвятил беззаветному служению своей *alma mater*.

Высокий профессионализм и любовь к минералогии сочетались у Михаила Александровича с художественным даром: он занимался ювелирным делом и резьбой по дереву, был необыкновенным по выразительности художником-графиком, посвятившим свое творчество изображению одухотворенной природы — каменным пейзажам, поражавшим зрителя глубиной чувства и затаенной романтикой первопроходца, открывшего новый мир (рис. 2). В последние годы проф. М.А. Иванов активно подключился к исследованиям уникальных памятников архитектуры Санкт-Петербурга — Александровской колонны и Гром-камня, гранитного постамента памятника Петру I «Медный всадник», которые проводились совместно с коллегами из Санкт-Петербургского университета — проф. А.Г. Булахом и его единомышленниками.

В минералогическом обществе у Михаила Александровича был непререкаемый авторитет главного художника. По его эскизам были созданы значки и памятные медали Общества, ставшие частью истории РМО. Как вспоминал он в одном из исторических очерков, привлек его к этой работе в 1976 г. тогдашний вице-президент общества проф. С.П. Соловьев, выдвинувший идею медали «За служение минералогии». Эскизы этой, к сожалению, так и не невыпущенной медали, были недавно найдены в архивах. А последней художественной работой Михаила Александровича стал проект медали им. Н.И. Кокшарова, которая была впервые присуждена за выдающиеся достижения в области минералогии российскому ученому Л.З. Резницкому и его китайскому коллеге Чену Цзиньхуа, и вручена на годичном собрании РМО 2024.

Память о российском минералоге, преподавателе, исследователе и художнике Михаиле Александровиче Иванове навсегда сохранится в сердцах его коллег и учеников.

> Президиум Российского минералогического общества Редколлегия журнала «Записки Российского минералогического общества» Санкт-Петербургское отделение Российского минералогического общества