

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ЛОМОНОСОВСКИЕ ЧТЕНИЯ

СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ

Подсекция минералогии

Руководитель – профессор Спиридонов Э.М.

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва
2025

Содержание:

1. Оксобораты группы людвигита в фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик, Камчатка	
М.О. Булах, И.В. Пеков, В.О. Япаскурт, Л.П. Аникин	3
2. Голубая шпинель и киноситалит из кальцит-флогопитовых жил Шаманского мыса (Слюдянский район, Юго-Западное Прибайкалье)	
М.О. Булах, В.О. Япаскурт	7
3. Силикатные включения в минералах платиновых металлов россыпей Дальнего Востока России	
Е.А. Власов, А.Г. Мочалов, М.Ф. Вигасина, А.С. Шевчук	15
4. Минералы группы кричтонита и редкоземельные минералы кальцит-титанитовых жил долины р. Кукурт, Северо-Восточный Памир, Таджикистан	
Ю.Д. Гриценко, У. Жуйсян, Ряховская С.К.	27
5. Ставролит альмандин-мусковитовых кристаллических сланцев Патомского нагорья Мамско-Чуйского региона: термохимические данные и применение минерального геотермометра	
Л.П. Огородова, Ю.Д. Гриценко, М.Ф. Вигасина, Л.В. Мельчакова	34
6. «Голубые корки» в фумароле Арсенатная (вулкан Толбачик, Камчатка): новые данные по минералогии щелочно-медных сульфатов	
Н.В. Потехина, И.В. Пеков, Н.Н. Кошлякова	39
7. Фотохромизм в минералах: опыт исследования диопсида Баженовского месторождения (Средний Урал)	
Ф.Д. Сандалов, М.А. Россомахин, Д.А. Артемьев, С.В. Вяткин, М.В. Стрельников, Е.В. Сандалова	43

ОКСОБОРАТЫ ГРУППЫ ЛЮДВИГИТА В ФУМАРОЛЬНЫХ ЭКСГАЛЯЦИЯХ ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА

Булах М.О.¹, Пеков И.В.¹, Япаскурт В.О.¹, Аникин Л.П.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН

Группа людвигита на сегодняшний день включает семь минералов – оксоборатов, кристаллизующихся в ромбической (*Pbam*) или моноклинной (*P2₁/c*) сингонии: людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [14], вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [10], азопроит $\text{Mg}_2[(\text{Ti},\text{Mg}),\text{Fe}^{3+}][\text{VO}_3]\text{O}_2$ [6], фредрикссонит $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [9], бонаккордит $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [15], савельеваит $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [13] и маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}[\text{VO}_3]\text{O}_2$ [8]. В фумарольных эксгаляциях вулкана Толбачик (Ключевская группа вулканов Восточного вулканического пояса Камчатки) из них известны три – людвигит, фредрикссонит и маринаит.

Подробные сведения о Толбачинском вулканическом комплексе и его фумарольных полях приведены в работах [1, 5, 7]. Толбачинские эксгаляционные системы – как действующие, так и потухшие – относятся к окислительному типу: их газ, участвующий в минералообразовании, насыщен свободным кислородом, так что возникающие здесь фумарольные инкрустации состоят исключительно из кислородных и галоидных соединений (не считая самородного золота). Ввиду высокоокислительных условий кристаллизации возгонов все железо в минералах эксгаляционных корок находится в форме Fe^{3+} .

Людвигит выявлен в активной фумароле Арсенатной на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975–76 гг [2]. Он встречается только в наиболее высокотемпературной части фумаролы, на глубине 3–4 м от дневной поверхности – в т.н. «белой» зоне. Согласно результатам измерений 2015–2022 гг, температура газов в нижних горизонтах фумаролы в указанные годы не превышала 500°C, однако данные геотермометрии свидетельствуют о том, что формирование эксгаляционной минерализации здесь происходило при температуре не ниже 550°C [3, 11 и ссылки в этих работах]. Людвигит наблюдается на корках белого ангидрита в ассоциации с гематитом, магнезиоферритом, диопсидом, форстеритом, гаюином, различными арсенатами и ванадатами Са, Mg и Na, а также с минералами группы рабдоборита. Он образует длиннопризматические или игольчатые кристаллы длиной до 8 мм (рис. 1а), цвет которых в зависимости от толщины меняется от светло-каштанового до густо-коричневого, почти черного. Химический состав

людвигита из фумаролы Арсенатной приведен в таблице (ан. 1–3). Главным примесным катионом в этом борате является Mn^{3+} , количество которого варьирует в пределах 0.07–0.29 а.ф.

Фредрикссонит встречается в той же зоне фумаролы Арсенатной, в той же минеральной ассоциации, что и людвигит, но по сравнению с ним гораздо более редок. Этот оксоборат образует рыжевато-красные длиннопризматические или игольчатые кристаллы длиной не более 0.05 мм, которые нарастают на корки ангидрита (рис. 16). Химический состав приведен в таблице (ан. 4). Структурные данные [4] показывают, что Fe и Mn находятся в толбачинском фредрикссоните исключительно в трехвалентной форме.

Своеобразной примесью в людвигите и фредрикссоните из фумаролы Арсенатной является мышьяк (до 1.4 мас.% As_2O_5). Предположительно, он входит в структуру этих боратов по «рабдоборитовой» схеме [12] – с замещением части треугольных анионных групп $[BO_3]^{3-}$ тетраэдрами $[AsO_4]^{3-}$.

Таблица. Химический состав людвигита (1 – 3) и фредрикссонита (4) из фумаролы Арсенатной, вулкан Толбачик, Камчатка (мас. %)

	1	2	3	4
MgO	41.01	41.60	42.30	40.96
FeO	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.	н.п.о.
CuO	0.57	0.29	0.32	0.28
Al ₂ O ₃	н.п.о.	0.10	0.16	н.п.о.
V ₂ O ₃	н.п.о.	0.14	0.15	н.п.о.
Cr ₂ O ₃	0.35	0.18	0.14	н.п.о.
Mn ₂ O ₃	11.25	4.85	2.98	26.57
Fe ₂ O ₃	28.02	31.31	30.92	13.03
SnO ₂	н.п.о.	0.77	2.23	н.п.о.
As ₂ O ₅	н.п.о.	0.85	0.70	1.41
Sb ₂ O ₅	н.п.о.	0.82	1.81	н.п.о.
B ₂ O ₃	16.58	17.30	17.05	17.78
Сумма	97.78	98.21	98.76	100.63
Формульные коэффициенты в расчете на 5 атомов О				
Mg	2.05	2.05	2.09	1.97
Cu	0.01	0.01	0.01	0.01
Al		0.00	0.01	
V		0.00	0.00	
Cr	0.01	0.01	0.00	
Mn ³⁺	0.29	0.12	0.07	0.65
Fe ³⁺	0.71	0.78	0.77	0.33
Sn		0.01	0.03	
As		0.01	0.01	0.02
Sb		0.01	0.02	
B	0.96	0.99	0.98	0.99

Примечание. Железо и марганец рассчитаны как Fe^{3+} и Mn^{3+} .

Маринаит – единственный моноклинный представитель группы людвигита – в первый и пока единственный раз обнаружен в бескорневой фумароле на лавовом потоке Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ДВО РАН 2012-13 гг. и утвержден как новый минерал в 2016 г. Он описан в виде красновато-коричневых призматических кристаллов длиной до 0.1 мм, ассоциирующих с гематитом и теноритом [8].

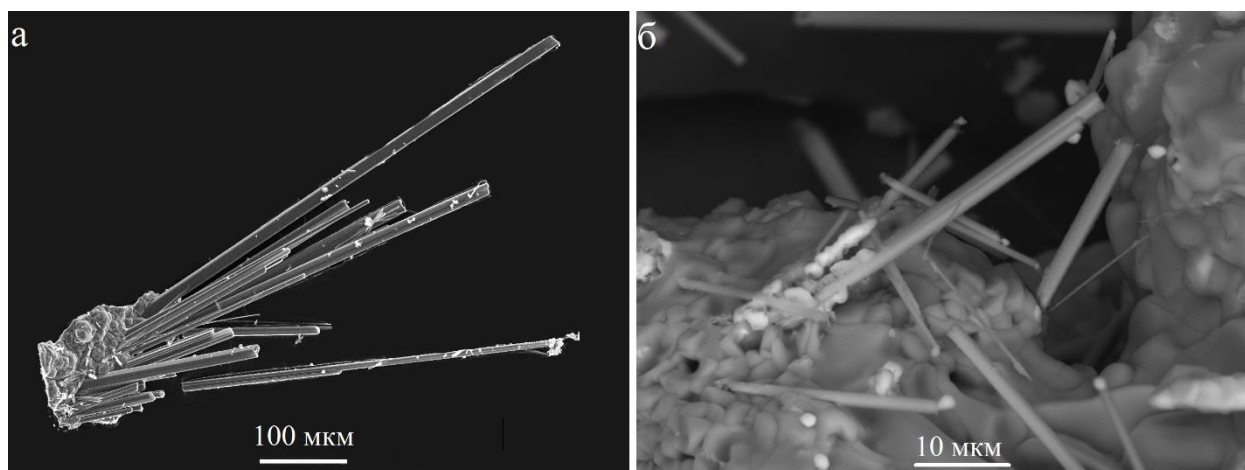


Рис. 1. (а) Пучок длиннопризматических кристаллов людвигита на корке ангидрита; (б) кристаллы фредрикссонита на ангидрите. РЭМ-фото (а – во вторичных электронах, б – в отраженных электронах)

Литература

1. Большое трещинное Толбачинское извержение, Камчатка, 1975-1976 / под ред. С.А. Федотова. М.: Наука, 1984. 637 с.
2. Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. Людвигит и юаньфулит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка) // Записки РМО. 2021. Т. 150. № 6. С. 67–87.
3. Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Назарова М.А. Изменение базальта в высокотемпературных фумаролах окислительного типа на вулкане Толбачик (Камчатка). Часть 2. Газовые метасоматиты // Записки РМО. 2023. Т. 152. № 5. С. 14 – 65.
4. Булах М.О., Бритвин С.Н., Зубкова Н.В., Янаскурт В.О., Агаханов А.А., Аникин Л.П., Пеков И.В. Фредрикссонит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка), его кристаллическая структура и химико-генетические особенности // Записки РМО. 2025, в печати
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксгаляционной минерализации // Вулканология и сейсмология. 2016. № 2. С. 3–17.

6. Конев А.А., Лебедева В.С., Кашаев А.А., Ущановская З.Ф. Азопроит – новый минерал из группы людвигита // Записки ВМО. 1970. Т. 99. № 2. С. 225 – 231.
7. Набоко С.И., Главатских С.Ф. Постэруптивный метасоматоз и рудообразование. М.: Наука, 1983. 165 с.
8. Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Puscharovsky D.Yu., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A. Marinaite, IMA 2016-021. CNMNC Newsletter No 32 // Miner. Mag. 2016. Vol. 80. P. 917.
9. Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D. Fredrikssonite, a new member of pinakiolite series from Långban, Sweden // Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. 1983. Vol. 105 (4). P. 335 – 340.
10. Eakle A.S. Vonsenite. A preliminary note on a new mineral // Amer. Miner. 1920. Vol. 5. P. 141 – 143.
11. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // Eur. J. Miner. 2018. Vol. 30. N 2. P. 305–322.
12. Pekov I.V., Zubkova N.N., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Vigasina M.F., Britvin S.N., Sidorov E.G., Puscharovsky D.Yu. Rhabdoborite-(V), rhabdoborite-(Mo) and rhabdoborite-(W): a new group of borate minerals with the general formula $\text{Mg}_{12}\text{M}^{6+}_{1\frac{1}{3}}\text{O}_6[(\text{BO}_3)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{F}_{2-x}]$ ($\text{M} = \text{V}^{5+}, \text{Mo}^{6+}$ or W^{6+} and $x < 1$) // Phys. Chem. Miner. 2020. Vol. 47. N 10. Article 44.
13. Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Shelukhina Yu.S., Erokhin Yu.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Rasatkin A.V., Turchkova A.G., Pushcharovsky D.Yu. Savelievaite, $\text{Mg}_2\text{CrO}_2(\text{BO}_3)$, the first natural borate with species-defining Cr^{3+} and the ludwigite-savelievaite isomorphous series // Miner. Mag. 2024. Vol. 88. N 4. P. 430 – 438.
14. Tschermak G. Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate // Mineralogische und Petrographische Mittheilungen, Vienna. 1874. P. 59–66.
15. Waal S.A., Viljoen E.A., Calc L.C. Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite // Trans. Geol. Soc. South Africa. 1974. Vol. 77. P. 375.

ГОЛУБАЯ ШПИНЕЛЬ И КИНОСИТАЛИТ ИЗ КАЛЫЦИТ-ФЛОГОПИТОВЫХ ЖИЛ ШАМАНСКОГО МЫСА (СЛЮДЯНСКИЙ РАЙОН, ЮГО-ЗАПАДНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ)

Булах М.О., Япаскурт В.О.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Слюдянский район в Юго-Западном Прибайкалье представляет немалый интерес с минералогической точки зрения. Минеральные богатства этого края приобрели известность еще в XVII в., когда здесь, по берегам небольшой горной речки, получившей название Слюдянка, началась разработка обнаруженных казаками залежей светлого флогопита, пригодного для использования вместо стекла. В XIX веке в отрогах хребта Хамар-Дабан были открыты месторождения лазурита, по красоте не уступающего бадахшанскому. Исследованиями геологии и минералогии района занимались Э.Г. Лаксман, И.Д. Черский, В.А. Обручев, А.Е. Ферсман, С.С. Смирнов, Д.С. Коржинский, П.П. Пилипенко. Метаморфические и метасоматические породы Слюдянки подарили двенадцать новых минеральных видов – это, в частности, разнообразные минералы Сг и V, а также пять фельдшпатоидов: слюдянкаит, быстрит, сульфгидрилбыстрит, владимировановит и тункит. Старые флогопитовые рудники, мраморный карьер «Перевал», а также прочие многочисленные природные и техногенные обнажения пород уже много десятилетий служат источником ценного коллекционного материала.

Вместе с тем надо констатировать, что кристаллохимические особенности целого ряда слюдянских минералов охарактеризованы далеко не полно. Кроме того, в литературе весьма мало сколь-нибудь подробных минералогических описаний конкретных географических объектов, хотя такие сведения представляют интерес и с точки зрения музейного дела, и в учебно-просветительских целях – район активно посещается студентами-геологами сибирских университетов, учащимися детских геологических кружков и просто любителями камня.

В настоящей работе речь пойдет о шпинелевом проявлении Шаманский мыс (5 км к северу от города Слюдянка – рис. 1). Краткие сведения об этом объекте удалось найти лишь в работе Д.С. Коржинского [5]. Нашими исследованиями здесь была обнаружена редкая бариевая слюда киноситалит $\text{BaMg}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.

В геологическом отношении данная часть Слюдянского района относится к Хамардабанскому террейну, включающему глубокометаморфизованные породы трех серий: (I) слюдянской (култукская и перевальная свиты), (II) хангарульской (харагольская и безымянская свиты) и (III) хамардабанской (корниловская и шубутуйская свиты). Согласно современным

данным [13], формирование вулканогенно-осадочного протолита слюдянской серии происходило в рифее, хотя традиционно он считался архейским. Метаморфизм, Р-Т параметры которого достигали гранулитовой фации, предположительно, имел место на рубеже кембрия и ордовика (т.е. в каледонскую эпоху орогенеза) [1, 4]. Магматические породы, не претерпевшие существенных метаморфических преобразований, на данной территории представлены ордовикскими сиенитами Быстринского и Безымянского массивов, гранитами хамардабанского и слюдянского комплексов приблизительно того же возраста, а также неогеновыми базальтами. Широко развиты редкоземельные гранитные пегматиты [2, 8, 12, 13].

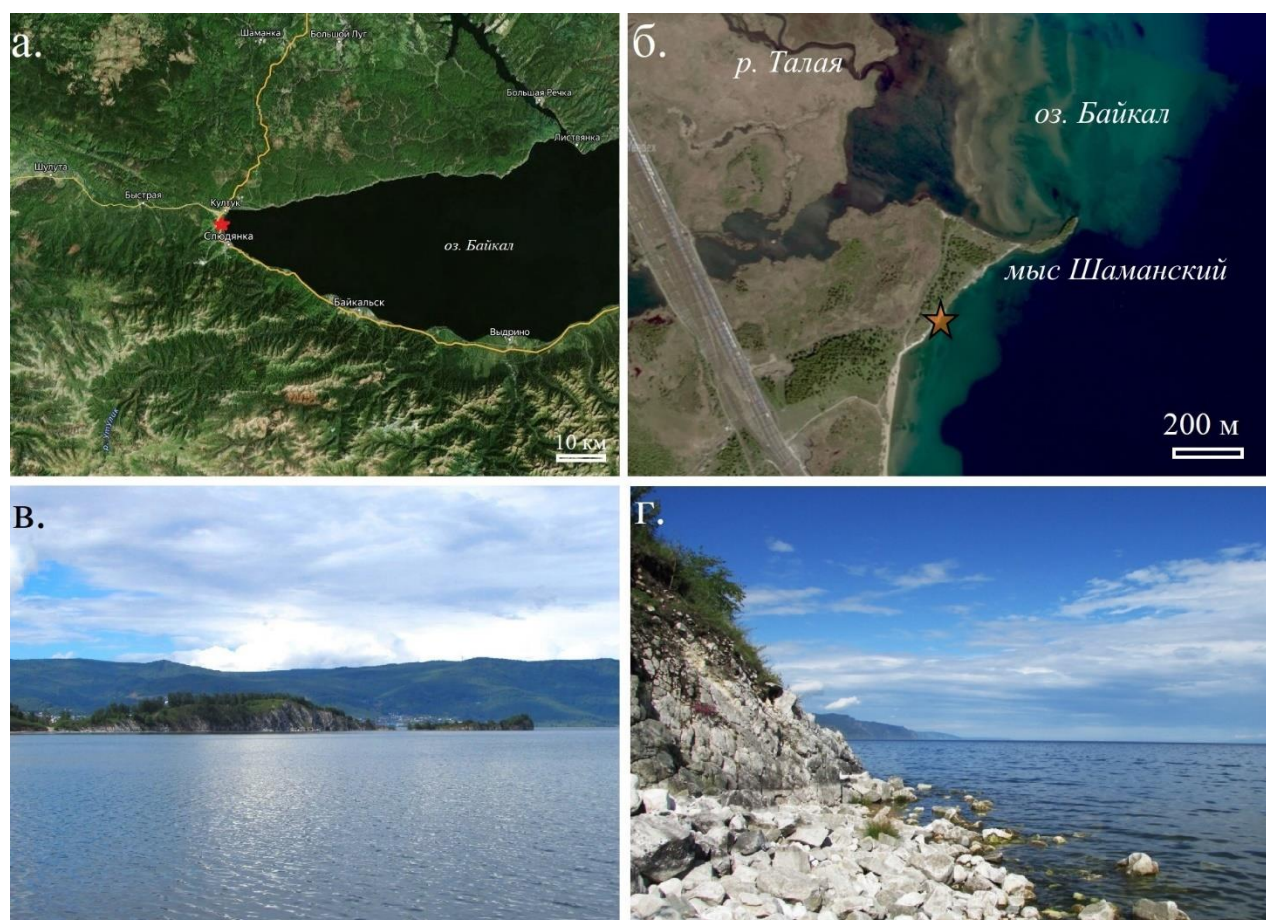


Рис. 1. (а) Географическое положение Шаманского мыса на карте Южного Прибайкалья; (б) спутниковый снимок района Шаманского мыса (звездой отмечена точка отбора образцов) (в) вид на Шаманский мыс со стороны ж/д станции Слюдянка-2; (г) старая мраморная ломка в юго-западной части мыса

Шаманский мыс, рельеф и геологическое строение которого впервые подробно описаны И.Д. Черским [11], сложен мраморами и амфибол-пироксеновыми кристаллическими сланцами култуковской свиты слюдянской серии. В юго-западной части мыса (рис. 1б, г) обнажаются белые

мраморы с маломощными (до 20 см) шпинеленосными жилами – биметасоматическими магнезиальными скарнами [5]. Крупные тела гранитоидов или гранитных пегматитов в районе мыса не выявлены; по-видимому, скарнообразование было связано с небольшими пегматоидными жилами, впоследствии полностью преобразованными в скаполитовые эндоскарны. В настоящее время Шаманский мыс имеет статус памятника природы регионального значения, поэтому отбор образцов непосредственно из обнажения невозможен. Зональность скарновых тел тем не менее удастся хорошо проследить по глыбам породы в развале на месте старой мраморной ломки (рис. 2).



Рис. 2. Зональность шпинеленосной жилы – биметасоматического магнезиального скарна

(1) Амфибол-скаполитовая зона. Скаполит и кальциевый амфибол наблюдаются в виде светло-серых или бесцветных тесно срастающихся зерен величиной 0.5–2 мм. Скаполит представлен мейонитом с эмпирической формулой (расчет на $\text{Si} + \text{Al} = 12$) $\text{Ca}_{3.08}\text{Na}_{0.91}[\text{Si}_{6.96}\text{Al}_{5.04}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.94}(\text{SO}_4)_{0.07}\text{Cl}_{0.03}$, амфибол – маложелезистым магнезиогорнблендитом, типичный состав которого (расчет на $T + C = 13$): $(\text{Na}_{0.28}\text{K}_{0.08})_{\Sigma 0.36}(\text{Ca}_{1.94}\text{Na}_{0.06})_{\Sigma 2.00}(\text{Mg}_{4.24}\text{Al}_{0.63}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Ti}_{0.02})_{\Sigma 5.00}[\text{Si}_{6.96}\text{Al}_{1.04}\text{O}_{22}](\text{OH})_{1.89}\text{F}_{0.11}$. На границе со следующей – флогопитовой зоной – местами наблюдается развитие *паргасита* $(\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.22})_{\Sigma 0.89}\text{Ca}_{2.00}(\text{Mg}_{3.77}\text{Al}_{1.08}\text{Fe}^{3+}_{0.08}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 5.00}[\text{Si}_{5.88}\text{Al}_{2.12}\text{O}_{22}](\text{OH})_{1.81}\text{F}_{0.19}$. В небольшом количестве встречается *флогопит*: он маложелезистый ($\text{fe} = \text{Fe}^{2+} : (\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 3\%$) и содержит менее 1.5 мас. % BaO. Акцессорная минерализация представлена мелкими (до 0.1 мм) зернами *циркона*.

(2) Шпинель-флогопитовая зона. По объему резко преобладает флогопит, образующий чешуйки светло-чайного цвета размером до 5 мм. Количество шпинели изменчиво, местами она отсутствует. Отмечаются выделения белого кальцита. *Шпинель* представлена серовато-голубыми прозрачными кристаллами величиной до 2 мм, которые иногда собраны в гнезда размером до 1 см (рис. 3). Состав ее достаточно постоянен и соответствует эмпирической формуле (в расчете на сумму катионов, равную 3) $(\text{Mg}_{0.96}\text{Fe}^{2+}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Al}_{1.97}\text{Fe}^{3+}_{0.03})_{\Sigma 2.00}\text{O}_4$. Железо, согласно расчету формул катионным методом, приблизительно поровну делится на двух- и трехвалентное, с чем, вероятно, и связана голубая окраска этого минерала. Отмечаются небольшие примеси марганца (до 0.1 мас. % MnO) и хрома (до 0.15 мас. % Cr_2O_3). *Флогопит* поздний по отношению к шпинели – он частично замещает ее зерна. Содержание бария в нем выше, чем в слюде из скаполитовой зоны – 3 – 5 мас. % BaO (0.09 – 0.14 а.ф. Ba); железистость 2 – 3 %, присутствуют титан в количестве 0.7 – 0.9 мас. % TiO_2 (0.04 – 0.05 а.ф. Ti) и фтор (1.2 – 1.3 мас. % = 0.27 – 0.29 а.ф. F).

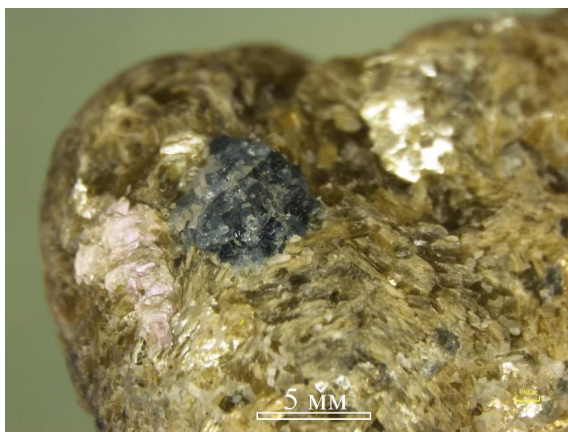


Рис. 3. Гнездо шпинели в агрегате флогопита

(3) Шпинель-форстеритовый кальцифир с флогопитом. Карбонатная матрица образована зернами *кальцита* величиной 0.2–1.0 мм с мелкими ламеллями доломита (результат распада высокотемпературного твердого раствора), а также редкими зернами реликтового *доломита*. Силикатная составляющая представлена *форстеритом* $(\text{Mg}_{1.97}\text{Fe}^{2+}_{0.05})_{\Sigma 2.02}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]$, образующим зерна до 2 мм величиной, которые частично замещаются желтым *лизардитом* $(\text{Mg}_{2.69}\text{Fe}^{2+}_{0.10}\text{Al}_{0.03})_{\Sigma 2.82}[\text{Si}_{2.08}\text{O}_5](\text{OH})_4$ (формула в расчете на 7 атомов O), и флогопитом в виде кремово-золотистых чешуек величиной не более 1 мм. Этот флогопит характеризуется приблизительно тем же уровнем концентрации Ba и других примесей, что и в предыдущей зоне. Количество *шпинели* не превышает 5 % объема породы. Присутствует *фторанатит* $\text{Ca}_{4.90}[\text{P}_{3.03}\text{Si}_{0.03}\text{O}_{12}]\text{F}_{0.77}\text{Cl}_{0.04}\text{OH}_{0.19}$ (формула в расчете на сумму зарядов, равную 24).

(4) Форстеритовый кальцифир с киноситалитом (рис. 4). Шпинели в этой зоне нет, а на слюдю приходится не более 2 об. % породы, и почти вся она представлена киноситалитом (изредка встречается обогащенный Ва флогопит). *Киноситалит* образует золотисто-коричневые пластинчатые кристаллы величиной до 2 мм (рис. 4б). Концентрация ВаО в нем варьирует от 15.3 до 24.5 мас. % (рис. 5). Эмпирическая формула киноситалита с наибольшим содержанием Ва такова (в расчете на $M + T = 7$): $(\text{Ba}_{0.80}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.07}\text{Ca}_{0.04})_{\Sigma 1.05}(\text{Mg}_{2.62}\text{Ti}_{0.22}\text{Al}_{0.13}\text{Fe}^{2+}_{0.03})_{\Sigma 3.00}[\text{Al}_{1.86}\text{Si}_{2.14}\text{O}_{10}]\text{OH}_{1.01}\text{O}_{0.61}\text{F}_{0.38}$. Вся эта слюдю маложелезистая, $fe = 1 - 2$ %. Местами киноситалит замещается высокомагнезиальным *клинохлором* с тонкими вростками *барита*. Барит отмечается также в виде мелких (до 0.05 мм) включений в карбонатной матрице (рис. 4г). Помимо него акцессорная минерализация представлена *рутилом* с небольшими примесями Fe, Zr и Nb, а также *бадделейтом*, содержащим около 2 мас. % HfO_2 .

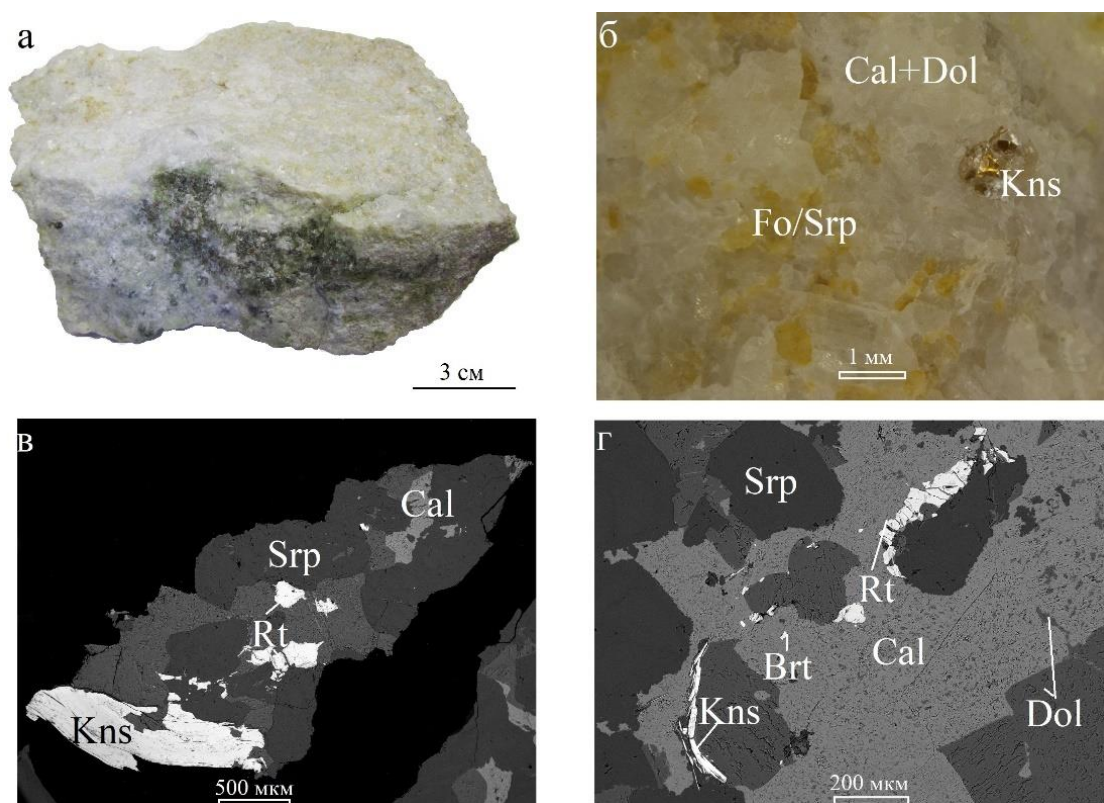


Рис. 4. (а) Образец форстеритового кальцифира с бариевой минерализацией; (б) чешуйка киноситалита среди серпентин-карбонатной матрицы; (в-г) киноситалит в ассоциации с рутилом и баритом среди серпентина, развитого по форстериту, кальцита и доломита. Kns – киноситалит, Cal – кальцит, Dol – доломит, Fo – форстерит, Srp – серпентин, Rt – рутил, Brt – барит. в-г – РЭМ-изображения в отраженных электронах

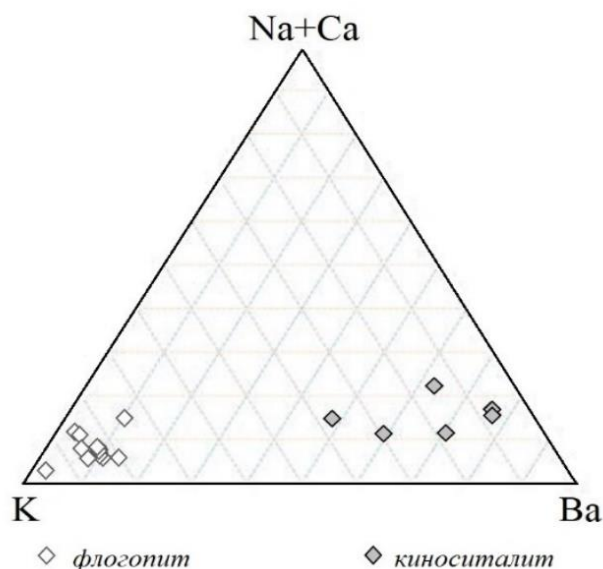


Рис. 5. Соотношения межслоевых катионов в слюдах серии флогопит-киноситалит из скарнов Шаманского мыса

Появление шпинели относится к наиболее высокотемпературной стадии скарнообразования, сопровождающейся привнесом глинозема в карбонатную породу, а развитие магнезиальных слюд начинается уже в ходе регрессивного процесса при участии флюидов повышенной щелочности и осуществляется во многом за счет ранней шпинели. Температура кристаллизации Ba-содержащего флогопита в шпинеленосных скарнах Шаманского мыса по биотит-апатитовому геотермометру [15] оценивается в 670–690°C, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [3].

Источник бария не совсем ясен. В скарнах Слюдянки до наших исследований уже были известны барит, гиалофан и флогопит с содержанием до 8.5 мас. % BaO [5, 7, 8]. По мнению В.И. Левицкого [6], повышенная концентрация Ba в породах слюдянской толщи обусловлена привнесом этого компонента из мантийного источника при т.н. региональном метасоматозе, сопряженном с высокоградным региональным метаморфизмом. Вместе с тем протолит слюдянской толщи имеет вулканогенно-осадочное происхождение, и возможно, что вулканическая активность сопровождалась гидротермальной деятельностью, породившей скопления барита, которые при контактово-метаморфических процессах и послужили источником Ba.

На территории России наша находка киноситалита является третьей: ранее эта слюда была описана только в мелилититах Чуктуконского массива в Красноярском крае [14] и в кимберлитах Хомпу-Майского кимберлитового поля в Якутии [9]. Из других бариевых хрупких слюд в России известен лишь хлордоминантный аналог феррокиноситалита, встреченный в

метаморфизованных плагиоперидотитах Йоко-Довыренского интрузива в Северном Прибайкалье [10].

Литература

1. Бараиш И.Г., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Котов А.Б., Ковач В.П., Яковлева С.З., Федосеенко А.М. Возрастные соотношения метаморфизма слюдянского гранулитового и хамардабанского метаморфических комплексов: результаты U-Pb геохронологических исследований // Геохимия. 2006. Т. 409. № 3. С. 381 – 385.
2. Васильев Е.П., Резницкий Л.З., Вишняков В.Н., Некрасова Е.А. Слюдянский кристаллический комплекс. Новосибирск: Наука. 196 с.
3. Жариков В.А. Условия образования скарнов по данным экспериментальных исследований. В кн.: Эндогенное рудообразование. М.: Наука, 1985. С. 101 – 113.
4. Котов А.Б., Сальникова Е.Б., Резницкий Л.З., Васильев Е.П., Козаков И.К., Яковлева С.З., Ковач В.П., Бережная Н.Г. О возрасте метаморфизма слюдянского кристаллического комплекса (Южное Прибайкалье): результаты U-Pb геохронологических исследований // Петрология. 1997. Т. 5. № 4. С. 380 – 393.
5. Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья // Труды Института геологических наук. 1947. Вып. 29. Петрографическая серия (10). 164 с.
6. Левицкий В.И. Геохимия метасоматоза и его роль в формировании континентальной коры. Автореферат дисс. ... докт. геол.-мин. наук. Иркутск, 2000. 56 с.
7. Левицкий В.И., Петрова З.И., Лаврентьев Ю.Г., Гормашева Г.С., Ярошенко С.К. Бариевые флогопиты из Слюдянского района (Южное Прибайкалье) // Записки ВМО. 1977. Ч. 106. Вып. 2. С. 232 – 235.
8. Минералогия Прибайкалья: путеводитель Байкальской экскурсии XI Съезда Международной минералогической ассоциации / под ред. Б.М. Шмакина. Иркутск, 1978. 222 с.
9. Опарин Н.А., Олейников О.Б. Минералы ряда флогопит-киноситалит основной массы кимберлитовых пород трубок Хомпу-Майского поля (Центральная Якутия) // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2021. Т. 26. № 4. С. 29 – 42.
10. Спиридонов Э.М. Минералы бария – барит и хлордоминантный феррокиношиталит $BaFe_3[Cl_2/Al_2Si_2O_{10}]$ в плагиоперидотитах Йоко-Довыренского интрузива (Северное Прибайкалье) – продукты эпигенетического низкоградного метаморфизма // Геохимия. 2019. Т. 64. № 11. С. 1196 – 1205.

11. *Черский И.Д.* Отчет о геологическом исследовании береговой полосы Байкала. Шаманская гряда // Записки Восточно-Сибирского отдела Императорского Русского географического общества. 1886. Т. 12. № 3.
12. *Шафеев А.А.* Докембрий Юго-Западного Прибайкалья и Хамар-Дабана. М.: Наука, 1970. 179 с.
13. *Школьник С.И., Станевич А.М., Резницкий Л.З., Савельева В.Б.* Новые данные о строении и временном диапазоне формирования Хамардабанского террейна: свидетельства U-Pb LA-ISP-MS датирования цирконов // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2016. Т. 54. № 1. С. 23 – 43.
14. *Doroshkevich A.G., Chebotarev D.A., Sharygin V.V., Prokopyev I.R., Nikolenko A.M.* Petrology of alkaline silicate rocks and carbonatites of the Chuktukon massif, Chadobets upland, Russia: Sources, evolution and relation to the Trassic Siberian LIP// Lithos. 2019. № 332–333. P. 245 – 260.
15. *Zhu C., Sverjensky D.A.* F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite // Geochem. Cosmochim. Acta. 1992. Vol. 56 (9). P. 3435 – 3467.

СИЛИКАТНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ РОССЫПЕЙ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ

Власов Е.А.¹, Мочалов А.Г.², Вигасина М.Ф.¹, Шевчук А.С.¹

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

²*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН*

Включения в минералах всегда привлекали внимание исследователей. Однако главными объектами были газово-жидкие и расплавные включения, которые рассматривались в качестве реликтов минералообразующей среды и служили определенными индикаторами процессов минералообразования. В минералах платиновой группы (МПГ) газово-жидкие включения пока обнаружены в единичных случаях. В этой связи важным, на наш взгляд, является изучение минералов-включений, которые несут генетически уникальную информацию об эволюции вещественного состава платинометалльного рудообразования в ультрамафитовых формациях [3].

Силикатные включения, в том числе в форме отрицательных кристаллов, ранее отмечались в россыпеобразующих минералах платины (РМП) россыпей Урала [13, 15], Британской Колумбии в Канаде [11, 19], а также связанных с офиолитами Корякского нагорья [3]. Существенно реже встречаются данные о находках включений в коренных РМП. Полиминеральные включения были установлены в изоферроплатине в хромититах дунитов Гальмознанского [18] и Матыскенского [17] комплексов Урало-Аляскинского типа в Корякии.

Платиновые россыпи, связанные с зональными щелочно-ультраосновными массивами. В пределах Дальнего Востока России наиболее крупные россыпи платиноидов связаны с зональными щелочно-ультраосновными массивами Кондер и Чад (Хабаровский край). Дуниты, являющиеся основным источником платиновых минералов россыпей, – наиболее ранние породы массивов. Под влиянием ультраосновных, основных, щелочных и гранитоидных интрузий кумулятивное дунитовое «ядро» подверглось синмагматической рекристаллизации, перекристаллизации и метасоматическому преобразованию [6]. Это выразилось, с одной стороны, в широком распространении различных фациальных разновидностей дунитов и метасоматитов, и, с другой стороны, в формировании пяти самостоятельных минералого-геохимических и генетических типов МПГ. Выделены: 1) платиновый тип магматогенный в мелкозернистых дунитах (Pt); 2) платиновый тип магматогенно-флюидно-метасоматический в крупнозернистых дунитах с «чёрным оливином» (чёрный цвет обусловлен микровключениями хромшпинелида, магнетита и клинопироксена; 3) магматогенно-флюидно-метасоматический осмисто-платиновый в шлахтах и линзовидных жилах клинопироксенитов в дунитах (Pt>Os); 4)

флюидно-метаморфогенный иридисто-платиновый ($Pt > Ir$) в светлых средне-, крупнозернистых дунитах и хромититах; 5) магматогенно-флюидно-метасоматический палладисто-платиновый $Pt > Pd$ в метасоматитах по дунитам [6]. Главными МПГ всех типов являются РМП – изоферроплатина (или криптоагрегаты изоферроплатины с тетраферроплатиной или с самородной платиной), а также самородная платина и тетраферроплатина. Массивы Кондёр и Чад несколько различаются: 1) геологическим строением – распространением ультраосновных, основных, щелочных и гранитоидных магматических и метасоматических комплексов, 2) запасами РМП; 3) распространением минералого-геохимических типов МПГ [6, 7, 10].

Минералы-включения в РМП массива Кондёр и уникального россыпного месторождения платиновых металлов рек Кондёр-Уоргалан. Доминирующим минералого-геохимическим типом МПГ является $Pt > Ir$, подчиненными $Pt > Os$, Pt и $Pt > Pd$ типы (хотя по своим запасам каждый из этих подчиненных типов соизмерим со всеми запасами россыпей массива Чад). Силикатные включения характерны для МПГ $Pt > Ir$, в меньшей степени $Pt > Os$ и $Pt > Pd$ типов минерализации. В МПГ магматогенного и магматогенно-флюидно-метасоматического Pt типах (самородная платина, самородный иридий, куперит, сперрилит), представленных микронными выделениями в оливине и клинопироксене дунитов, включения не встречаются.

В МПГ $Pt > Ir$ типа установлены идиоморфные и гипидиоморфные включения форстерита, диопсида (магнезиальность $Mg\# = Mg / (Mg + Fe_{общ})$ 0.80-0.93, TiO_2 до 0.5 мас.%, Na_2O ~ 0.5 мас.%), более редкие включения эденита и флогопита (табл.1). Форстерит представлен прозрачными хорошо ограненными включениями; по сравнению с форстеритом дунитов, минерал имеет повышенную магнезиальность.

Для МПГ $Pt > Pd$ типа типичен диопсид ($Mg\#$ 0.61-0.68, TiO_2 0.2-1.0 мас.%, Na_2O 3.6-4.9 мас.%), образующий гипидиоморфные включения как в изоферроплатине (совместно с включениями вишнепита или в сростании с минералами ряда ирарсит-холлингвортит), так и в каймах замещения изоферроплатины, сложенных куперитом, сперрилитом или тиошпинелидами; в последнем случае диопсид часто ассоциирует с рихтеритом. В МПГ $Pt > Pd$ типа встречаются включения клинохлора (нередко в ассоциации с ирарситом), флогопита, серпентина, гидрогранатов, а также ильменита и REE-содержащего перовскита (установлен в рубашках медистого золота вокруг зерен изоферроплатины). Флогопит и диопсид части включений имеют границы совместного роста с вмещающей изоферроплатиной.

Более редкими являются включения в форме отрицательных кристаллов (рис.1а). Размер таких включений в изоферроплатине составляет 15-70 мкм, их форма кубическая или призматическая. По минеральному составу включения могут быть разделены на

мономинеральные (сложены амфиболом, хлоритом или серпентином) и полиминеральные (преобладают). Состав полиминеральных включений изменчив, чаще всего в них присутствуют диопсид ($Mg\# 0.74-0.94$, TiO_2 до 0.4 мас.%, Na_2O 0.7-1.6 мас.%), флогопит, апатит, отмечаются амфиболы (феррикатофорит, магнезиоарфведсонит), КПШ, альбит, стеклоподобные криптоагрегаты силикатов, сульфиды Cu и Fe. В составе отрицательных кристаллов МПГ $Pt > Pd$ типа могут появиться нефелин, канкринит, натролит. Диопсид, амфиболы и, нередко, флогопит включений представлены хорошо сформированными кристаллами, тогда как полевые шпаты и стеклоподобные криптоагрегаты выполняют пространство между ними. Апатит, как правило, образует включения во флогопите или полевых шпатах. Кроме того, часть объема отрицательных кристаллов могут занимать пустоты.

Таблица 1. Минералы включений в РМП щелочно-ультраосновных массивов Кондер, Чад и связанных с ними россыпей.

Минерал	Массив						
	Кондер				Чад		
	И	Г	К	О.К.	И	Г	О.К.
Форстерит	+	+				+	
Диопсид	+	+++(*)		+++		+	+++
Амфиболы	+	++		++		+	+++
Флогопит	++	+(*)		+++			+++
Плагиоклазы				++			++
К-Na ПШ				++			++
Нефелин				+			+
Вишневит		+					
Канкринит				+			
Натролит				+			
Титанит							+
Гидрогранаты			+				
Клинохлор	+	+		+			
Серпентин			+	+			
Апатит	+	++		++			++
Хромшпинелиды	++	+			+++		
Перовскит		+					
Ильменит			+				
Стеклоподобные криптоагрегаты				+			++

И – идиоморфные, Г – гипидиоморфные, К – ксеноморфные, О.К. – включения в форме отрицательных кристаллов; +++ – распространенные, ++ – малораспространенные, + – редкие, * – установлены поверхности совместного роста с вмещающей изоферроплатиной.

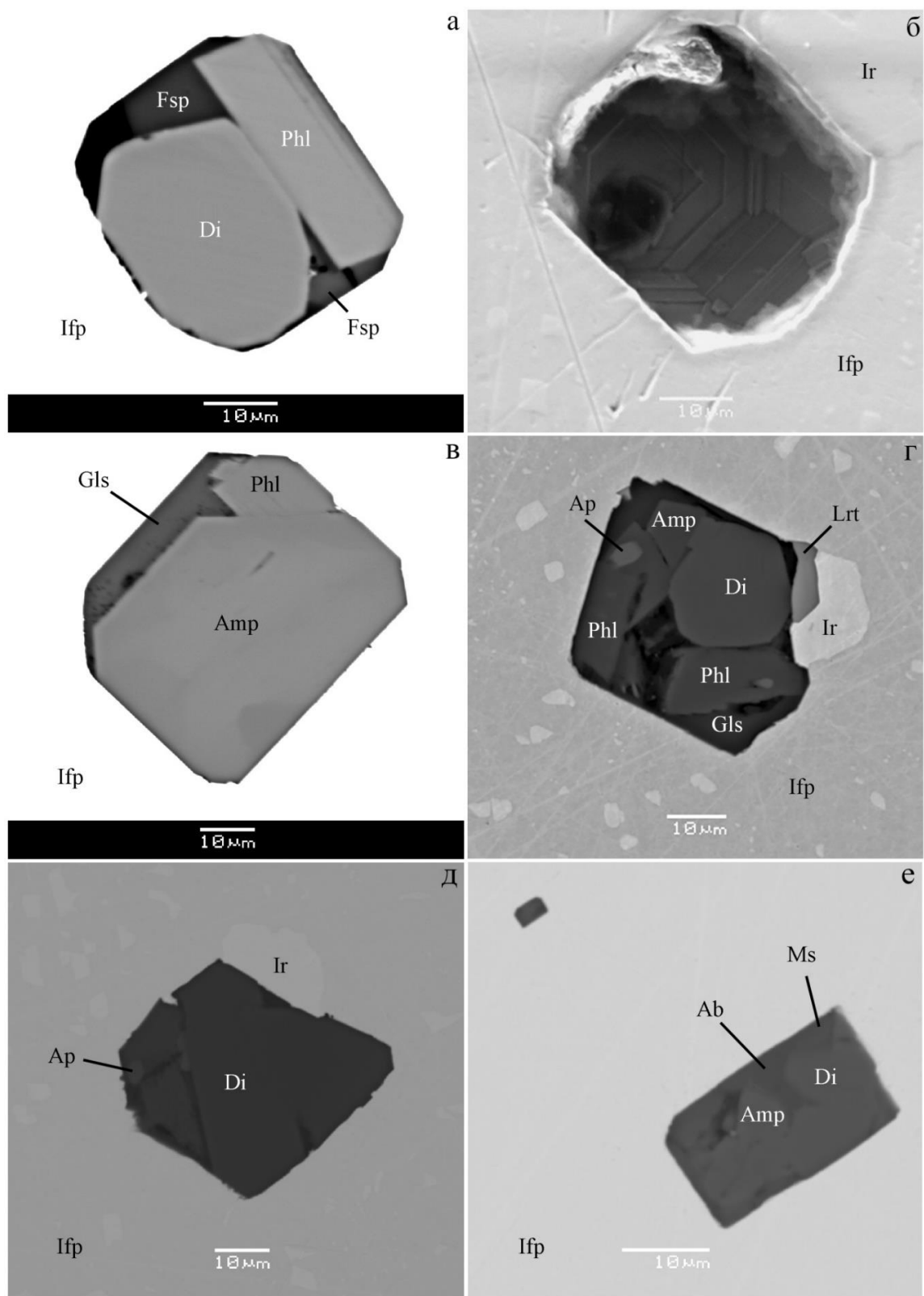


Рис.1. Силикатные включения в форме отрицательных кристаллов в изоферроплатине россыпей связанных с Кондерским (а), Чадским (б-г) и Гальмознанским (д-е) массивами. а, в-е – фото в отраженных электронах, б – фото во вторичных электронах. Amp – амфибол, Di – диопсид, Phl – флогопит, Ms – мусковит, Fsp – K-Na полевой шпат, Glc – стеклоподобные криптоагрегаты силикатов, Ap – апатит, Ifp – изоферроплатина, Ir – самородный иридий, Lrt – лаурит.

В РМП Кондерского массива также были установлены крайне необычные включения в форме отрицательных кристаллов, сложенные или Cu-Fe сульфидами или МПГ – сперрилитом, фазами с составом (Pt,Pd)-(Bi-Te), (Pd,Pt)-Sn-Sb, Pd-As (недиагностированы из-за малых размеров).

Минералы-включения в РМП массива Чад и среднего по запасам россыпного месторождения руч. Моховой. Главными минералого-геохимическими типами МПГ являются Pt>Ir и Pt>Os, подчиненным Pt и редким Pt>Pd типы. Характерной особенностью РМП, главным образом изоферроплатины, оказались многочисленные (установлены, приблизительно, в 15-20% изученных зерен) силикатные включения в форме хорошо сформированных отрицательных кристаллов (рис.1в,г). Размер включений 10-100 мкм. Наличие границ совместного роста между изоферроплатиной и силикатами включений (рис.1б) позволяет рассматривать их как сингенетичные друг другу.

Включения в изоферроплатине часто находятся в тесной ассоциации с самородными иридием или осмием; при этом крупные пластинки самородного осмия, будучи более ранними, облекаются силикатами включений, а зерна самородного иридия в сростках с плоскогранными силикатными включениями в форме отрицательных кристаллов приобретают подчиненные формы. Нередко в составе включений отмечаются лаурит и минералы ряда ирарсит-холлингвортит; лаурит кристаллизуется несколько ранее, минералы ряда ирарсит-холлингвортит на него нарастают. Границы между лауритом и поздними силикатами включений индукционные. Грани, обращенные в сторону вмещающей изоферроплатины хорошо сформированы, зональность лаурита указывает на рост минерала от силикатного включения в сторону вмещающей изоферроплатины. Подобные срастания силикатных включений с самородным осмием, лауритом и кашинитом были описаны в изоферроплатине хромититов Матыскенского массива [17].

Включения в форме отрицательных кристаллов имеют полиминеральный состав, причем минеральный состав в каждом зерне изоферроплатины несколько различный. Большая часть включений сложена диопсидом (Mg# 0.80-0.95, TiO₂ до 0.2, Na₂O 0.3-1.0 мас.%), амфиболами (эденит, реже магнезиогастингсит) и флогопитом; в некоторых включениях отмечаются альбит, К-Na полевой шпат, апатит и стеклоподобные криптоагрегаты силикатов (последние отличаются высоким содержанием кремнезема и низкой суммой анализа). Диопсид, амфиболы и, нередко, флогопит включений представлены хорошо сформированными кристаллами, тогда как полевые шпаты и стеклоподобные криптоагрегаты выполняют пространство между ними.

Апатит, как правило, образует включения во флогопите. В некоторых включениях часть объема занимают пустоты.

Более редкие включения образованы пироксеном, близким по составу омфациту или эгирин-авгиту, флогопитом, олигоклазом, титанитом, апатитом и нефелином. Диагностика последнего подтверждается методом КР-спектроскопии.

Платиновые россыпи, связанные с зональными габбро-пироксенит-дунитовыми массивами. В РМП россыпей, связанных с Гальмознанским массивом установлены редкие включения в форме отрицательных кристаллов. Включения сложены диопсидом, амфиболом (недиагностирован из-за малых размеров), более редкими альбитом, мусковитом и апатитом. Аналогичные включения описаны в хромититах дунитов Матыскенского массива [17]. Включения обычно состоят из диопсида и паргасита. По крайней мере, одна из этих фаз встречается в каждом включении и обычно является доминирующим минералом по размерам. Включения также содержат кислый плагиоклаз (An 0.01-0.15), КПШ, мусковит, флогопит, апатит и титанит. Диопсид и паргасит в пределах включений обычно огранены по сравнению с мусковитом и флогопитом, а плагиоклаз и КПШ развиваются в интерстиционном пространстве всех прочих минералов [17].

Включения в РМП позволяют судить об обстановках формирования платиновой минерализации. Наибольший интерес представляют включения в форме отрицательных кристаллов, формирующиеся совместно с изоферроплатиной и отражающие условия формирования РМП массивов. Минеральный состав данных включений принципиально отличается от любых ликвидусных ассоциаций обычных мафических магм. Развитие во включениях минералов, содержащих в своем составе щелочные металлы, Р, Ti и т.д, разнообразных водосодержащих фаз указывает на флюидно-метасоматический/флюидно-метаморфический характер РМП. Источником флюидов, ответственных за мобилизацию и переотложение платиноидов, могут являться поздние фазы внедрения расплавов. Особую роль в формировании МПГ Pt>Pd типа Кондерского массива сыграли жильные тела косьвитов, горнблендитов, щелочных пегматитов, щелочных сиенитов и субщелочных гранитов, с внедрением которых связано формирование аподунитовых метасоматитов. Так, широкое распространение в дунитах Кондера получили метасоматиты апатит-титаномagnetит-биотит-амфибол-клинопироксенового состава, к которым приурочена разнообразная Pt-Pd минерализация. Влияние щелочных флюидов на формирование РМП подтверждается обнаружением в них щелочных минералов как в виде мономинеральных включений (рихтерит,

пироксены обогащенные Na) так и в составе включений в форме отрицательных кристаллов (альбит, КПШ, магнезиоарфведсонит, феррикатофорит, флогопит, нефелин и др.).

Обращает на себя внимание повторяющийся набор главных минералов, слагающих включения в форме отрицательных кристаллов, с сохранением общего порядка их кристаллизации. При этом состав каждого конкретного включения автономный, несколько различный. Это позволяет предполагать, что на определенном этапе эволюции щелочно-ультраосновных массивов Кондер и Чад реализовывались близкие обстановки с локальными вариациями условий формирования РМП.

Важно отметить схожесть полиминеральных включений в форме отрицательных кристаллов, встреченных в РМП Кондера и Чада, с аналогичными включениями в РМП, связанных с зональными габбро-клинопироксенит-дунитовыми комплексами Урала-Аляскинского типа [наши данные, 17, 18]. Включения близки по морфологии, набору главных минералов и ассоциации минералов включений с МПГ. Данное наблюдение можно рассматривать как свидетельство идентичных условий формирования РМП в зональных габбро-клинопироксенит-дунитовых комплексах Урала-Аляскинского типа складчатых областей и щелочно-ультраосновных комплексов платформ.

Интересной особенностью полиминеральных включений в форме отрицательных кристаллов является присутствие в их составе сульфидов Cu-Fe и МПГ. Образование как минимум части рудных минералов в данном случае непосредственно связано с формированием включений. Это подтверждается, в частности, обнаружением в ряде включений в изоферроплатине Чадского массива границ совместного роста между лауридом и поздними силикатами. Как правило, во включениях рудные минералы или отсутствуют или находятся в незначительном количестве по отношению к силикатам. Но при этом в ряде зерен изоферроплатины Кондерского массива встречены включения в форме отрицательных кристаллов, сложенные нацело сульфидами Cu-Fe или минералами Pt и Pd. Характер рудных минералов во включениях и вариации их количества (вплоть до полного отсутствия силикатов), можно связать с разной степенью обогащения флюида/расплава платиноидами и режимом активности сульфидной серы в процессе образования вмещающих включения РМП.

Включения силикатных стекол в РМП россыпей Баимского россыпного золотоносного узла (Западная Чукотка) и руч. Прижимный (Корякия). Крайне необычной особенностью РМП данных россыпей являются включения силикатных стекол. Включения силикатного стекла имеют форму от сферической до формы отрицательных кристаллов (рис. 2). Часто в стекле присутствуют газовые пузырьки (рис. 2а,д). В ряде образцов РМП россыпей Баимского узла

включения стекла заключены в полную или частичную «рубашку» сульфидов ЭПГ [1]. Химические составы стекол РМП Баимского узла приведены в таблице 2. Содержание SiO_2 , Al_2O_3 и щелочных металлов ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) меняется в интервалах, соответственно: 40,3-58,7, 10,7-18,5 и 2,8-11,0 мас.%. Вариации MgO – 1,4-7,6 мас.%, $\text{FeO}_{\text{общ.}}$ – 4,7-18,11 мас.%. В составе стекла фиксируются повышенные содержания серы (SO_3 до 2,7 мас.%) и хлора (до 0,3 мас.%). Заниженная сумма анализов может свидетельствовать о присутствии в стеклах воды.

Полученные КР-спектры силикатных стекол Баимского узла имеет форму, характерную для вещества, находящегося в аморфном состоянии – все линии рассеяния уширены. Две линии рассеяния разной интенсивности с рамановским сдвигом около 360 и 525 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. Линия с максимумом около 700 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям тетраэдров. Линия рассеяния, соответствующая антисимметричным валентным колебаниям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, в спектре не проявлена, по-видимому, из-за слабой интенсивности. Различия в значениях рамановских сдвигов линий рассеяния, полученные в спектре по сравнению с данными [9] для идеальных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, может быть связано с их деформацией и присутствием различных примесных элементов в составе исследуемого вещества.

Таблица 2. Представительные составы стекол из включений в РМП россыпей Баимского узла (ан. 1-9) и руч. Прижимный (ан. 10-14) (мас.%).

№	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl	Сумма
1	2.45	2.28	7.9	3.27	11.02	0.13	16.87	0.57	51.26	0.33	1.45	0.31	98.04
2	1.99	3.35	11.41	6.63	6.24	0.11	14.21	0.84	49.65	0.64	1.13	0.19	96.38
3	1.75	1.02	8.76	7.45	20.77	-	10.74	0.62	40.33	-	2.70	-	94.46
4	1.68	2.93	8.46	7.39	16.10	0.18	11.30	0.80	44.89	0.51	1.58	0.18	96.51
5	1.67	2.94	8.55	7.50	15.87	0.21	11.43	0.79	45.6	0.50	1.78	0.18	97.41
6	2.55	0.82	9.37	6.99	18.11	0.10	12.48	0.69	43.55	0.17	1.73	0.13	96.69
7	1.41	1.49	12.65	7.55	14.84	0.14	11.87	0.74	43.10	-	0.76	0.16	94.70
8	4.36	3.18	5.10	1.79	3.44	0.13	17.83	0.46	58.74	0.59	0.41	0.34	96.36
9	5.18	5.82	3.85	1.36	5.77	0.15	18.49	0.37	54.14	0.21	-	0.70	96.05
10	1.81	0.45	13.65	9.56	11.99	0.16	11.35	0.58	46.69	-	0.27	0.17	96.67
11	2.25	0.53	12.55	7.44	12.25	0.11	14.28	0.7	46.99	0.2	0.24	0.16	97.71
12	2.16	0.54	12.28	7.64	13.58	0.16	13.33	0.63	46.05	0.11	0.37	0.16	97.02
13	2.22	0.67	12.29	7.42	12.26	0.18	14.27	0.68	47.01	-	0.2	0.19	97.38
14	2.38	0.67	10.85	5.9	12.04	0.15	16.49	0.82	47.71	0.14	-	0.18	97.33

Примечание: (-) – ниже предела обнаружения.

В части включений в стекле из РМП Баимского узла наблюдаются микронные индивиды Са-клинопироксена и магнетита (рис. 2в). В то же время в отдельных круглых включениях стекла наблюдается тонкая эмульсионная вкрапленность, реже включения удлинённых скелетных кристаллов недиагностированных силикатов (рис. 2г), образование которых могло происходить в результате частичной раскристаллизации стёкол.

Как было показано в работах [2, 14], РМП попадают в аллювиальные россыпи золота Баимского узла в основном из пород волжского яруса – промежуточного коллектора. Здесь коллектором РМП могут быть как конгломераты, так и разнообразные вулканиты (туфы основного и среднего состава, лавы и лавобрекчии базальтов, андезитов, трахиандезитов и трахитов) волжского яруса, подобно флюидно-эксплозивным брекчиям железо-марганцевого месторождения Поперечное (Малый Хинган). На данном объекте ксеногенные МПГ были захвачены высокоомобильными пересыщенными флюидами расплавами андезит-дацитового состава [8, 12]. Попадание РМП в вулканиты волжского яруса сопровождалось быстрым нагревом с последующим «мгновенным» остыванием, что в итоге могло привести к формированию включений силикатного стекла за счёт плавления первичных силикатных включений.

Вопрос образования включений силикатных стекол в РМП россыпи руч. Прижимный остается открытым. В качестве главного источника РМП рассматривается габбро-пироксенитовый массив Прижимный. Согласно работам [4, 5, 16], породы массива прорываются штоками пикрит-пикробазальтового состава и более поздними диоритами. Не исключено, что штоки пикрит-пикробазальтового состава также могут являться источником МПГ россыпи руч. Прижимный. Предположение о существовании двух коренных источников позволяет объяснить сосуществование в россыпи РМП как с полиминеральными полнокристаллическими силикатными включениями (источник – массив Прижимный), так и более редких РМП с включениями силикатного стекла (источник – штоки пикрит-пикробазальтового состава).

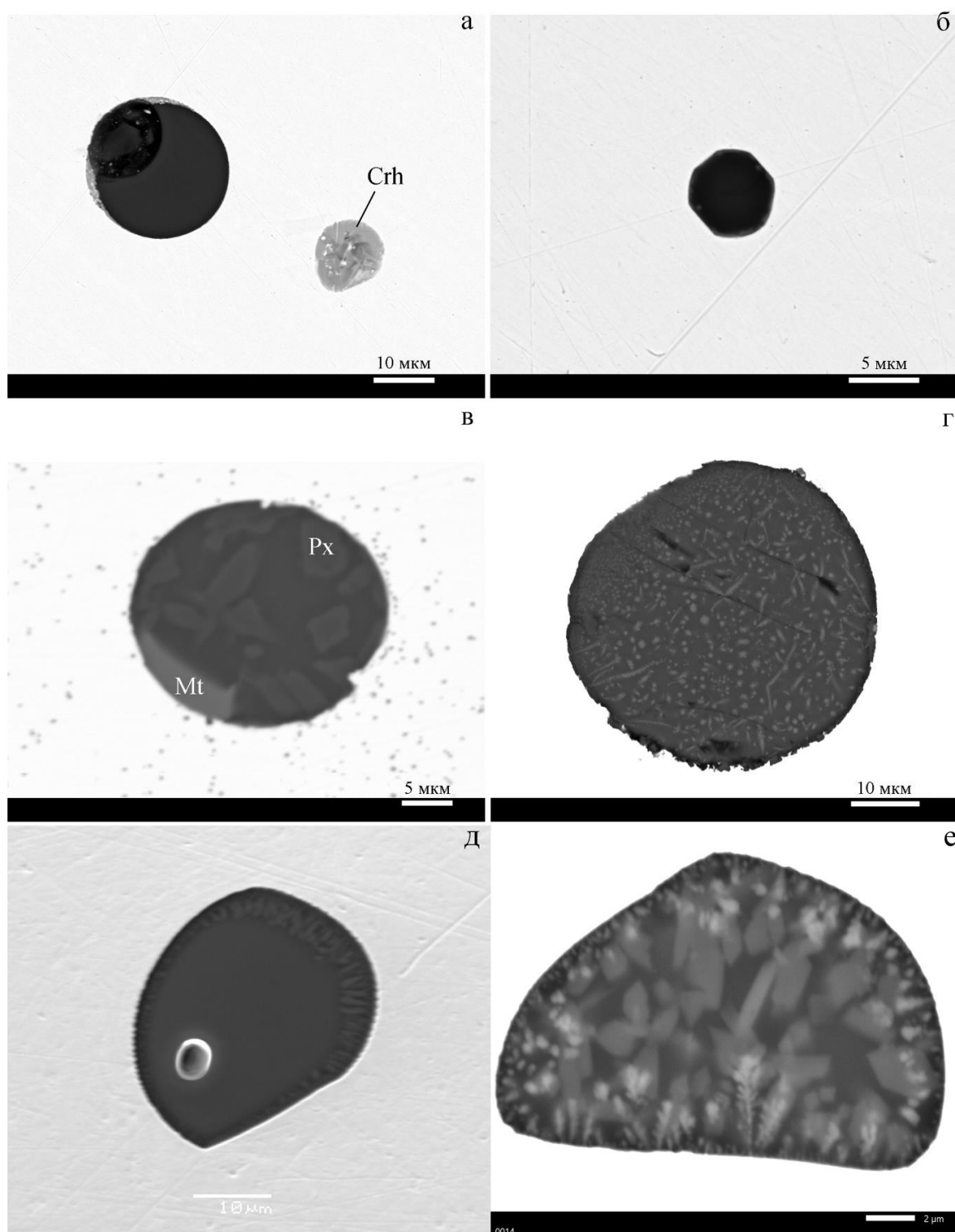


Рис. 2. Включения силикатных стекол в РМП россыпей Баимского узла (а-г) и руч. Прижимный (д-е). а – включения силикатного стекла и купрородсита; б – включение силикатного стекла в форме отрицательного кристалла; в – реликты Са-пироксена и магнетита в силикатном стекле; г – тонкие эмульсионные выделения недиагностированных силикатов в силикатном стекле; д – частично раскристаллизованное включение стекла в газовом пузырьком; е – частично раскристаллизованное включение стекла с недиагностированными силикатными и оксидными фазами. Фото в отраженных электронах. Crh – купрородсит, Px – пироксен, Mt – магнетит.

Литература

1. Власов Е.А., Мочалов А.Г., Вигасина М.Ф., Щербаков В.Д., Плечов П.Ю. Минералы платиновой группы Баимского россыпного золотоносного узла, Западная Чукотка — новые данные // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2023. № 6. С. 87–99.
2. Горностаев С.С. Геологические условия нахождения и состав минералов платиновых элементов в районе Алучинского поднятия (Западная Чукотка): Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Воронеж: ВГУ, 1994. 236 с.
3. Дмитренко Г.Г., Мочалов А.Г. О происхождении включений водосодержащих силикатов в платиноидных минералах и хромшпинелидах ультрамафитов // Докл. АН СССР. 1989, Т. 307, № 5. С. 1207-1211.
4. Кепежинскас П.К., Ефремова Л.Б., Сорокина Н.А. Редкоземельные элементы в раннеостроводужных плутонических комплексах Корякского нагорья // Геохимия. 1991. № 4. С. 548-556.
5. Корякско-Камчатский регион — новая платиноносная провинция России / [Е.Ю. Вильданова, В.П. Зайцев, Л.И. Кравченко и др.; Науч. ред. В.П. Зайцев и др.]; ЗАО "Корякгеолдобыча". СПб. : Изд-во С.-Петербур. картфабрики ВСЕГЕИ, 2002. 383 с.
6. Мочалов А.Г. Россыпи платиновых металлов / Россыпные месторождения России и других стран СНГ. М.: Научный мир, 1997. С. 127-165.
7. Мочалов А.Г. Замечательные минералы платины массива Кондёр (Хабаровский край) // М.: Минералогический Альманах. Ltd. Серия: Знаменитые минералогические объекты России. 2019. Т. 23. Вып. 3. 128 с.
8. Мочалов А.Г., Бердников Н.В., Галанкина О.Л. и др. Минералогия элементов платиновой группы в эксплозивных брекчиях месторождения Поперечное (Малый Хинган, Россия) // Тихоокеанская геология. 2023. Т. 42. № 2. С. 88-104.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.:Мир., 1991. 536 с.
10. Некрасов И. Я. и др. Петрология и платиноносность кольцевых щелочно-ультраосновных комплексов. Москва, Наука, 1994. 379 с.
11. Barkov A.Y., Fleet M.E., Nixon G.T., Levson V.M. Platinum-group minerals from five placer deposits in British Columbia, Canada // Can. Mineral. 2005. Vol. 43. P. 1687–1710.
12. Berdnikov N.V., Nevstruev V.G., Kepezhinskas P.K. et al. PGE mineralization in andesite explosive breccias associated with the Poperechny iron-manganese deposit (Lesser Khingan, Far East

- Russia): whole-rock geochemical, ^{190}Pt - ^4He isotopic, and mineralogical evidence // *Ore Geology Reviews*. 2020. Vol. 118. P. 103352.
13. *Cabri L.J., Genkin A.D.* Re-examination of Pt alloys from lode and placer deposits, Urals // *Can. Mineral*. 1991. 29. P. 419–425.
 14. *Gornostayev S.S., Dodatko A.D., Laajoki K.V.O., Mochalov A.G.* Origin of platinum-bearing placers in the Aluchin horst, Russian Far East // *Economic Geology*. 2000. Vol. 95. P. 549-558.
 15. *Johan Z.* Platinum group minerals from placers related to the Nizhni Tagil (Middle Urals, Russia) Uralien-Alaskan type ultramafic complex: ore-mineralogy and study of silicate inclusions in (Pt,Fe) alloys // *Mineralogy and Petrology*. 2006. Vol. 87. P. 1-30.
 16. *Kepezhinskas P.K., Taylor R.N., Tanaka H.* Geochemistry of plutonic spinels from the North Kamchatka arc: comparisons with spinels from other tectonic settings // *Miner. Magazine*. 1993. Vol. 57. P. 575–589.
 17. *Kutyrev A.V., Kamenetsky V.S., Sidorov E.G., Abersteiner A., Chubarov V.M.* Silicate inclusions in isoferroplatinum: Constraints on the origin of platinum mineralization in podiform chromitites // *Ore Geology Reviews*. 2020. Vol. 119. 103367
 18. *Nazimova Y.V., Zaytsev V.P., Petrov S.V.* The Galmoenan massif, Kamchatka, Russia: Geology, PGE mineralization, applied mineralogy and beneficiation // *The Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. P. 1433-1453.
 19. *Nixon, G.T., Cabri, L.J., Laflame, G.J.H.* Platinum-group-element mineralization in lode and placer deposits associated with the Tulameen Alaskan-type complex, British Columbia // *Can. Mineral*. 1990. Vol. 28. P. 503–535.

МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ КРИЧТОНИТА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ
КАЛЬЦИТ-ТИТАНИТОВЫХ ЖИЛ ДОЛИНЫ Р. КУКУРТ,
СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ ПАМИР, ТАДЖИКИСТАН

Гриценко Ю.Д.^{1,2}, У Жуйсян¹, Ряховская С.К.¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН

Минералы группы кричноита – сложные оксиды титана, иттрия, редкоземельных элементов, урана и др. Группа содержит двадцать минеральных видов (табл. 1). Общая формула минералов группы может быть представлена в виде: $^{XII}A^{VI}B^{VI}E_2^{VI}G_6Ti_{12}(\Phi)_{38}$, где

$^{XII}A = Sr, La, Ce, Na, Ca, Ba, K, Pb$

$^{VI}B = Y, U, HREE, Mn, Fe, Zr, Ca$

$^{IV}E_2 = Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Zn$

$^{VI}G_6 = Fe^{3+}, Cr, Nb, V, Mn$

$\Phi_{38} = O, (OH)$

Первые два минерала группы известны более 110 лет, тогда как другие были описаны совсем недавно [4]. Дессаунит $(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$ и мапиквиолит $(Sr,Pb)(U,Y)Fe_2(Ti,Fe^{3+},Cr^{3+})_{18}O_{38}$ были обнаружены в шахте Бука делла Вена, Апуанские Альпы, недалеко от города Стаццема, северная Тоскана, Италия. Он встречается в кальцитовых жилах, залегающих в доломите, и ассоциирует с кальцитом, рутилом, гематитом, сидеритом (дессаунит) и с алланитом-(Ce), анатазом, дестинезитом, гипсом, монацитом-(Ce), пиритом, рутилом (мапиквиолит). Образовались они в гидротермальных жилах во время альпийской складчатости [3]. Альмейдаит $Pb(Mn, Y)Zn_2(Ti,Fe^{3+})_{18}O_{36}(O,OH)_2$, из Ново-Оризонти, Бразилия, встречается в ассоциации с кварцем, рутилом, анатазом, гематитом, каолинитом, мусковитом, ксенотимом-(Y) и бастнезитом-(La). Ботуобинскит $SrFe^{2+}Mg_2(Cr^{3+}_6Ti^{4+}_{12})[O_{36}(OH)_2]$ и мирныйит $SrZr^{4+}Mg_2(Cr^{3+}_6Ti^{4+}_{12})O_{38}$ оба минерала, утвержденные комиссией IMA в 2018 г. образуют включения в ксенокристаллах пироба из кимберлитовой трубки Интернациональная, Саха, Якутия.

Кальцит-титанитовые жилы вскрыты в борту дороги на склоне горы в долине реки Кукурт. Расположено оно в 50 м от пегматита Амазонитовый и в 100 м от скаполитовых и рутил-кальцит-скаполитовых жил Черногорского месторождения. Исторически, данное проявление называли «Пегматит сфеновый», по аналогии с пегматитами Топазовый и Амазонитовый, выходящими на склоне этой горы (рис. 1). Способствовало этому и гигантокристаллическое строение жилы, в которой хорошо ограненные кристаллы титанита

достигают 12 см. Жила, без сомнения, имеет много общих черт с близрасположенными жилами щёлочных метасоматитов "кукуртского типа", но механизм их образования по-прежнему дискуссионен, а минеральный состав практически не изучен.

Таблица 1. Минералы группы кричтонита

название	состав
Almeidaite	$\text{PbZn}_2(\text{Mn}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{37}(\text{OH}, \text{O})$
Botuobinskite	$\text{SrFe}^{2+}\text{Mg}_2(\text{Cr}^{3+}_6\text{Ti}^{4+}_{12})[\text{O}_{36}(\text{OH})_2]$
Cleusonite	$(\text{Pb}, \text{Sr})(\text{U}^{4+}, \text{U}^{6+})(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{18}(\text{O}, \text{OH})_{38}$
Crichtonite	$\text{Sr}(\text{Mn}, \text{Y}, \text{U})\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_{18}(\text{O}, \text{OH})_{38}$
Davidite-(Ce)	$\text{Ce}(\text{Y}, \text{U})\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_{18}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{38}$
Davidite-(La)	$\text{La}(\text{Y}, \text{U})\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_{18}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{38}$
Davidite-(Y)	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Pb})(\text{Y}, \text{Fe}^{2+}, \square)(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Nb}, \text{Zr})_{18}\text{O}_{38}$
Dessauite-(Y)	$(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{Y}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{20}\text{O}_{38}$
Gramaccioliite-(Y)	$(\text{Pb}, \text{Sr})(\text{Y}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$
Haitaite-(La)	$\text{LaU}^{4+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ti}_{13}\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+})\text{O}_{38}$
Landauite	$\text{NaMnZn}_2(\text{Ti}, \text{Fe})_6\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$
Lindsleyite	$(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Zr}, \text{Ca})(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe})_{18}\text{O}_{38}$
Loveringite	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Fe})(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_{18}\text{O}_{38}$
Mapiquiroite	$(\text{Sr}, \text{Pb})(\text{U}, \text{Y})\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$
Mathiasite	$(\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{K})_2(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cr}, \text{Fe})_5\text{O}_{12}$
Mianningite	$(\square, \text{Pb}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{U}^{4+}, \text{Mn}, \text{U}^{6+})\text{Fe}^{3+}_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$
Mirnyite	$\text{SrZr}^{4+}\text{Mg}_2(\text{Cr}^{3+}_6\text{Ti}^{4+}_{12})\text{O}_{38}$
Paseroite	$\text{PbMn}^{2+}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{V}^{5+}, \text{Ti}, \square)_{18}\text{O}_{38}$
Saranovskite	$\text{SrCaFe}^{2+}_2(\text{Cr}_4\text{Ti}_2)\text{Ti}_{12}\text{O}_{38}$
Senaite	$\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Y}, \text{U})(\text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_{18}(\text{O}, \text{OH})_{38}$

Проявление «Сфеновое» расположено в восточной части складчатой зоны Памира в пределах Музкол-Рангкульского антиклинория. Вмещающие породы подверглись метасоматозу, протекавшему в два этапа: 1) амфиболизация с образованием актинолитовых пород; 2) альбитизация, включающая скаполитовую, альбитовую и хлорит-мусковитовую стадии [1]. Скаполитовую минерализацию вмещают линзы альбититов, они образовались путём метасоматического замещения нефелиновых сиенитов, входящих в состав кукуртского комплекса. Их вмещают амфиболиты, метасоматически заместившие меланократовые габброиды и частично изменённые гарцбургиты.



Рис. 1. Расположение минералогических объектов на правом борту реки Кукурт

Жила Сфеновая субгоризонтального залегания, контакты с вмещающими амфиболитами резкие, мощность 0.6–1.5м, видимая протяженность 12-15 м. Жила сложена в основном массивным кальцитом с крупными кристаллами сфена мелкими кристаллами флогопита. В некоторых участках встречены гнезда пирротина до 15 см. В центральной части жилы расположена зона крупнокристаллического кальцита с крупными (порой до 12 см) часто сдвойникованными хорошо ограниченными кристаллами титанита коричневатого-желтого цвета (рис. 2).



Рис. 2. Кальцит-титанитовая жила (желтого цвета) среди темно-серых и черных амфиболитов кукуртского комплекса. Правый борт долины реки Кукурт

Минералы группы кричтонита образуют короткопризматические или уплощенные сложно зональные кристаллы в тех участках кальцит-титанитовых жил, которые частично или полностью замещены агрегатом альбита, рутила и кварца (рис. 3). Кристаллы минералов группы кричтонита, часто замещающие ильменит, титаномагнетит ранних ассоциаций, и в карбонат-кварц-альбитовых прожилках, замещающих сфен (рис. 4). Они образуют зональные кристаллы (рис. 5), в которых широко проявлены серии твердых растворов давидит-(La) $\text{La}(\text{Y,U})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe})_{18}(\text{O,OH,F})_{38}$ – давидит-(Ce), $\text{Ce}(\text{Y,U})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe})_{18}(\text{O,OH,F})_{38}$; а также давидит-(Ce) – дессаунит $\text{Sr}(\text{Y,U})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe})_{18}(\text{O,OH,F})_{38}$ (рис. 7). Отдельные зоны высокоSr кристаллов минералов группы кричтонита в большой степени обогащены ураном, и отвечают по составу мапиквираиту $\text{Sr}(\text{U,Y})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$. Типичный состав давидита-Ce: $(\text{Ce}_{0.52}\text{La}_{0.24}\text{Sr}_{0.1}\text{Dy}_{0.09}\text{Nd}_{0.05}\text{Yb}_{0.05}\text{REE}_{0.07})_{1.12}(\text{Y}_{0.55}\text{U}_{0.07})_{0.62}(\text{Fe}_{1.53}\text{Mg}_{0.47})_2(\text{Ti}_{13.05}\text{Fe}_{4.91}\text{V}_{0.18}\text{Si}_{0.06})_{18.24}(\text{O,OH})_{38}$.



Рис. 3. Один кристалл титанита желтовато-коричневого цвета, второй кристалл титанита с треугольным сечением, полностью замещенный игольчатыми кристаллами рутила коричневого цвета, в крупнокристаллическом светло-желтом кальците

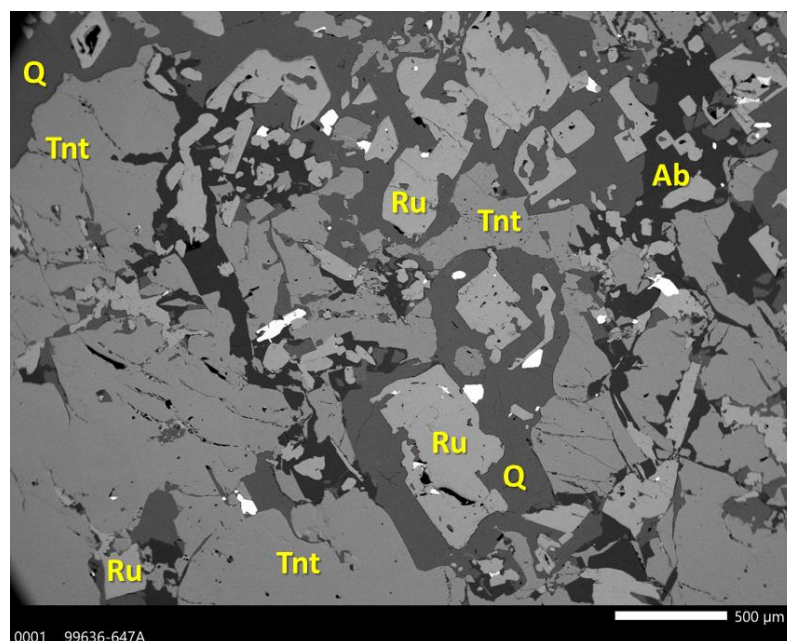


Рис. 4. Кристаллы минералов группы кrichtонита (белое) в участках замещения титанита (серое, Tnt) агрегатом рутила (светло-серое, Ru), кварца (темно-серое, Q) и альбита (черное, Ab). Фотография в отраженных электронах.

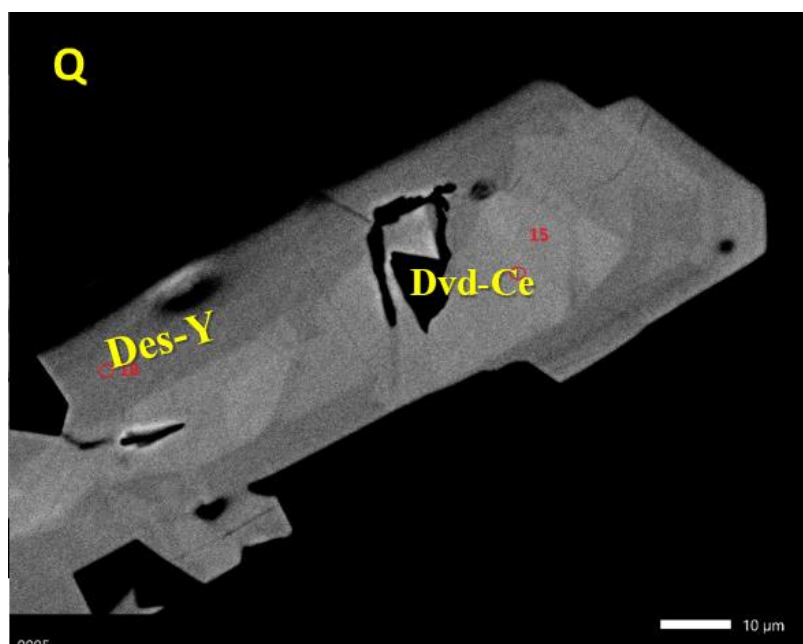


Рис. 5. Зональный кристалл, центральная часть которого сложена давидитом-Ce, краевые части сложены дессауитом-Y в кварце (черное, «Q»). Фотография в отраженных электронах.

Мапиквиrolит образует отдельные сложно зональные кристаллы неправильной формы, отдельные зоны и сектора роста (рис. 6) которых обогащены ураном, вплоть до преобладания его над иттрием, марганцем, железом и редкоземельными элементами в позиции *B*. Типичный состав изученного мапиквиrolита может быть выражен формулой

$(\text{Sr}_{0.65}\text{Ce}_{0.18}\text{La}_{0.14}\text{Dy}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{REE}_{0.07})_{0.44}(\text{U}_{0.38}\text{Y}_{0.37}\text{Mn}_{0.03})_{0.78}(\text{Mg}_{0.46}\text{Fe}^{2+}_{1.54})_2(\text{Ti}_{12.41}\text{Fe}^{3+}_{4.15}\text{V}_{1.41}\text{Si}_{0.06})_{18.03}\text{O}_{38}$.
 Типичный состав изученного дессауита-Y
 $(\text{Sr}_{0.56}\text{Ce}_{0.24}\text{La}_{0.18}\text{Dy}_{0.05})_1(\text{Y}_{0.35}\text{U}_{0.27}\text{Mn}_{0.05}\text{Ca}_{0.24}\text{REE}_{\Sigma=0.12})_{0.79}(\text{Fe}_{1.53}\text{Mg}_{0.47})_2(\text{Ti}_{12.79}\text{Fe}^{3+}_{3.8}\text{V}_{0.76}\text{Cr}_{0.45})_{17.80}\text{O}_{38}$.

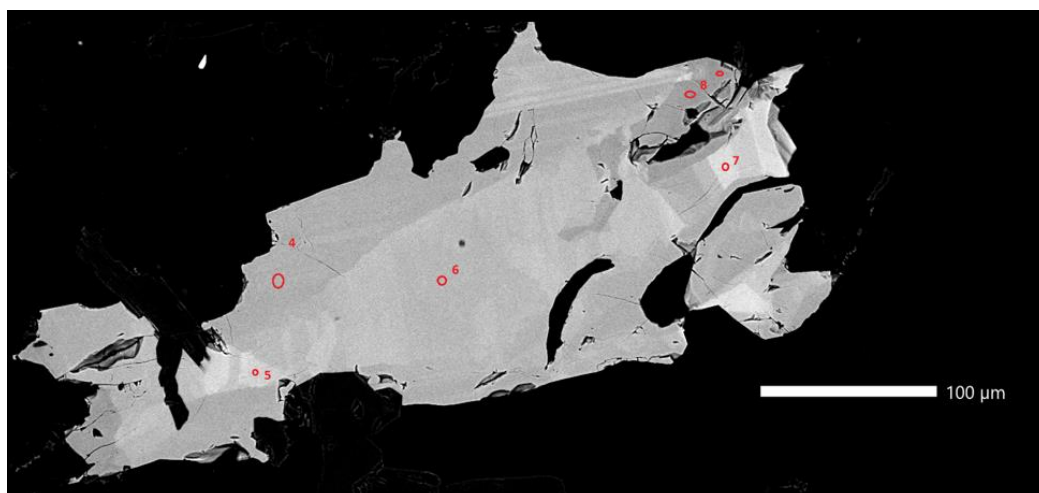


Рис. 6. Зональный кристалл, светлые участки сложены мапиквирином, темные участки – дессауитом-Y. Черное – кварц и альбит.
 Фотография в отраженных электронах.

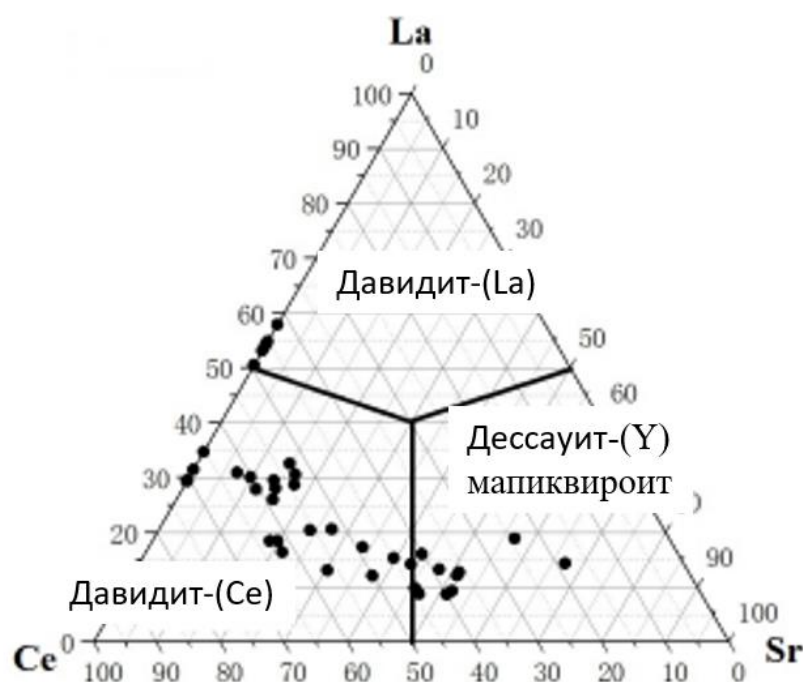


Рис. 7. Соотношение Ce-La-Sr в минералах группы кречитита кальцит-титанитовых жил, долина реки Кукурт, СВ Памир

Кальцит в отдельных участках кальцит-титанитовой жилы замещается минералами группы синхизита, наиболее распространен синхизит-(Nd), в меньшей степени синхизит-(Y) и синхизит-(Ce). Типичный состав синхизита-Ce: $(\text{Ca}_{1.02}(\text{Ce}_{0.28}\text{Nd}_{0.25}\text{La}_{0.06}\text{REE}_{\Sigma=0.38})_{0.98}(\text{CO}_3)_2\text{F}$; типичный состав синхизита-(Nd) $(\text{Ca}_{0.94}(\text{Nd}_{0.3}\text{Ce}_{0.29}\text{REE}_{\Sigma=0.47})_{1.06}(\text{CO}_3)_2(\text{F}_{0.74},\text{OH}_{0.26})_1$. Синхизит-(Y) состава $\text{Ca}_{0.95}(\text{Y}_{0.26}\text{Ce}_{0.21}\text{REE}_{\Sigma=0.58})_{1.05}(\text{CO}_3)_2(\text{F}_{0.75},\text{OH}_{0.25})_1$ установлен в виде мелких выделений и прожилков в рутиле и сфене и отдельных кристаллов в кальците.

Фтор-апатит ранних ассоциаций замещается монацитом-(Nd) (соотношение основных REE а.ф.: $\text{Nd}_{0.48}\text{Ce}_{0.22}\text{Sm}_{0.12}\text{Pr}_{0.07}\text{Gd}_{0.05}$), монацитом-(Ce), реже – ксенотимом.

Из редкоземельных силикатов были установлены алланит-(Ce) состава $\text{Ca}_{1.05}(\text{Ce}_{0.37}\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.07}\text{La}_{0.07}\text{Pr}_{0.07})_{0.92}\text{Al}_{1.75}\text{Fe}_{1.09}\text{Mg}_{0.25}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_{1.95}\text{O}_7)(\text{OH})$, реже встречается бериллосиликат группы гадолинита – хинганит-(Y) $(\text{Y}_{0.84}\text{Ca}_{0.36}\text{Gd}_{0.21}\text{Nd}_{0.14}\text{Sm}_{0.14}\text{Dy}_{0.13}\text{REE}_{\Sigma=0.18})_{1.98}\square\text{Be}_2\text{Si}_{2.02}\text{O}_8(\text{OH})_2$.

Источником титана для образования минералов группы кричтонита служили кристаллы титанита кальцит-титанитовых жил. Образование редкоземельной минерализации, накопление в первую очередь тяжелых редкоземельных элементов связано, вероятно, с наложенными процессами альбитизации, возможно, синхронными с образованием альбититов и скаполита Черногорского месторождения.

Литература

1. Литвиненко А.К., Мусеева С.Б., Одинаев Ш.А., Утенков В.А. Геология Черногорского месторождения ювелирного Скаполита на центральном Памире (Таджикистан) // Геол. рудн. мест. 2018. Т. 61(5). С. 1–15.
2. Дюфур М.С., Порицкий М.С., Котов Н.В. Метасоматиты Кукуртского месторождения ювелирного скаполита: Восточный Памир // Геол. и геоф. 1994. 3(5). №2. С. 91–94.
3. Biagioni, C., P. Orlandi, M. Pasero, F. Nestola, L. Bindi Mapiquiroite, $(\text{Sr,Pb})(\text{U,Y})\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe}^{3+},\text{Cr}^{3+})_{18}\text{O}_{38}$, a new member of the crichtonite group from the Apuan Alps, Tuscany, Italy // Eur. J. Mineral. 2014. V. 26. P. 427-437.
4. Butvina V., Spivak A., Setkova T., Safonov O. High Pressure Synthesis, Synchrotron Single-Crystal XRD and Raman Spectroscopy of Synthetic K–Ba Minerals of Magnetoplumbite, Crichtonite and Hollandite Group Indicator of Mantle Metasomatism // Minerals. 2023. Vol. 13. P. 292.

СТАВРОЛИТ АЛЬМАНДИН-МУСКОВИТОВЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ
ПАТОМСКОГО НАГОРЬЯ МАМСКО-ЧУЙСКОГО РЕГИОНА: ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ
ДАННЫЕ
И ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ГЕОТЕРМОМЕТРА

Огородова Л.П.¹, Гриценко Ю.Д.^{1,2}, Вигасина М.Ф.¹, Мельчакова Л.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

²*Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН*

Ставролит часто встречается в комплексах регионального метаморфизма среди глиноземистых метапелитов с низким содержанием кальция [6]. В зональных комплексах умеренного давления выделяется «ставролитовая зона», представленная парагенезисом ставролит + альмандин + биотит + мусковит + кварц + плагиоклаз. ставролит и его ассоциации могут служить хорошим показателем физико-химических условий минералообразования. Возможность применения известных закономерностей перераспределения изоморфных компонентов в сосуществующих парах биотит – гранат и гранат – ставролит в качестве минералогических геотермометров делает рассматриваемый парагенезис очень удобным для изучения Р-Т-условий образования ставролитовых комплексов [4].

Ставролит-гранатовый геотермометр, впервые предложенный Л.Л. Перчуком [2, 3], базируется на природных данных по зависимости распределения Fe и Mg между ставролитом и гранатом от температуры. Его вывод основан на использовании приближенных изотерм распределения магния между ставролитом и гранатом, которые получены на основании биотит-гранатового термометра. Представленные в диссертации В.В. Федькина [5] данные о составах равновесных природных ставролита, граната и биотита позволили уточнить этот геотермометр. Дальнейшее усовершенствование термометра связано с работами [7, 8]. В предложенном в [7] варианте ставролит-гранатового термометра были учтены неидеальный характер Fe-Mg взаимодействия в ставролите и влияние Zn на распределение железа и магния между ставролитом и гранатом. В работе [9] было экспериментально изучено равновесие между синтетическими аналогами ставролита и граната в интервалах давлений 5–25 кбар и температур 600–750°C на основе реакции $1/3 \text{ пироп} + 1/4 \text{ Fe-ставролит} \leftrightarrow 1/3 \text{ альмандин} + 1/4 \text{ Mg-ставролит}$. Полученное в результате экспериментов распределение Fe и Mg между ставролитом и гранатом незначительно зависит от давления и существенно зависит от температуры и может быть использовано как геотермометр для ставролита с мольной долей железа $X_{\text{Fe}} > 0.6$. Причем в некоторых случаях рассчитанные по предложенному автором термометру температуры оказались вполне реальными, в других – слишком высокими. По мнению автора [9], это

несоответствие может быть объяснено тем, что составы граната и ставролита, используемые в расчетах, могли не соответствовать равновесным, а также переменное количество Al в октаэдрической и тетраэдрической позициях ставролита может влиять на термодинамические параметры и, как следствие, также на расчетные температуры. Отсутствие надежных термодинамических констант для ставролита является тормозящим фактором для построения более точного ставролит-гранатового термометра.

Нами впервые определена энтальпия образования ставролита экспериментально методом высокотемпературной расплавной калориметрии растворения и рассчитана энергия Гиббса его образования из элементов.

Патомское нагорье Мамско-Чуйского района Иркутской области сложено двуслюдяными сланцами и гнейсами верхнепротерозойского возраста Витимской, Слюдянкинской и Согдиондонской свит и породами среднего протерозоя Медвежевской и Пурпольской свит [1]. Среди пород Медвежевской свиты встречаются участки, сложенные ставролит-кианит-гранат-мусковитовыми сланцами, содержащими кварцевые линзы и прожилки (рис. 1). Кристаллы ставролита, образующие срастания с крупными (до 10 см) кристаллами альмандина и кварцем (рис. 2), характеризуются однородным строением и отсутствием включений, они и были выбраны для проведения детальных исследований.



Рис. 1. Выходы пород Медвежевской свиты в борту р. Максимиха, правый приток р. Витим, Иркутская область.



*Рис. 2. Кварц-ставролит-альмандин-мусковитовые сланцы Медвежьевской свиты.
Патомское нагорье, Мамско-Чуйский район, Иркутская область.*

Изучение ставролита было проведено методами электронно-зондового анализа, порошковой рентгеновской дифрактометрии, ИК-, КР- и мёссбауэровской спектроскопии и микрокалориметрии Кальве. Термохимическое исследование проведено на микрокалориметре Тиана-Кальве Setaram (Франция). Энтальпия образования ставролита определена методом высокотемпературной калориметрии растворения при $T = 973$ К в расплаве состава $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ методом «сброса». Измеряемая в ходе экспериментов по растворению величина теплового эффекта ΔH включает приращение энтальпии при нагревании вещества от комнатной температуры до температуры 973 К $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$, энтальпии его окисления $\Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ К})$ и растворения $\Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})$ при этой температуре. Калибровку микрокалориметра осуществляли методом «сброса» эталонного вещества – платины в расплав в условиях экспериментов по растворению, при этом измерялось только приращение энтальпии $[(H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}))]$, необходимые справочные данные заимствовались из [10]. Среднее значение из 8 калориметрических определений величины $[H^0(973 \text{ К}) - H^0(298.15 \text{ К}) + \Delta_{\text{окисл}} H^0(973 \text{ К}) + \Delta_{\text{раств}} H^0(973 \text{ К})]$ для ставролита получилось равным $732.3 \pm 8.1 \text{ Дж/г} = 616.8 \pm 6.8 \text{ кДж/моль}$ ($M = 842.23 \text{ г/моль}$); погрешности определены с вероятностью 95 %.

По результатам электронно-зондового анализа состав изученного ставролита следующий (мас. %): 14.44 FeO, 1.92 MgO, 54.46 Al₂O₃, 27.51 SiO₂, 0.53 TiO₂, $\Sigma = 98.86$. Химическая формула, рассчитанная на сумму $2\text{Fe} + 9\text{Al} + 4\text{Si} = 15$ и 24 атома кислорода на формулу, имеет вид: $(\text{Fe}^{2+}_{1.69}\text{Mg}_{0.31})_{\Sigma 2.00}(\text{Al}_{8.86}\text{Mg}_{0.09}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma 9.00}(\text{Si}_{3.86}\text{Al}_{0.14})_{\Sigma 4.00}\text{O}_{22.82}(\text{OH})_{1.18}$.

Упрощенная кристаллохимическая формула изученного ставролита имеет вид $(\text{Fe}^{2+}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})(\text{Al}_{8.9}\text{Mg}_{0.1})(\text{Si}_{3.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}_{22.8}(\text{OH})_{1.2}$.

На основании результатов проведенного калориметрического исследования рассчитана энтальпия образования изученного ставролита (-11998 ± 11 кДж/моль). Было оценено значение его стандартной энтропии и рассчитана величина энергии Гиббса образования: 489.8 ± 2.1 Дж/(моль·К) и -11271 ± 11 кДж/моль, соответственно. Рассчитаны термодинамические константы для ставролита идеализированного состава $\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}_9\text{Si}_4\text{O}_{23}(\text{OH})$: $\Delta_f H^0(298.15 \text{ K}) = -11943 \pm 12$ кДж/моль, $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K}) = -11222 \pm 12$ кДж/моль. С учетом полученных данных на основании обменной реакции с ассоциирующим со ставролитом альмандином была рассчитана константа равновесия и определены температуры образования ставролит-альмандин-мусковитовых сланцев.

Полученное нами значение энергии Гиббса образования из элементов ставролита идеализированного состава (-11222 ± 12 кДж/моль) хорошо согласуется в пределах погрешности нашего эксперимента с величиной $\Delta_f G^0(298.15 \text{ K})$, оцененной в работе (Valero et al., 2012) (-11215.6 кДж/моль).

Полученные в настоящей работе новые термодинамические данные для ставролита могут быть рекомендованы для внесения в базу термодинамических констант минералов, необходимых для термодинамического моделирования процессов минералообразования и расчета полей стабильности как собственно ставролита, так и минеральных ассоциаций с его участием.

Литература

1. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1000 000 (третье поколение). Серия Алдано-Забайкальская. Лист О-49. ФГБУ «ВСЕГЕИ» ФГУНПП Иркутскгеофизика. 2010. Под редакцией Митрофанова Г.Л.
2. Перчук Л.Л. Ставролит–гранатовый термометр // Доклады Академии Наук СССР. 1969. Т. 186. № 6. С.1405–1407.
3. Перчук Л.Л. Равновесия породобразующих минералов. М.: Наука. 1970. 320 с.
4. Перчук А.Л., Сафонов О.Г., Сазонова Л.В., Тихомиров П.Л., Плечов П.Ю., Шур М.Ю. Основы петрологии магматических и метаморфических процессов. М.: КДУ, Университетская книга. 2015. 472 с.
5. Федькин В.В. Ставролит: состав, свойства, парагенезисы и условия образования // Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Черноголовка. 1971. 209 с.
6. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука. 1975. 272 с.

7. Федькин В.В., Аранович Л.Я. Новая термодинамическая модель ставролит-гранатового геотермометра // Доклады Академии Наук СССР. 1989. Т.308. № 6. Р. 1446–1450.
8. Fed'kin V.V., Yakovleva L.Yu. Staurolite-garnet exchange equilibrium: experiment, calculation, application // Experiment in Geosciences. 1993. Vol. 2. № 2. P. 1–11.
9. Koch-Müller M. Experimentally determined Fe-Mg exchange between synthetic staurolite and garnet in the system $\text{MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // Lithos. 1997. Vol. 41. P. 185–212.
10. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures // U S Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 456 p.

«ГОЛУБЫЕ КОРКИ» В ФУМАРОЛЕ АРСЕНАТНАЯ
(ВУЛКАН ТОЛБАЧИК, КАМЧАТКА):
НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ ЩЕЛОЧНО-МЕДНЫХ СУЛЬФАТОВ

Потехина Н.В., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Недавний расцвет минералогии безводородных сульфатов с щелочными металлами и халькофильными элементами – медью и цинком – связан с развитием работ на активных фумаролах окислительного типа, наиболее ярким представителем которых является фумарола Арсенатная на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (Толбачинский дол, Камчатка).

Самой сложной минералогией таких сульфатов характеризуются т.н. "голубые корки", отобранные нами из полостей с температурами 200–400°C. Расположение участков с «голубыми корками» в фумароле Арсенатной соответствует зоне безводородных Cu-содержащих сульфатов, в которой преобладают эвхлорин $\text{KNaCu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$, вульфит $\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, тенорит CuO , халькокианит CuSO_4 , федотовит $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$, долерофанит $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$, дравертит $\text{CuMg}(\text{SO}_4)_2$ [1]. «Голубые корки» – это ажурные агрегаты, кристаллические корочки, обрастающие базальт, примазки. Нередко эти агрегаты инкрустируют поры в базальтовом шлаке, образуя тонкие налёты. Минеральный состав «голубых корок» довольно разнообразен. В этих корках распространены недавно открытые минералы систем $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4$ и $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{CaSO}_4$: саранчинаит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ [2], метатенардит Na_2SO_4 [3], петровит $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_2(\text{SO}_4)_8$ [4], купродобровольскиит $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_3$ [5]. Наиболее обычен саранчинаит, по которому при понижении температуры развивается крёнкит $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис. 1а). Довольно часто встречаются срастания купродобровольскиита, саранчинаита, тенорита (рис. 1б). Необычно срастание двух различающихся по содержанию натрия и калия разновидностей купродобровольскиита (рис. 1в). К интересным образцам из «голубых корок» относятся также слоистые образования халькокианита с варьирующим содержанием цинка (рис. 1г). Помимо уже известных минералов, нами установлены здесь потенциально новые фазы – $(\text{K},\text{Na})_2\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{K},\text{Na})_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$, которые на сегодняшний момент известны только среди синтетических соединений [6-8].

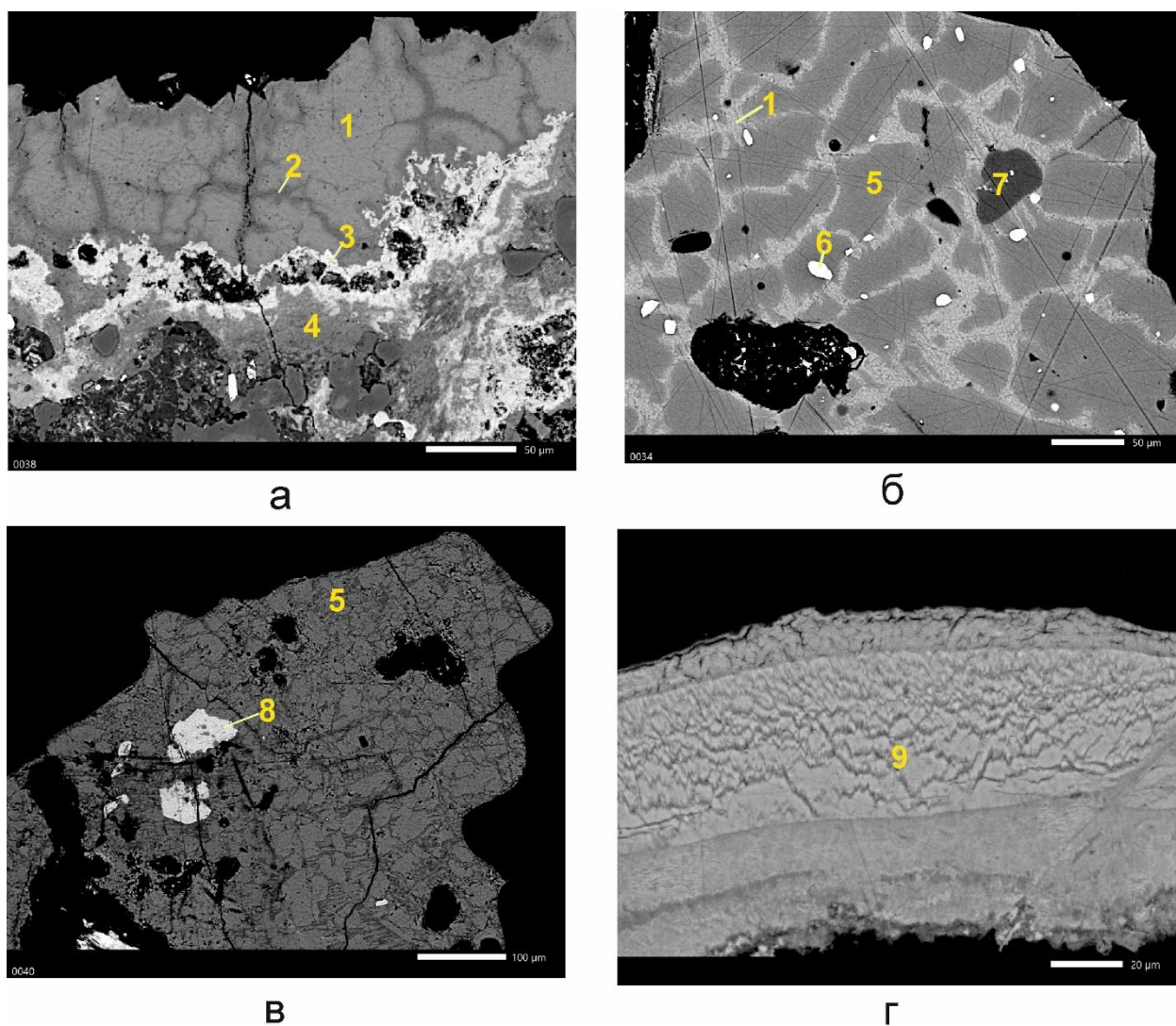


Рис. 1. Минеральные ассоциации «голубых корок»:

1 – саранчинаит, 2 – крёнкит, 3 – эвхлорин, 4 – ангидрит, 5 – купродобровольскиит, 6 – тенорит, 7 – лангбейнит, 8 – фаза $\text{KNaCu}(\text{SO}_4)_2$, 9 – халькокианит.

Изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии в режиме отражённых электронов.

Среди отличительных особенностей безводородных сульфатов с видообразующими Na, K и Cu можно выделить присутствие в их кристаллической структуре высококоординированных катионов меди. Так, в петровите, купродобровольскиите и саранчинаите Cu^{2+} центрирует семивершинники из атомов кислорода. Данная координация меди известна в синтетических соединениях, однако и там это явление встречается крайне редко [9].

«Голубые корки» интересны не только кристаллохимическим своеобразием минералов, но и их разнообразными преобразованиями. Они связаны как с процессами

гидратации/дегидратации при колебаниях температуры и режима влажности, так и с твердофазными реакциями при изменении температуры фумарольного газа. Наиболее показательной представляется обратимая трансформация крэнкит – саранчинаит, которая подробно исследована на природных и синтетических образцах [2, 10]. Для понимания твердофазных преобразований в ряду саранчинаит – петровит – купродобровольскиит важно отметить, что наиболее высокотемпературным минералом среди них является купродобровольскиит, который мы рассматриваем как исходную, «материнскую» фазу для этих соединений [5].

Литература

1. Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Zubkova N.V., Lykova I.S., Britvin S.N., Yapaskurt V.O., Agakhanov A.A., Shchipalkina N.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Fumarolic arsenates – a special type of arsenic mineralization // *Eur. J. Miner.* 2018. V. 30. P. 305-322.
2. Siidra O.I., Lukina E.A., Nazarchuk E.V., Depmeier W., Bubnova R.S., Agakhanov A.A., Avdontseva E.Y., Filatov S.K., Kovrugin V.M. Saranchinaite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, a new exhalative mineral from Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia, and a product of the reversible dehydration of kröhnkite, $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ // *Mineralogical Magazine*. 2018. V. 82. P. 257-274.
3. Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. and Giester, G. Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathénardite, a natural high-temperature modification of Na_2SO_4 // *The Canadian Mineralogist*. 2019. V. 57(6). P. 885-901.
4. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $\text{Na}_{10}\text{CaCu}_2(\text{SO}_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2020. V 84. P. 691-698.
5. Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Agakhanov A.A., Britvin S.N., Nazarova M.A. A new mineral cuprodobrovolskyite $\text{Na}_4\text{Cu}(\text{SO}_4)_3$ from the Tolbachik volcano (Kamchatka, Russia) and the relations in the family of natural anhydrous Na-Cu sulfates // *Mineralogical Magazine*. 2024. V. 88. P. 49. doi:10.1180/mgm.2023.85
6. Lander L., Rousse G., Batuk D., Colin C., Corte D.A.D., Tarascon J-M. Synthesis, structure and electrochemical properties of K-based sulfates $\text{K}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ with $M = \text{Fe}$ and Cu // *Inorganic Chemistry*. 2017. V. 56. P. 2013-2021.

7. Zhou H.A., Liu Zh., Ang S.S., Zhang J.-J. Synthesis, structure, and electrochemical performances of a novel three-dimensional framework $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2]$ // *Solid State Sciences*. 2020. V. 100. Paper 106104
8. Borisov A.S., Siidra O.I., Kovrugin V.M., Golovin A.A., Depmeier W. Nazarchuk E.V. and Holzheid A. Expanding the family of mineral-like anhydrous alkali copper sulfate framework structures: new phases, topological analysis and evaluation of ion migration potentialities // *Journal of Applied Crystallography*. 2021. V. 54. P. 237-250
9. Siidra O.I., Nekrasova D.O., Charkin D.O., Zaitsev A.N., Borisov A.S., Colmont M., Mentre O., Spiridonova D. Anhydrous alkali copper sulfates – a promising playground for new Cu^{2+} oxide complexes: new Rb-analogues of fumarolic minerals // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 831-845.
10. Kovrugin V.M., Nekrasova D.O., Siidra O.I., Mentre O., Masquelier C., Stefanovich S.Yu., Colmont M. Mineral-Inspired Crystal Growth and Physical Properties of $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ and Review of $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_x$ ($x = 0-6$) Compounds // *Crystal Growth and Design*. 2018. V. 19. P. 1233-1244.

ФОТОХРОМИЗМ В МИНЕРАЛАХ: ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИОПСИДА
БАЖЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СРЕДНИЙ УРАЛ)

Сандалов Ф.Д.¹, Рассомахин М.А.², Артемьев Д.А.², Вяткин С.В.³,

Стрельников М.В.³, Сандалова Е.В.³

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН*

²*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

Фотохромизм, согласно определению ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии), – это обратимое превращение молекулярной (или твёрдой) системы между двумя формами, А и В, имеющими разные спектры поглощения, индуцируемое в одном или обоих направлениях за счёт поглощения электромагнитного излучения. Изменение спектра, как правило, но не обязательно, сопровождается изменением видимого цвета и сопровождается различиями в других физических свойствах. Так, термодинамически стабильная форма А превращается под воздействием излучения в форму В. Обратная реакция может происходить термически (фотохромизм типа Т) или фотохимически (фотохромизм типа Р). Фотохромные вещества являются перспективными оптическими материалами, которые могут быть использованы при создании специальных фотохромных линз, «умных» покрытий и альтернативных источников хранения информации [3, 8].

Минералы с эффектом фотохромизма, который обычно проявляется при их облучении светом в ультрафиолетовой области, довольно редки. Наиболее часто фотохромные свойства проявляют силикаты, а именно фельдшпатоиды. Так, фотохромизм в минералах детально изучен для гакманита $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl}_2, \text{S})$ — известной серосодержащей разновидности фотохромного содалита, используемого в ювелирном деле [4, 5, 8, 9].

Фотохромный диопсид — крайне редкий и малоизученный коллекционный материал, обнаруженный на данный момент только в родингитах Баженовского хризотил-асбестового месторождения (Средний Урал, Россия). Геология и минералогия этого месторождения детально описана в монографии А.А. Антонова [1]. Дж. Хиршль [6] первым обратил внимание на фотохромную разновидность диопсида из этого месторождения, а позже Ф. Блюментритт и Э. Фрич [5] получили первые спектры отражения образцов такого диопсида, меняющего цвет с зеленовато-жёлтого на коричневатозеленый при облучении светом ультрафиолетовой лампы.

Так, в спектре вычитания авторы зафиксировали необъяснимую очень широкую полосу с пиком на 700 нм. К сожалению, другие аналитические данные авторами представлены не были.

В нашей работе исследована коллекция, состоящая из 6 образцов фотохромного диопсида (далее – ФД, рис. 1). Используются следующие методы: сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией; для образцов диопсида сняты ЭПР, ИК, КР-спектры, а также спектры поглощения в видимой области. Кристаллическая структура образцов, соответствующая диопсиду, подтверждена данными порошковой рентгеновской дифракции.



Рис. 1. Образцы фотохромного диопсида Баженовского месторождения, исследованные в данной работе.

Баженовский диопсид образует полупрозрачные уплощенные кристаллы размером до 5 мм или, чаще всего, эпитактические наросты толщиной 1 мм на массивном не фотохромном диопсиде (НФД). У кристаллов развиты грани (110), (100), (010), (001), (101), (331). ФД меняет цвет с зеленовато-желтого на светло-голубой после облучения УФ с длиной волны 365 нм или на темно-синий после воздействия УФ (265 нм). При прогреве в муфельной печи при $t = 300^{\circ}\text{C}$

в течение нескольких часов окраска облученного коротковолновым УФ диопсида возвращается в исходное состояние, после облучения длинноволновым УФ окраска восстанавливается в течение 10-15 минут.

Диопсид характеризуется постоянными примесями Fe и Mn. Спорадически отмечена примесь Al в ФД. Содержание Fe и Mn в диопсиде (макс. мас. %): фотохромный – 3.0 MnO и 4.0 FeO, без эффекта – 1.7 MnO и 11.0 FeO. Наблюдается зональное распределение Mn и Fe в диопсиде: ядра кристаллов обогащены Mn и Fe, тогда как края относительно обеднены этими элементами. ФД обогащен Mn, а среднее соотношение в образцах с сильным эффектом Fe/Mn = 2.3, что существенно ниже Fe/Mn = 9.6 для НФД. Среди микропримесей в фотохромном диопсиде установлены Na (0–482 ppm), P (~150 ppm), Co (~30 ppm), Ni (9-30 ppm), Zn (30–150 ppm), Ti (0–25 ppm), As (~3 ppm), and Sr (3–14 ppm), Sn (~1 ppm). Стоит отдельно отметить, что содержание типичных ионов-хромофоров – V, Cr и Σ REE – менее 1 ppm каждого из элементов. Эмпирическая формула фотохромного диопсида следующая: $\text{Ca}_{1.01}(\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}^{2+}_{0.09}\text{Mn}^{2+}_{0.08})\text{Si}_2\text{O}_6$.

Статистический анализ химических данных (FeO, MnO и FeO/MnO), проведенный в программной среде R, показал, что ФД и НФД статистически значимо отличаются по содержанию FeO и MnO. Методика включала попарное сравнение независимых выборок ФД и НФД по U-критерию Манна-Уитни. Этот тест проверяет гипотезу о принадлежности выборок значений к одной генеральной совокупности.

Мы предполагаем, что фотохромный эффект в диопсиде связан с переходом незначительной части Mn^{2+} в неустойчивый Mn^{3+} при облучении УФ, что приводит к появлению голубой или синей окраски. Со временем или при обжиге Mn^{3+} теряет электрон и возвращается в исходное состояние Mn^{2+} , а диопсид восстанавливает первоначальную зеленовато-желтую окраску. Трехвалентный марганец вполне способен быть сильным центром окраски [2], а голубой цвет диопсида-виолана в некоторых случаях [7] обусловлен примесью Mn^{3+} , который входит в структуру минерала по гетеровалентной схеме с участием одновалентного натрия: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Mn}^{3+}$. Кроме того, полосы поглощения в спектре ФД в диапазоне 420–480 нм могут быть соотнесены с Mn^{3+} , по аналогии со спектрами фтороцирконатных стекол, легированных марганцем [2].

Роль железа в фотохромном эффекте баженовского диопсида, как и взаимосвязь этого элемента с Mn, требует дальнейшего изучения. Предположительно, фотохромный эффект проявляется только при низком соотношении Fe/Mn и отсутствии других хромофоров (Cr, V и PЗЭ) в составе минерала.

Литература

1. Антонов А.А. Минералогия родингитов Баженовского гипербазитового массива. Спб: Наука, 2003. 128 с.
2. Батыгов С. Х., Бреховских М. Н., Мусеева Л. В., Махов В. Н., Кирикова Н. Ю., Шукшин В. Е., Федоров В. А. Оптические свойства активированных марганцем фторцирконатных стекол // Неорганические материалы, 2019. Т. 55(11). С. 1254-1258.
3. Громов С. П. Фотохромизм молекулярных и супрамолекулярных систем: Учеб. пособие.— М.: МФТИ, 2002. 88 с.
4. Радомская Т. А., Канева Е. В., Шендрик Р. Ю., Суворов, Л. Ф., Владыкин Н. В. Серосодержащий содалит–гакманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизм и люминесценция // Записки Российского минералогического общества, 2020. Т.149(2). С. 42-54.
5. Blumentritt F., Fritsch E. Photochromism and Photochromic Gems: A Review and Some New Data (Part 1) // Journal of Gemmology. 2021. Vol. 37(8). P. 21. 10.15506/JoG.2021.37.8.780
6. Hyršl J. Diopside von Bazenovskoe. Mineralen-Welt, 2016. Vol. 3. P. 61.
7. Mottana A., Rossi G., Kracher A., Kurat G. Violan revisited: Mn-bearing omphacite and diopside // Mineralogy and Petrology, 1979. Vol. 26(3). P. 187-201.
8. Williams E. R., Simmonds A., Armstrong J. A., Weller M. T. Compositional and structural control of tenebrescence // Journal of Materials Chemistry. 2010. Vol. 20(48). P.10883-10887.
9. Zahoransky T., Friis H., Marks M. A. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study // Physics and Chemistry of Minerals, 2016. Vol. 43. P. 459-480.